



HAL
open science

Oxydes thermoélectriques à structures complexes

Sébastien Préaud

► **To cite this version:**

Sébastien Préaud. Oxydes thermoélectriques à structures complexes. Chimie inorganique. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASS101 . tel-02975931

HAL Id: tel-02975931

<https://theses.hal.science/tel-02975931>

Submitted on 23 Oct 2020

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.

Oxydes thermoélectriques à structures complexes

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : Sciences chimiques : Molécules, Matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de chimie moléculaire et
des matériaux d'Orsay, 91405, Orsay, France.

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse présentée et soutenue en visioconférence totale,
le 5 juin 2020, par

Sébastien PRÉAUD

Composition du Jury

Anne BLEUZEN

Professeur, Université Paris-Saclay
(ICMMO)

Présidente

Fabien GIOVANELLI

Maître de conférences (HDR), Univ
Tours (GREMAN)

Rapporteur & Examineur

Emmanuel GUILMEAU

Directeur de recherche (CRISMAT)

Rapporteur & Examineur

Céline BARRETEAU

Chargée de recherche, CNRS Thiais

Examinatrice

Frédérico GARRIDO

Professeur, Université Paris-Saclay
(IN2P3)

Examineur

David BERARDAN

Maître de conférences, Université Paris-
Saclay (ICMMO)

Directeur de thèse

Remerciements

Au cours de ces travaux, j'ai eu la chance de collaborer et de rencontrer de nombreuses personnes qui ont joué un très grand rôle dans ma vie et dans mon travail.

Je voudrais donc profiter de ces quelques pages pour les remercier.

Dans un premier temps, mes remerciements vont bien évidemment à mon Directeur de Thèse **David Berardan**. Je ne pense pas que j'aurais pu trouver un meilleur Directeur de Thèse et on peut vraiment dire que j'ai beaucoup de chance dans la vie. Il m'a donné l'opportunité de travailler sur cette thèse tout en me permettant de garder une philosophie de vie qui m'est propre. Pour cela, un soutien et un travail colossal ont été nécessaires et je ne pourrais jamais le remercier assez. Au-delà du cadre de la Thèse, c'est également quelqu'un qui m'a beaucoup appris sur la science, la vie et le travail en général et j'ai vraiment été très heureux d'évoluer sous sa direction tout en gardant aussi de nombreux moments amusants.

Je remercie également les personnes qui ont contribué à ces travaux par diverses analyses. **Jérémy Forté** pour les analyses en diffraction de rayons X, le Dr **Oleg Lebedev** pour les analyses en HRTEM, **François Brisset** pour les analyses en EDS, EBSD, et en HRTEM, et **Diana Drago** pour les analyses XPS.

Ensuite, j'aimerais remercier tous les membres de mon équipe, le **SP2M**, car c'est dans une ambiance familiale que j'ai pu réaliser ma thèse. Si certains ont un travail plutôt solitaire pendant leur thèse, cela n'a pas du tout été mon cas, de nombreuses personnes étant présentes pour partager, exprimer et rigoler. Je pense notamment à **Céline Byl** qui m'a beaucoup aidé pour mes expériences et avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments que ce soit au SPS ou au Laboratoire et qui m'a permis de me sentir chez moi au travail. Merci également à **Romuald, Tassadit, Nghi, Émilie, Jérôme, Corinne, Clotilde, Claudia, Raphaël, Patrick, Christophe** pour leur bonne humeur au quotidien et pour avoir contribué à un environnement de travail chaleureux. Je remercie aussi toute l'équipe de métallurgie avec qui j'ai mangé beaucoup de gâteaux : **François, Thierry, Anne-Laure** et **Denis**.

De nombreux membres du SP2M et de l'ICMMO sont également devenus mes amis et je suis très heureux d'avoir pu rencontrer autant de personnes formidables. J'ai pris un peu de temps ici pour les remercier :

- **Marion** : malgré tes goûts assez approximatifs dans de nombreux domaines, j'ai bien rigolé à t'embêter et on a pu faire l'animation tous les midis sans que tu ne me tapes jamais, merci beaucoup !

- **Fazati** : même si tu es vieille, tu sais que la sagesse s'accroît en vieillissant, donc ce n'est pas si grave ! Merci beaucoup pour les discussions et ta bonne humeur permanente.

- **Justine et Caroline** : le duo de choc des nouvelles métallurgistes, pour la bonne ambiance de la pause déjeuner et du polissage...On en a fait des discussions...

- **Dalila** : Le Shérif de l'équipe toujours prête à me remettre au travail !

- **Elodie** : je pense qu'aucune précision n'est nécessaire ! Pour tous les supers moments passés ensemble et pour ton soutien, un énorme merci.

- **Paul** : on a traversé la thèse au même moment, et je pense qu'on s'en est bien sorti finalement ; pour les pauses d'après-déjeuner où on te dérangeait dans ton travail.

- **Maxime, Antoine, Kevin et Julien** : l'ambiance du bureau de la métallurgie n'était plus la même quand vous êtes partis. J'ai hâte de vous revoir un week-end !

- **Jocelyn** : merci pour tout ce que tu as fait et tout ce que tu m'as appris ! On aura bien rigolé dans et hors de la salle de polissage. Et c'est loin d'être fini...

- **Yoann** : membre du 314, surnommé le « *puits de savoir* », merci pour ta tolérance sans faille et ta générosité !

- **Donald** : dommage que tu ne sois pas arrivé avant car c'était vraiment un plaisir de t'avoir dans le bureau ! N'oublie jamais la permaculture de yogi tea.

- **Nicolas** : le frère, le professionnel, je te l'ai déjà dit mais tu es vraiment une personne géniale, merci pour toute l'aide que tu as pu m'apporter et pour tout le fun !

- Et à tous les membres des autres équipes de **l'ICMMO** qui savent que je pense à eux et qui se reconnaîtront !

Je souhaiterais également remercier ma Comité de Suivi, **Céline Barreteau**, avec qui cela a été un plaisir de sympathiser lors de ces réunions et pendant les conférences.

Je pense aussi beaucoup à mes rapporteurs de Thèse, **Emmanuel Guilmeau** et **Fabien Giovanelli** pour leur gentillesse, leur compréhension et les conseils qu'ils ont sus m'apporter.

Enfin, un des points les plus importants pour moi est de remercier mes parents qui m'ont permis à tout moment de ma vie de faire mes propres choix et qui m'ont toujours soutenu. Je souhaiterai ici remercier particulièrement ma maman qui m'a toujours poussé à faire mieux et dont je suis très fier.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : LA THERMOÉLECTRICITÉ, GÉNÉRALITÉS ET MATÉRIAUX.....	5
I-1) LA THERMOELECTRICITE.....	5
I-1-A) INTRODUCTION ET HISTORIQUE.....	5
I-1-B) DESCRIPTION DES EFFETS THERMOELECTRIQUES	6
I-1-B-I) L'EFFET SEEBECK	6
I-1-B-II) L'EFFET PELTIER	7
I-1-B-III) L'EFFET THOMSON	8
I-1-C) OPTIMISATION DES PERFORMANCES THERMOELECTRIQUES.....	10
I-1-C-I) LE MODULE THERMOELECTRIQUE.....	10
I-1-C-II) OPTIMISATION DU FACTEUR DE MERITE ZT	13
I-2) LES MATERIAUX THERMOELECTRIQUES	18
I-2-A) MATERIAUX INTERMETALLIQUES.....	18
I-2-B) LES OXYDES THERMOELECTRIQUES.....	26
I-2-B-I) LES MISFITS DE COBALT	29
I-2-B-II) LES PEROVSKITES	30
I-2-C) LES OXYDES CONDUCTEURS TRANSPARENTS (TCO).....	32
I-2-C-I) OXYDE DE ZINC ET DOPAGE	33
I-2-C-II) OXYDE D'INDIUM	35
I-2-C-III) OXYDES LAMELLAIRES $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$	38
I-2-C-IV) OXYDE LAMELLAIRE : $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$	45
I-3) CONCLUSION.....	52
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	53
II-1) SYNTHES DES COMPOSES $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$.....	53
II-1-A) SYNTHÈSE PAR VOIE SOLIDE	53
II-1-B) SYNTHÈSE PAR VOIE POLYOLS	55
II-1-C) SYNTHÈSE PAR VOIE SOL-GEL PECHINI	56
II-2) DENSIFICATION PAR LA METHODE SPS	57
II-2-A) PRÉSENTATION DE LA TECHNIQUE.....	57
II-2-B) APPLICATIONS AUX ÉCHANTILLONS $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$	59
II-2-B-I) CAS DES ÉCHANTILLONS EN PHASE SOLIDE.....	60
II-2-B-II) CAS DES ÉCHANTILLONS SOL-GEL	61
II-3) TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	62

II-3-A)	DIFFRACTIONS DES RAYONS X (DRX).....	62
II-3-A-I)	PRINCIPES.....	62
II-3-A-II)	UTILISATION DE FULLPROF	62
II-3-A-III)	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	64
II-3-B)	ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	67
II-3-C)	SPECTROSCOPIE XPS	68
II-3-D)	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	70
II-3-D-I)	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	70
II-3-D-II)	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)	73
II-3-D-III)	PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	74
II-3-E)	MESURES DES PROPRIETES THERMIQUES PAR LASER FLASH ANALYSIS	75
II-3-E-I)	PRINCIPE	75
II-3-E-II)	PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	75
II-3-F)	MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE.....	80
II-3-G)	COEFFICIENT SEEBECK ET RESISTIVITE.....	81
II-3-H)	DILATOMETRIE	84
II-3-I)	SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.	85
II-3-J)	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER.....	86

CHAPITRE III : TRAVAUX SUR LES COMPOSÉS $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ISSUS DE SYNTHÈSES PAR VOIE SOLIDE..... 89

III-1) INTRODUCTION89

III-2) OPTIMISATION DES SYNTHÈSES PHASE SOLIDE91

III-2-A) PREMIERS TESTS 91

III-2-B) SYNTHÈSES FINALES..... 101

III-2-B-I) DENSITES..... 101

III-2-B-II) ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X..... 103

III-2-C) RESULTATS ET ANALYSES 105

III-3) CONDUCTIVITE THERMIQUE ET MESURES PHYSIQUES.113

III-3-A) CONDUCTIVITE THERMIQUE 113

III-3-A-I) MESURES PPMS DE LA CHALEUR SPECIFIQUE 113

III-3-A-II) MESURES LFA..... 116

III-3-B) DILATOMETRE ET MESURE DU GAP PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE 122

III-3-B-I) MESURES PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE..... 123

III-3-B-II) DILATOMETRIE..... 124

III-4) CONCLUSION PARTIELLE126

CHAPITRE IV : TRAVAUX SUR LES COMPOSÉS $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ISSUS DES SYNTHÈSES PAR VOIE SOL-GEL. 129

IV-1) INTRODUCTION	129
IV-2) OPTIMISATION DES SYNTHESSES.....	130
IV-2-A) SYNTHÈSE POLYOLS.....	130
IV-2-B) SYNTHÈSE SOL-GEL	135
IV-3) ORIENTATION PRÉFÉRENTIELLE ET MICROSCOPIE	157
IV-4) MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES	164
IV-5) CONCLUSION PARTIELLE	167
CHAPITRE V : ESSAIS DE DOPAGES DES MATÉRIEAUX $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$	169
V-1) INTRODUCTION	169
V-2) DOPAGE PAR SUBSTITUTION DE L'INDIUM PAR UN ÉLÉMENT M^{4+}	170
V-3) DOPAGE PAR SUBSTITUTION SUR LE SITE DU ZINC PAR UN ÉLÉMENT M^{3+}	176
V-4) DOPAGE PAR SUBSTITUTION DU GALLIUM PAR L'INDIUM	178
V-5) DOPAGE PAR LACUNES D'OXYGÈNE.....	180
V-6) CONCLUSION PARTIELLE	183
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	185
RÉFÉRENCES	189
ANNEXE I - DONNÉES JCPDS	201
ANNEXE II - AFFINEMENTS DE RIETVELD DES ÉCHANTILLONS PHASE SOLIDE.....	202
ANNEXE III - DRX EN TEMPÉRATURE.....	204
ANNEXE IV - FTIR DES OXYDES BINAIRES.....	206

INTRODUCTION GENERALE

La population mondiale croît d'année en année tout comme l'utilisation de nouvelles technologies de plus en plus perfectionnées. L'utilisation d'appareils électroménagers, de téléphones portables, de véhicules personnels ou de matériel connecté est devenue commune et presque indispensable. Pour le maintien de la qualité de vie de cette population, la demande en énergie est en train d'exploser et les ressources à disposition ne sont plus suffisantes. Divers moyens existent pour produire de l'énergie, cependant d'autres problématiques se posent. Telles que les limitations imposées par la dégradation de notre environnement et le réchauffement climatique. Les méthodes classiques de production comme le nucléaire ou la combustion de gaz ou de charbon produisent des déchets contribuant à cette dégradation (déchets radioactifs, gaz à effets de serre) et doivent donc être remplacées. La même problématique est appliquée à tous les secteurs, principalement à celui des transports où les émissions de CO₂ et de NO_x sont une cible prioritaire. L'industrie de l'énergie doit donc se tourner vers des méthodes de production d'énergie renouvelable ou présentant de faibles taux de déchets.

C'est pourquoi ces dernières années, une grande partie de la dynamique de recherche se tourne vers la production d'énergie par de nouveaux procédés. Certains sont déjà commercialisés et utilisés, comme c'est le cas de l'exploitation de l'énergie solaire avec le photovoltaïque ou encore de celle du vent avec l'implantation d'éoliennes. Plusieurs solutions existent également pour les transports avec de nombreux véhicules électriques munis des batteries lithium-ion, ou le développement de véhicules à hydrogène. D'autres sont encore au stade de prototype, comme les premiers réacteurs à fusion nucléaire, où la recherche est cruciale pour l'amélioration de leurs performances. L'essor des travaux en thermoélectricité est guidé par cette même volonté, et la thermoélectricité est utilisable dans tous les secteurs. Actuellement, la quasi-totalité des processus industriels, mais également quotidiens, génèrent des déperditions d'énergie sous forme de chaleur (transports, chauffage électrique, combustion, transport d'énergie...). Plus de 60 % de la production est perdue sous cette forme

notamment dans les centrales thermiques ou nucléaire et revaloriser cette énergie serait donc une grande avancée. Les modules thermoélectriques permettent de convertir les gradients de chaleurs en différence de potentiel. Ils pourraient donc jouer un rôle essentiel dans cette revalorisation. De plus, c'est une technologie fiable dans le temps qui exploite les déperditions des processus actuels et cadre parfaitement avec la définition d'énergie renouvelable.

Cependant, les applications liées à la thermoélectricité développées jusqu'à aujourd'hui sont assez limitées. Le coût des matériaux et les rendements modérés des modules thermoélectriques en sont les principales causes. La thermoélectricité trouve donc des applications dans des secteurs où très peu de solutions existent pour l'apport en énergie. C'est le cas de l'aérospatial où le coût n'est pas toujours une priorité et dans lequel la fiabilité est beaucoup plus valorisée. Des modules thermoélectriques ont donc été utilisés pour former des générateurs thermoélectriques à radio-isotopes, en récupérant l'énergie provenant de désintégrations radioactives, dans plusieurs sondes spatiales dont la sonde Cassini. D'autres applications sont également utilisées dans du matériel électronique très haut de gamme ou implantées dans certains véhicules, mais celles-ci restent minoritaires.

Actuellement, les modules utilisés en thermoélectricité ont été développés dans les années 60 et sont composés principalement de bismuth, de plomb ou de tellure. L'élaboration de nouveaux matériaux thermoélectriques pour former des modules utilisables est un exercice difficile. De multiples paramètres sont à prendre en compte et la plupart d'entre eux sont interdépendants comme nous le verrons par la suite. De plus, la plupart des matériaux connus sont composés d'éléments toxiques (Pb, Te, ...) ou rares (Ge, Te, Pt, ...) ce qui ne correspond pas aux exigences environnementales actuelles et augmente fortement le coût de cette technologie. De plus, la quasi-totalité des matériaux les plus efficaces développés à ce jour est sensible à l'oxydation particulièrement à haute température. L'utilisation de tels composés nécessite donc l'application constante d'une atmosphère inerte ce qui est inadapté à la plupart des processus industriels ou quotidiens.

C'est pourquoi, la découverte de nouveaux matériaux utilisables à haute température et dans une atmosphère oxydante serait un bond en avant pour étendre les applications de la thermoélectricité. Un enthousiasme pour la recherche de nouveaux matériaux en thermoélectricité est présent, notamment dans le domaine des oxydes. Par nature, les oxydes sont résistants à l'oxydation et beaucoup d'entre eux sont également résistants à haute

température. Cependant, bien que des propriétés comparables aux matériaux thermoélectriques les plus efficaces aient été trouvées pour des oxydes de cobalt lamellaires, La plupart des oxydes thermoélectriques possèdent des propriétés insuffisantes pour prétendre à des applications. C'est une raison supplémentaire de considérer la recherche sur des nouveaux matériaux oxydes comme une priorité en thermoélectricité. Excepté les oxydes de cobalt lamellaires, des résultats prometteurs sont également trouvés concernant les TCO (Transparent Conductive Oxides). Cette famille est principalement connue pour ses applications dans les écrans d'affichage grâce à ses propriétés optiques sous forme de films minces. Les TCO sont principalement définis par deux matériaux qui sont l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'indium dopés avec différents éléments, et ces deux matériaux font également partie des meilleurs oxydes thermoélectriques. De nombreux travaux se sont portés sur leurs propriétés thermoélectriques menant à l'étude du mélange de ces deux oxydes en un composé lamellaire $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$. Les travaux développés dans cette thèse s'inscrivent particulièrement dans ce contexte : l'étude de nouvelles méthodes de synthèse et la mesure de propriétés des oxydes lamellaires $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Le but ici est de trouver une méthode de synthèse efficace pour les composés massifs de cette famille et de mesurer leurs propriétés thermoélectriques.

Chapitre I :

LA THERMOELECTRICITE, GENERALITES ET MATERIAUX

I-1) LA THERMOELECTRICITE

I-1-a) INTRODUCTION ET HISTORIQUE

Les fondations de la thermoélectricité reposent sur trois principes qui sont les effets Seebeck, Peltier et Thomson du nom de leurs premiers observateurs. Une des premières manifestations de la thermoélectricité fut observée en 1821 par le physicien Thomas Seebeck. Il élaborait un montage expérimental comprenant une aiguille de boussole entourée de deux matériaux conducteurs différents et dont les jonctions sont soumises à un gradient de température. L'aiguille est déviée par l'application du gradient et il explique ce phénomène par la création d'un champ magnétique, qui expliquerait ainsi l'existence du champ magnétique terrestre^[1]. L'origine électrique de ce phénomène qui provient de la migration des électrons de la partie chaude à la partie froide du matériau créant ainsi le champ magnétique observé, fut comprise bien plus tard.

Une dizaine d'années plus tard, en 1834, Jean Charles Peltier, découvrit et publia l'effet Peltier. L'application d'un courant électrique à la jonction de deux matériaux réchauffait ou refroidissait la jonction en fonction du sens du courant appliqué. La création d'un flux de chaleur induit par un courant électrique est donc observée^[2].

La liaison entre ces deux effets fut enfin établie en 1851 par William Thomson, plus tard Lord Kelvin, qui démontra qu'un échange thermique continu est présent dans un matériau soumis à un gradient de température et à une différence de potentiel^[3].

I-1-b) DESCRIPTION DES EFFETS THERMOELECTRIQUES

I-1-b-i) L'EFFET SEEBECK

L'effet Seebeck se définit par l'apparition d'une différence de potentiel lorsqu'un gradient de température est présent dans un matériau. La figure 1 schématise cet effet de façon simple en décrivant le mouvement des porteurs de charges majoritaires de la partie chaude à la partie froide du matériau. Ce mouvement induit une accumulation de charges au niveau de la partie froide ce qui conduit à la différence de potentiel observée. On peut ainsi définir la différence de potentiel obtenue comme le produit de la différence de température et d'un coefficient intrinsèque au matériau S appelé coefficient Seebeck (fig. 1). Ce coefficient régit donc l'intensité du phénomène et peut être positif ou négatif en fonction de la nature des porteurs de charges majoritaires dans le matériau (trous ou électrons).

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} < 0$$

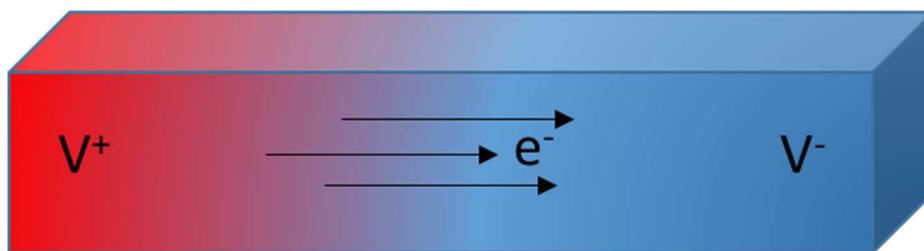


Figure 1 : Schéma descriptif de l'effet Seebeck

L'effet Seebeck permet donc de générer de l'électricité à partir de gradients thermiques. Or, la grande majorité des processus industriels comportent des déperditions de chaleur importantes. À titre d'exemple, pour la production d'électricité par combustion d'énergie fossile ou par voie nucléaire, plus de 50 % de cette production est perdue sous forme de chaleur^[4]. La valorisation de ces pertes en utilisant la thermoélectricité aurait un très fort impact. Cependant, le coût important des matériaux thermoélectriques et les rendements faibles et difficiles à optimiser limitent grandement leurs utilisations. Actuellement, la thermoélectricité est principalement utilisée dans des secteurs de niches comme l'aérospatial où le coût n'est pas une condition d'importance première puisque très peu de solutions existent concernant la production d'énergie dans l'espace. Des modules de génération d'électricité par effet Seebeck commencent néanmoins à se développer pour de nouveaux

secteurs comme les transports ou pour des usages domestiques^[4]. De nombreuses avancées technologiques restent cependant nécessaires pour étendre les possibilités d'application des modules thermoélectriques.

I-1-b-ii) L'EFFET PELTIER

L'effet Peltier est l'effet complémentaire de l'effet Seebeck. L'application d'un courant électrique dans un matériau génère un flux de chaleur proportionnel au coefficient Peltier, intrinsèque au matériau. Il est défini par la relation présentée en figure 2 avec \vec{q} le flux thermique, \vec{j} la densité de courant électrique appliquée et π le coefficient Peltier. De la même façon, celui-ci est positif ou négatif en fonction de la nature des porteurs de charges majoritaires.

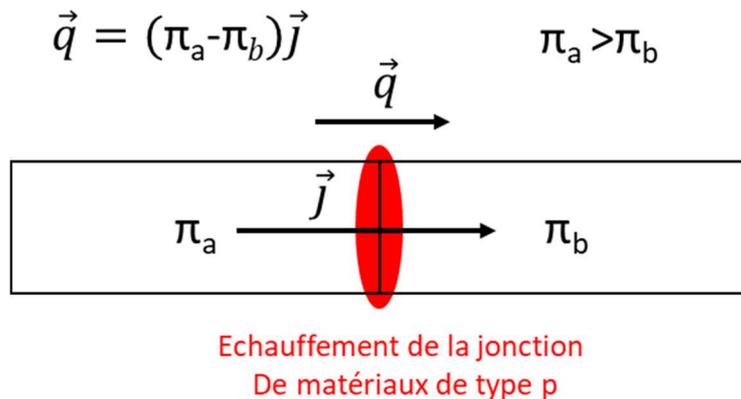


Figure 2 : Schéma de l'effet Peltier et expression de son coefficient

Dans ce cas, de nombreux modèles de réfrigérateurs utilisant cette technologie ont déjà été commercialisés^[5]. Ces modules ont pour grand avantage de ne pas faire de bruit ni de vibrations et d'être très fiables dans le temps comparés à un compresseur classique. Ils sont donc bien adaptés à des systèmes pouvant être endommagés par des vibrations trop fréquentes ou bien dans des contextes où la limitation du bruit émis est une exigence capitale. Les mêmes limitations que celles évoquées pour les modules à effet Seebeck réduisent les applications actuelles à des réfrigérateurs, des glacières de petite taille ou des refroidisseurs dans du matériel informatique haut de gamme par exemple^[5].

I-1-b-iii) L'EFFET THOMSON

L'effet Thomson décrit un échange de chaleur continu entre le matériau et le milieu extérieur en présence simultanée d'un courant électrique et d'un flux de chaleur. L'équation 1 décrit ce phénomène avec P , la chaleur émise par unité de volume, et τ le coefficient Thomson.

$$P = -\tau \vec{j} \overrightarrow{\Delta T}$$

Équation 1: équation de l'effet Thomson^[3]

Les travaux de Lord Kelvin ont permis de lier les trois effets thermoélectriques, menant aux équations de Kelvin (eq2).

$$\pi = ST$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT}$$

Équation 2: équations de Kelvin liant les coefficients thermoélectriques^[6]

Pour représenter cet effet simplement, un matériau peut être découpé en tranche d'épaisseur infinitésimale dx . En présence d'un gradient de température dans le matériau, chaque tranche du matériau sera portée à une température légèrement différente de sa voisine. Les coefficients Seebeck et Peltier, dépendant de la température, vont varier eux aussi légèrement pour chaque tranche. À l'application d'un courant électrique, on peut donc considérer le matériau comme une multitude de matériaux joints entre eux par les extrémités et possédant des coefficients Peltier et Seebeck différents. Dans une situation comme celle-ci, l'effet Peltier conduit à un échauffement ou un refroidissement au niveau de la jonction en fonction du sens du courant. Ces légères variations en température des coefficients Seebeck et Peltier entraînent donc un effet Peltier continu au travers du matériau échangeant de la chaleur avec le milieu extérieur : l'effet Thomson.

Les applications de l'effet Thomson dans l'industrie sont rares car l'amplitude de ce phénomène est faible. Cependant, son utilisation a permis une mesure précise des coefficients Seebeck de la plupart des métaux. Dans un montage, pour mesurer le coefficient Seebeck, un thermocouple est placé au niveau de la source chaude et un second à la source froide. Ainsi, les mesures des différences de potentiel et des différences de température peuvent être faites

en même temps. On peut établir à partir de l'expression du coefficient Seebeck et du schéma du montage (fig. 3) l'équation de mesure suivante^[7] :

$$\Delta V = (S_{inc} - S_{ref})\Delta T$$

Équation 3: mesure du coefficient Seebeck^[7]

La mesure directe du coefficient Seebeck est donc impossible sans la connaissance préalable des valeurs de coefficient Seebeck des métaux constituant le thermocouple. Les tables absolues de la thermoélectricité établies par R.B.Roberts^[8] en 1977 répertorient les mesures des coefficients de Thomson en fonction de la température ont permis, grâce aux équations de Kelvin, de connaître ces valeurs. Ces tables sont toujours utilisées actuellement comme référence de correction dans les modèles d'appareils récents.

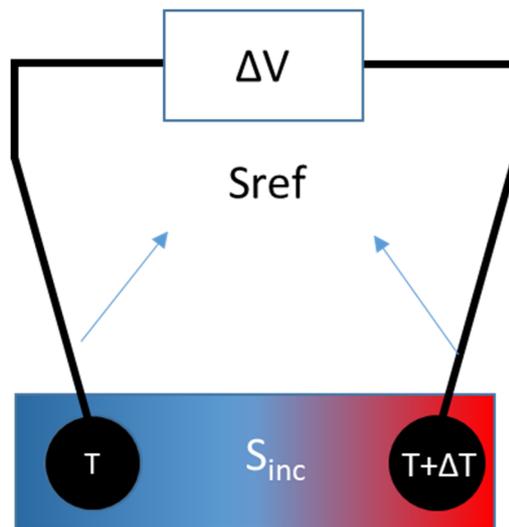


Figure 3: Schéma de mesure du coefficient Seebeck

I-1-c) OPTIMISATION DES PERFORMANCES THERMOELECTRIQUES

I-1-c-i) LE MODULE THERMOELECTRIQUE

Après avoir présenté les principes fondamentaux de la thermoélectricité, les propriétés caractérisant l'efficacité d'un matériau pour une utilisation thermoélectrique peuvent être décrites. Un grand nombre de critères doivent être respectés pour la création d'un module thermoélectrique fiable et utilisable à partir d'un matériau donné. L'objectif premier est d'obtenir un maximum de puissance électrique avec un gradient thermique minimum. L'utilisation d'une seule « jambe » de matériau permet de récupérer une puissance électrique dépendant directement du matériau. En moyenne, les coefficients Seebeck des matériaux thermoélectriques utilisés dans les modules sont de l'ordre de $100 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. Dans le cas d'un gradient thermique appliqué de 100 K, une tension de 10 mV est donc générée. Ces valeurs sont beaucoup trop faibles pour être utilisables, c'est pourquoi utiliser une seule jambe de matériau dans un module n'est donc pas envisageable. La technique utilisée pour la formation de modules thermoélectriques est de connecter des jambes de matériaux en série électriquement, en appliquant un gradient thermique en parallèle. De cette façon, chaque jambe contribue à l'accumulation de la différence de potentiel aux bornes du module tout en conservant un gradient thermique constant pour toutes les jambes. En considérant l'utilisation d'un seul type de matériau pour la conception d'un module, le schéma de la figure 4 est obtenu.

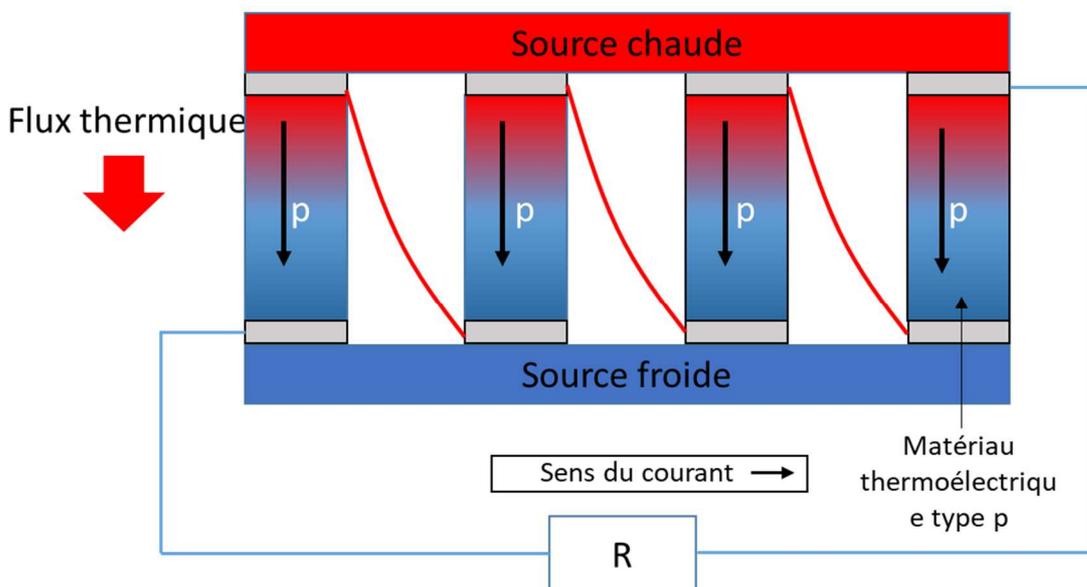


Figure 4 : Module thermoélectrique avec un seul type de matériau, ici de type p

Dans ce montage, les différentes jambes de matériau utilisées possèdent le même type de porteurs de charges majoritaires et conduisent ainsi le courant dans le même sens. Pour assurer la connexion en série entre les pièces, un fil est ajouté, reliant la partie haute et chaude d'une pièce à la partie froide et basse d'une seconde. Ce type de montage nuit à l'établissement d'un gradient thermique important. En effet, dans la plupart des cas, les fils utilisés pour conduire le courant sont des métaux et possèdent donc une conductivité électrique et thermique très importante. Le fil fait office de court-circuit thermique et conduit la chaleur de la partie chaude à la partie froide. Afin de contourner ce problème, les modules thermoélectriques sont formés de deux types de matériaux n et p avec comme porteurs majoritaires des électrons et des trous respectivement. De cette façon, le courant peut circuler en série dans tout le module et accumuler la tension sans dégrader le gradient thermique, comme le montre la figure 5.

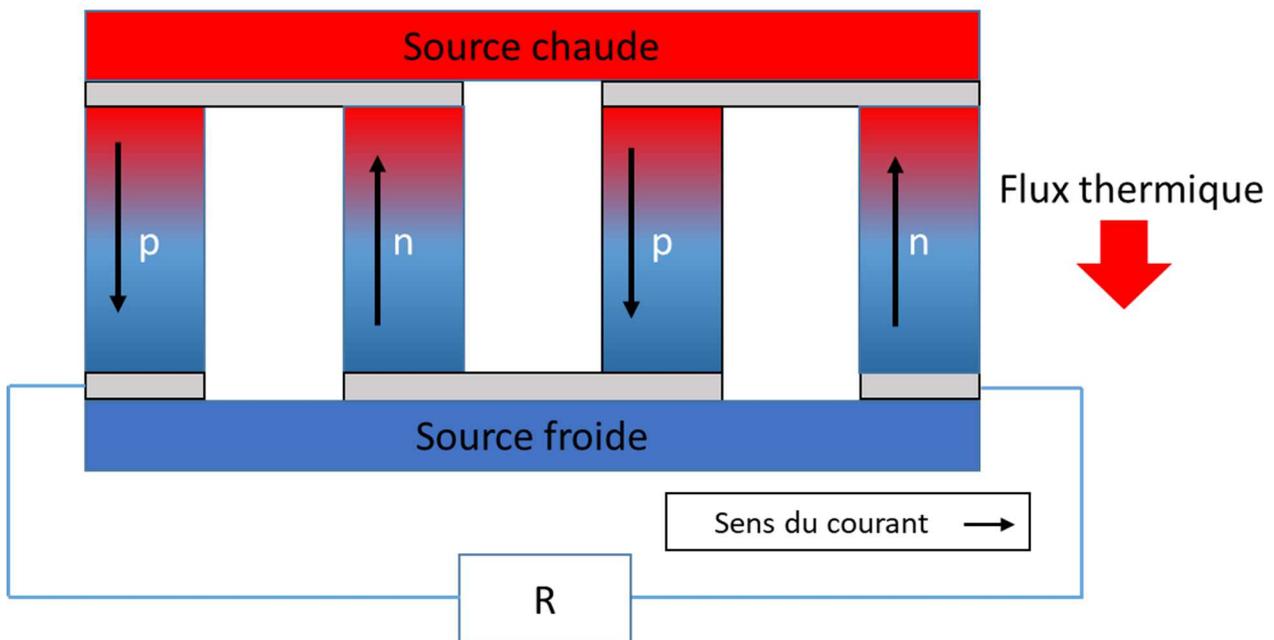


Figure 5: Module thermoélectrique à deux matériaux n et p.

La fabrication d'un module thermoélectrique nécessite donc deux matériaux thermoélectriques différents joints par un contact électrique à leurs extrémités. Des difficultés supplémentaires sont donc présentes concernant la compatibilité de ces matériaux. Soumis à des gradients thermiques importants lors de leur utilisation, les matériaux utilisés pour former le module doivent avoir des caractéristiques mécaniques et chimiques similaires. L'étude des coefficients de dilatation thermique et le choix d'un contact électrique adéquat sont, notamment, des points essentiels à prendre en compte pour les applications.

Nous allons à présent déterminer théoriquement les performances optimales que pourrait atteindre ce module. Deux applications sont possibles en fonction de la configuration du montage : le mode génération d'électricité par effet Seebeck ou celui de pompe à chaleur par effet Peltier. En considérant un module élémentaire comprenant un seul couple de matériau, les deux situations sont décrites en figure 6 et le coefficient de performance (C.O.P.) de ces modules peut être introduit pour chacune de ces applications.

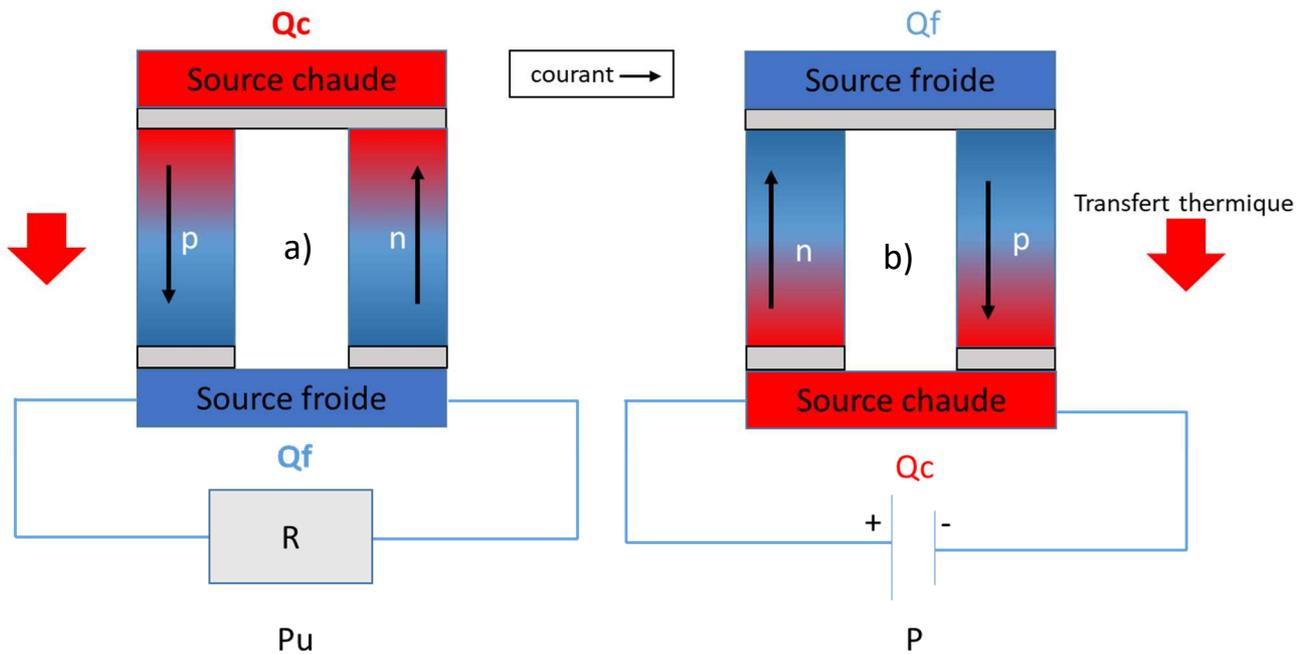


Figure 6: Modules thermoélectriques en configuration Seebeck (a) et Peltier (b)

Le C.O.P. est ainsi défini en réfrigération par le rapport de la puissance absorbée à la source froide Q_f sur la puissance électrique apportée par le générateur P . De la même façon, le rendement pour un générateur électrique correspond au rapport de la puissance électrique utile P_u obtenue sur la chaleur cédée par la source chaude Q_c .

En utilisant les relations de Kelvin, le bilan d'énergie dans le module et des approches thermodynamiques, les expressions approchées suivantes pour le rendement et le C.O.P maximum peuvent être établies ^[9] :

$$C.O.P_{max} : \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{AB}T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{AB}T_m} + 1}$$

$$\eta_{max} : \frac{T_c}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{AB} T_m} + 1}{\sqrt{1 + Z_{AB} T_m} - \frac{T_c}{T_f}}$$

Équation 4 : rendement maximum que peuvent atteindre des modules thermoélectriques^[9]

Dans lesquels on retrouve T_m la température moyenne de fonctionnement $((T_c + T_f) / 2)$ et Z_{AB} un facteur de mérite moyen intrinsèque aux matériaux utilisés (équation 5). L'expression se compose de deux termes : le premier correspond au rendement de Carnot, il décrit l'efficacité maximum que peut atteindre une machine ditherme, et le second terme dépend fortement d'un facteur appelé facteur de mérite absolu moyen des matériaux utilisés.

$$Z_{AB} = \frac{(S_A - S_B)^2}{(\sqrt{\rho_A \lambda_A} + \sqrt{\rho_B \lambda_B})^2}$$

Équation 5 : facteur de mérite absolu moyen des deux matériaux n et p ^[9]

Le facteur de mérite absolu moyen dépend du coefficient Seebeck S , de la conductivité thermique λ , et de la conductivité électrique ρ des deux matériaux. Il définit ainsi les caractéristiques principales des matériaux thermoélectriques utilisés pour faire le module. Plus la valeur de Z_{AB} est grande et plus les performances seront élevées. Maximiser ce facteur pour des applications thermoélectriques est donc d'une importance capitale.

I-1-c-ii) OPTIMISATION DU FACTEUR DE MERITE ZT

Nous avons vu précédemment que le facteur de mérite est essentiel dans l'optimisation des performances d'un module. Celui-ci est également défini pour un seul matériau avec une expression similaire à l'équation 5 :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T$$

Équation 6: Le facteur de mérite^[9]

Avec T la température et σ la conductivité électrique. Dans la pratique, la variation des paramètres dans ce facteur est facilement compréhensible. Un coefficient Seebeck important est nécessaire pour produire une différence de potentiel maximum avec un gradient de

température donné. De même, l'application d'un gradient de température important nécessite une conductivité thermique basse comme l'illustre la loi de Fourier (eq7).

$$\vec{\varphi} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}T}$$

Équation 7: loi de Fourier, avec $\vec{\varphi}$ la densité de flux de chaleur

Enfin, une conductivité électronique élevée permet le passage du courant électrique avec un effet Joule minimal. Ainsi, pour maximiser les performances d'un matériau thermoélectrique, celui-ci doit posséder un coefficient Seebeck élevé, une conductivité thermique faible et une conductivité électronique élevée.

Cette optimisation est néanmoins difficile puisque tous les paramètres dépendent différemment de la concentration en porteurs de charges. Ainsi, la conductivité électronique augmente quand la concentration en porteurs de charge n augmente et est fonction de la mobilité μ :

$$\sigma = ne\mu$$

Équation 8: conductivité électronique^[10]

Pour le coefficient Seebeck, cette dépendance est établie avec différents modèles, comme par exemple des modèles de transport électronique valables pour des conducteurs électroniques ou des semi-conducteurs dégénérés dans la relation approchée suivante :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}$$

Équation 9 : expression du coefficient Seebeck pour des métaux et semi-conducteurs dégénérés^[11]

Avec m^* la masse effective des porteurs, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, et n la concentration en porteurs de charges. Au vu de cette expression, une concentration de porteurs de charges faible est donc nécessaire pour obtenir un coefficient Seebeck élevé.

Enfin, les effets de conduction de chaleur dans un matériau se divisent en deux grandes parties :

- La conduction par les porteurs de charges majoritaires, prédominante dans les métaux et les conducteurs de façon générale. Cette contribution est appelée la conductivité thermique électronique K_e et elle est liée au coefficient de Lorentz L et à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz^[12]. L'équation 10 souligne la dépendance de K_e à la conductivité électronique et donc à la concentration en porteurs de charges.

$$K_e = L\sigma T$$

Équation 10 : loi de Wiedemann-Franz^[12]

- La conduction par les phonons, prédominante dans les semi-conducteurs et les isolants. La contribution K_r appelée conductivité thermique de réseau peut être décrite par une loi de Debye où c représente la chaleur spécifique volumique, v la vitesse du son et l le libre parcours moyen des phonons (équation 11).

$$K_r = \frac{1}{3} clv$$

Équation 11 : loi de Debye^[13]

Les phonons sont des ondes créées par le mouvement des atomes au sein de la matière. Ils sont donc définis par des modes de vibrations associés à des vitesses et des vecteurs de propagation. Deux types de modes de vibration peuvent être décrits : les modes de vibration acoustiques et les modes de vibration optiques. Les modes de vibration acoustiques correspondent à une vibration de tous les atomes de la maille dans la même direction. Dans une maille, trois modes de vibrations sont disponibles par atome et correspondent au mouvement de cet atome autour de sa position d'équilibre dans les trois directions de l'espace. Les modes acoustiques correspondent à un mouvement commun des atomes dans une seule direction ; il en existe donc trois correspondant aux mouvements dans les trois directions de l'espace. Les modes optiques quant à eux, représentent le reste des possibilités de mouvement des atomes les uns par rapport aux autres et il en existe donc $3N-3$ avec N le nombre d'atomes par maille. Or, ces deux types de vibration ne conduisent pas la chaleur de la même façon. Les phonons acoustiques possèdent des vitesses de propagation équivalentes à la vitesse du son dans les matériaux, ce qui est nettement supérieur à celles des phonons optiques. Dans cette mesure, ce sont majoritairement eux qui sont responsables de la

conduction thermique dans les isolants et les semi-conducteurs^[14]. La loi de Debye présentée précédemment considère seulement la conduction par les phonons acoustiques et prend une valeur moyenne de la vitesse du son. C'est donc une approximation, mais qui donne des résultats proches de la réalité dans la plupart des cas. La conductivité thermique totale est une somme des deux contributions électroniques et de réseau et elle est donc affectée par la concentration en porteurs de charges.

Dans le domaine de la thermoélectricité, le terme de « facteur de puissance » est également couramment utilisé pour définir l'efficacité thermoélectrique. Il représente la partie électronique du facteur de mérite et correspond donc au numérateur de celui-ci ($S^2\sigma$). Cette distinction est utile, car, comme nous le verrons dans la partie suivante, la partie électronique est souvent découplée de la conductivité thermique du fait de la dominance de la conductivité thermique de réseau dans les semi-conducteurs et les isolants. De plus, la partie électronique de la conductivité thermique peut se simplifier avec la conductivité électronique par la loi de Wiedemann-Franz énoncée précédemment. La valeur du facteur de puissance donne donc une indication directe des propriétés électroniques d'un matériau et des possibilités d'utilisations éventuelles de celui-ci pour la thermoélectricité.

En résumé, l'augmentation de la conductivité électrique entraîne l'augmentation de la conductivité thermique, mais aussi la diminution du coefficient Seebeck. Ces dépendances compliquent l'optimisation du facteur de mérite et la recherche d'un compromis entre ces propriétés est nécessaire.

À partir de ces définitions, la variation du facteur de mérite, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck en fonction de la concentration en porteurs de charges, est tracée en figure 7.

Les évolutions des propriétés évoquées précédemment montrent clairement la gamme de concentration idéale pour l'obtention d'un ZT maximal. Celle-ci se situe entre $10^{19} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-3}$ et $10^{20} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-3}$ et correspond donc à des valeurs classiques pour des semi-conducteurs dopés. Les matériaux les plus prometteurs pour des applications thermoélectriques feront donc partie de cette famille.

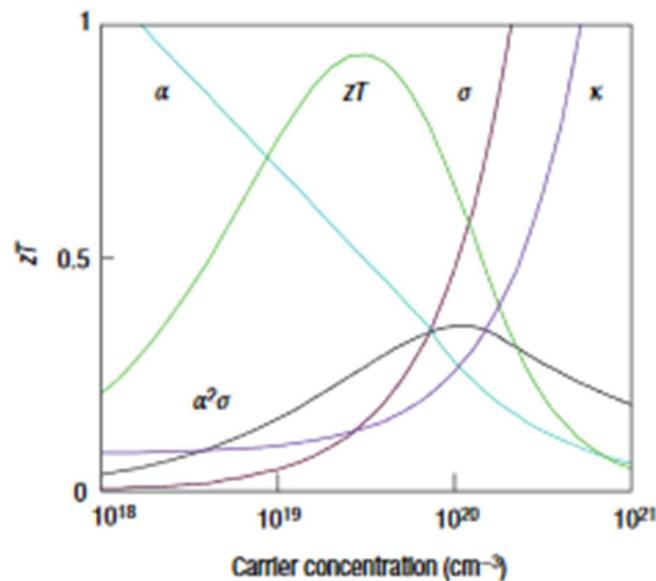


Figure 7 : Schéma d'optimisation de ZT en fonction de la concentration en porteurs de charges^[15]

Nous avons montré que les propriétés thermoélectriques d'un matériau étaient regroupées au sein de son facteur de mérite. De plus, les composantes de ce facteur de mérite sont toutes dépendantes de la concentration en porteurs de charges. Les caractéristiques que doit posséder un matériau thermoélectrique et les contraintes à respecter pour leur utilisation ont donc été décrites. Une étude des matériaux et des méthodes existant pour maximiser le facteur de mérite sera présentée dans la partie suivante.

I-2) LES MATERIAUX THERMOELECTRIQUES

L'objectif est ici de donner un aperçu des matériaux thermoélectriques existants et de leurs particularités. Ces matériaux seront décrits dans cette partie par deux grandes familles que sont les intermétalliques et les oxydes. Les intermétalliques représentent la famille la plus étendue en thermoélectricité et comprennent les matériaux possédant les ZT les plus élevées justifiant une description détaillée de leurs caractéristiques.

I-2-a) MATERIAUX INTERMETALLIQUES

La plupart des matériaux thermoélectriques sont composés d'éléments métalliques et appartiennent à la famille des intermétalliques qui regroupe donc de bons matériaux thermoélectriques.

La concentration en porteurs de charges n'est pas le seul paramètre à optimiser pour obtenir un facteur de mérite important. Pour optimiser ce facteur de mérite, bien souvent, la méthode consiste à chercher à découpler les paramètres constituant de ZT. Pour cela, une première approche serait de diminuer la conductivité thermique de réseau augmentant ainsi la valeur du facteur de mérite sans changer la concentration en porteurs de charges.

C'est justement avec cette idée que les matériaux thermoélectriques de première génération ont été conçus. Les semi-conducteurs à faible gap de type Bi_2Te_3 étudiés depuis 1960 et encore utilisés industriellement aujourd'hui sont de très bons candidats. Ils possèdent non seulement une concentration de porteurs de charges idéale pour obtenir un coefficient Seebeck important, mais également des atomes lourds assurant une conductivité thermique relativement basse. En effet, le poids important des atomes réduit la vitesse de propagation des phonons à travers le matériau induisant une diminution de la conductivité thermique de réseau^[16]. L'alliage de Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 permet de faire varier les compositions pour optimiser la concentration en porteurs de charges et obtenir des facteurs de mérite de l'ordre de 0,8 à 200 °C^[17]. De plus, leurs alliages ont permis d'obtenir des matériaux de types p et n aux compositions proches de $(\text{Sb}_{0,8}\text{Te}_{0,2})_2\text{Te}_3$ et de $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_3$ respectivement. C'est également grâce à la présence des deux types de composés n et p que ces matériaux sont les plus utilisés en industrie actuellement pour des applications à température ambiante.

Des applications à plus haute température sont permises par des matériaux appartenant aux groupes IV-tellure comme PbTe, GeTe ou encore SnTe. Ces matériaux de type n sont utilisés de 500 à 900 K et ont des facteurs de mérite d'environ 0,8 pour des compositions optimisées dans cette gamme de température^[18]. Plusieurs alliages avec AgSbTe_2 notamment, ont permis par la suite de faire varier la concentration de porteurs aboutissant à des composés de type n et p avec des facteurs de mérite supérieurs à l'unité^[18]. Parmi ceux-ci, la composition $(\text{GeTe})_{0.85}(\text{AgSbTe}_2)_{0.15}$ de type p, plus connue sous le nom de TAGS, (Tellurium Antimony Germanium Silver) est la seule utilisée pour des modules thermoélectriques^[15].

Enfin, pour une utilisation à une température encore plus élevée (800-1100 K), les semi-conducteurs d'alliages Si-Ge dopés possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques à haute température. Ainsi, la composition $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ possède des valeurs de ZT avoisinant les 0,6 pour des dopages de types p et équivalentes à l'unité pour des dopages n à 1100 K^[19].

Ces matériaux constituent les piliers fondateurs des matériaux thermoélectriques et sont toujours utilisés comme référence. Cependant, ils sont constitués d'éléments toxiques (Te, Pb, Sb) mais également rares et donc très coûteux (Te, Ge). Le coût des matériaux et la complexité d'optimisation du ZT ont réduit fortement la recherche en thermoélectricité des années 60 aux années 90. L'engouement pour ces matériaux a cependant été relancé par l'utilisation de nouveaux concepts, et de nettes améliorations ont été apportées aux matériaux thermoélectriques de première génération.

L'idée générale pour le développement des matériaux thermoélectriques est toujours la même : la recherche d'une méthode permettant le découplage des paramètres influant sur la valeur de ZT. Pour remplir cette condition, la baisse de dimensionnalité est une méthode qui est utilisée sur de très nombreux matériaux. Dans ce cas, l'objectif est de diminuer la taille des grains à une échelle nanométrique. Il a été montré qu'en présence de systèmes de basses dimensionnalités, comme des nanotubes ou des nanoparticules, la densité d'état électronique change et peut devenir plus étroite au niveau de Fermi^[20]. Ce phénomène est appelé le confinement quantique et c'est une condition très favorable à l'augmentation du coefficient Seebeck des matériaux. En effet, dans l'expression du coefficient Seebeck de Mott donnée en équation 12, valable pour des métaux ou des semi-conducteurs dégénérés, la conductivité électronique peut être exprimée par la relation suivante^[21]:

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

$$\text{Avec } \sigma(E) = N(E) V_f(E)^2 \tau$$

Équation 12: expression de la conductivité électronique dans la loi de Mott^[21]

Avec N la densité d'états V_f la vitesse de Fermi et τ le temps de relaxation. Dans ce cas pour maximiser $d(\ln(\sigma(E)))$ la densité d'état doit varier très fortement au niveau de Fermi et donc être très étroite. De plus, la présence de grains de petites tailles ou de nanostructures dans un matériau favorise la diffusion des phonons par les joints de grains. En réduisant la taille de ces grains, il est possible de limiter fortement le libre parcours moyen des phonons dans le matériau. La valeur de conductivité thermique de réseau est donc réduite, et le ZT augmenté d'autant plus. De nombreux avantages sont apportés par cette méthode et plusieurs des catégories de matériaux que nous allons décrire en ont bénéficié.

En retravaillant les matériaux thermoélectriques de première génération par cette méthode, des super-réseaux de $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ont permis l'obtention de valeurs de ZT atteignant 2,4 à température ambiante par le groupe de Venkatasubramian *et al.*^[22]. Par la suite le groupe de Harman *et al.*^[23] a même réussi à atteindre des valeurs de ZT supérieures à 3 à 600 K dans des super-réseaux à partir de points quantiques de $\text{PbTe}/\text{PbTeSe}$. L'utilisation de super-réseaux en couches nanométriques, comme c'est le cas ici, rend cependant difficile la mise en forme de ces matériaux et abaisse leur résistance mécanique. Ces matériaux sont donc mieux adaptés à des applications en micro-modules dans lesquels des faibles gradients de température sont appliqués. De plus, des résultats atteignant des valeurs de ZT aussi élevées n'ont pas pu être retrouvés ailleurs dans la littérature et la question de la reproductibilité de ces valeurs peut donc être posée. Cependant, de bons résultats ont également été obtenus dans cette même famille de matériaux sous forme de composés bulk nanostructurés. Ces composés sont présentés notamment par les travaux de Poudel *et al.* et Cao *et al.*, qui permettent l'obtention de valeurs de ZT de 1,4 et 1,56 à 373 et 300 K respectivement pour les compositions $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_{0,52}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_3$ ^{[24],[25]}.

De multiples catégories de matériaux basées sur des nouveaux concepts ont également vu le jour. Aujourd'hui, les facteurs de mérite de nombreux matériaux peuvent rivaliser avec ceux

des matériaux de première génération, même si très peu sont commercialisés en tant que module.

Le confinement quantique n'est pas le seul exemple de découplage des propriétés thermiques et électroniques. La famille de matériaux des PGEC (Phonon-Glass, Electron Crystal) est construite sur ce principe. L'idée, introduite par Slack^[26], décrit la construction d'une structure complexe dans laquelle une partie de la structure assure une conductivité électronique élevée, et l'autre permet la conservation d'une conductivité thermique basse. Deux catégories principales de matériaux appartiennent à cette famille : les skutterudites remplies et les clathrates.

Les skutterudites sont des semi-conducteurs binaires dont la formule brute simple est MX_3 où M est un élément appartenant aux métaux de transitions et X aux pnictogènes^[27]. La structure cristalline de la skutterudite remplie est représentée en figure 8.

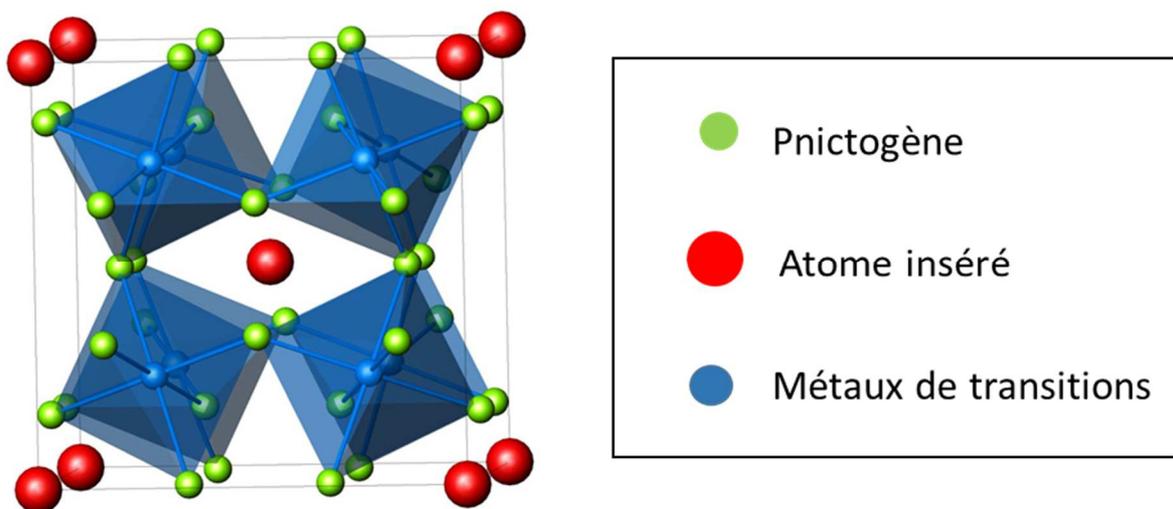


Figure 8 : structure cristalline d'une skutterudite remplie

Les skutterudites binaires vides possèdent intrinsèquement une bonne mobilité de porteurs ainsi qu'un coefficient Seebeck important. Cependant, leur conductivité thermique de réseau est trop élevée pour afficher des bons facteurs de mérite^[28]. De nombreux espaces vides sont néanmoins présents dans cette structure, et le grand intérêt des skutterudites réside en leur capacité à accueillir des atomes supplémentaires. L'atome remplissant ces espaces est faiblement lié ce qui lui permet de vibrer par des modes de vibration à basses fréquences. Ces fréquences interfèrent avec celles des phonons acoustiques, lesquels permettent un transport

de chaleur efficace. Leur diffusion par l'atome hôte réduit donc fortement la conductivité thermique de réseau^[27].

Les atomes à faible différence d'électronégativité génèrent des liaisons covalentes assurant la bonne conductivité électronique de la structure skutterudite d'une part. D'autre part, la vibration de l'atome hôte permet de conserver une conductivité thermique faible. La structure permet donc un découplage des propriétés thermiques et électroniques, ce qui caractérise les PGEC.

Les skutterudites possédant les meilleurs facteurs de mérite à ce jour sont celles de Cobalt-antimoine (CoSb_3) multi-remplies par des atomes divers. Ainsi les compositions remplies par de l'ytterbium et du baryum $\text{Ba}_{0.08}\text{Yb}_{0.09}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ^[30] et $\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ^[29] étudiées dans les travaux de Shi *et al.* atteignent des valeurs de ZT de 1,3 à 800 K et un maximum de 1,7 à 850 K respectivement pour des compositions de type n. Ces valeurs de facteurs de mérite sont très attractives et sont le fruit de multiples travaux sur le remplissage des skutterudites et la compréhension de leur fonctionnement. D'autant plus que les ZT pour des skutterudites de type p remplies par du fer et du cérium atteignent 1,3^[31], et donnent la possibilité d'élaborer des modules à partir de ces matériaux. Les premiers modules à base de skutterudites cobalt antimoine et d'autres matériaux ont d'ailleurs déjà été développés par le laboratoire américain JPL (Jet Propulsion Laboratory) pour des applications spatiales^[32]. L'étude des skutterudites est donc un sujet de recherche très dynamique qui peut mener à de nombreuses applications en thermoélectricité.

Les clathrates sont des composés à structure complexe dans laquelle des atomes tétracoordonnés forment une cage autour d'un atome hôte^[33]. Le principe est le même que dans le cas précédent et la vibration de l'atome faiblement lié dans les cages permet la diminution de la conductivité thermique^[34]. Les matériaux à structures complexes, comme plusieurs des matériaux déjà précédemment décrits (Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, ...) présentent un vrai intérêt pour la thermoélectricité. En effet, la présence d'une structure complexe entraîne une diminution quasi-systématique de la conductivité thermique de réseau. En multipliant le nombre d'atomes par maille, la proportion des modes de vibration optiques est fortement augmentée. Or, ces modes de vibration, comme nous avons pu le voir dans la première partie, conduisent très faiblement la chaleur, leur multiplication permet donc une diminution de la

conductivité thermique. Dans la famille des clathrates, les structures sont particulièrement complexes ce qui favorise grandement cette diminution. (fig. 9).

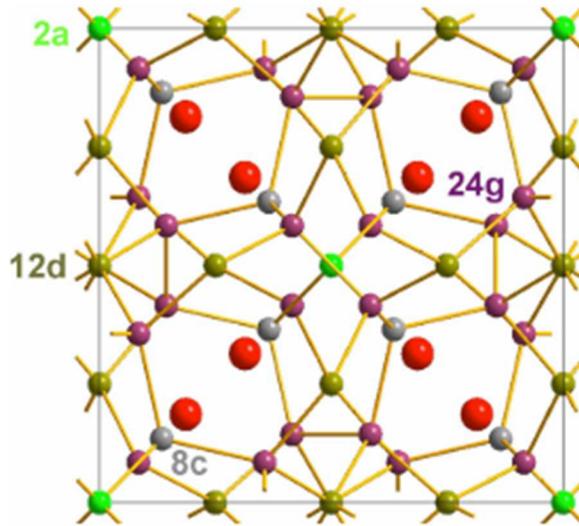


Figure 9 : Maille du composé $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$, Les sphères larges représentent Ba encagés et les petites sphères Ga et Sn^[15]

Plusieurs types de clathrates existent : les clathrates de type 1 de formule générale A_8E_{46} , et les clathrates de type 2 et 3 correspondant à $A_{24}E_{136}$ et $A_{30}E_{172}$ respectivement ; avec A correspondant à Na, K ou Ba et E à Al, Ga, In, Si, Ge ou Sn^[38]. Ce sont des compositions idéales et, dans la réalité, très peu de matériaux respectent cette composition. Le plus souvent, une partie des atomes E est remplacée par des atomes de coordinence similaire et le contrôle de cette substitution est parfois difficile. Les meilleurs résultats obtenus pour cette catégorie de matériaux sont dans les composés appartenant aux systèmes Baryum-Germanium ou baryum-étain dans lequel le germanium et l'étain sont en partie substitués. Pour les clathrates de type 1, $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ ^[36] et $Ba_8Ga_{16-x}Al_xSn_{30}$ ^[35] sous forme de monocristaux permettent l'obtention de ZT de 1,35 à 630 °C et de 1,2 à 650 °C respectivement. Avec des matériaux polycristallins, ces valeurs diminuent légèrement. Par exemple, $Ba_8Ga_{10}In_6Ge_{30}$ ^[37] possède un ZT légèrement supérieur à 1 à 700 °C et 0.7 est obtenu dans $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ ^[38] à la même température. Les clathrates de types 3 du même système $Ba_{24}Ga_xGe_{100-x}$ ^[39] ont également donné de bons résultats avec des valeurs de ZT de matériaux polycristallins allant jusqu'à 1,2.

Des résultats prometteurs sont donc obtenus pour cette catégorie de matériaux avec plusieurs compositions dépassant l'unité en ZT. Néanmoins, la grande majorité de ces résultats proviennent uniquement de matériaux comportant un coefficient Seebeck négatif, et donc

des matériaux de type n. Cette tendance limite fortement le développement de modules. De plus, une grande partie des matériaux passés en revue comprennent du germanium, élément qui est très rare et coûteux. De nombreux travaux de recherche sur les clathrates polycristallins ont été effectués pour remplacer le germanium mais, à ce jour, aucun ne dépasse la valeur unitaire de ZT.

Encore plus récemment, une autre famille de matériaux permettant de découpler les propriétés thermoélectriques a suscité un intérêt particulier : les phases de types Zintl. Dans ces semi-conducteurs, la différence d'électronégativité entre les métaux constituants joue un rôle important. Elle permet la création de liaisons ioniques d'un cation vers un anion et de liaisons covalentes entre anions. Des nombreuses dissymétries dans les polyèdres de coordination, et la présence de valences mixtes sont donc fortement favorisées. Cette particularité donne à cette famille de composés des structures particulièrement complexes. Les liaisons covalentes assurent donc une bonne conductivité électrique et la structure complexe permet une forte réduction de la conductivité thermique de réseau. Les possibilités de combinaisons de ces matériaux sont très importantes et donc de nombreux sous-groupes existent possédant des valeurs de ZT supérieures à l'unité ^{[40],[15]}. Parmi ceux-ci, on peut citer $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, semi-conducteur de type p ayant un ZT de 1 à 900 °C, qui est l'un des meilleurs matériaux de type p stable à des températures aussi élevées^{[40],[15]}.

D'autres matériaux intermétalliques sont très prometteurs comme les antimoniures de Zinc. Ces composés ont déjà été étudiés dès les années 1960 sous la forme ZnSb et ont donné des résultats intéressants par des valeurs de ZT de 0,5 à 250 °C^[41]. À présent, ces valeurs ont été améliorées par nanostructuration pour atteindre l'unité mais le composé phare de cette famille est $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. Sa structure cristalline ressemble à celle de ZnSb, mais se différencie par des défauts qui permettent au zinc de se placer à trois sites interstitiels différents en plus d'une occupation partielle de 90% de son emplacement de départ^[43]. Cela induit un désordre élevé dans la structure cristalline par des distorsions de polyèdres de coordination et une augmentation de la taille de la maille. La structure très complexe est responsable de sa faible conductivité thermique et permet l'obtention d'une valeur de ZT de 1,3 à 670 K^[42].

Les matériaux Half-Heusler sont également des candidats très étudiés pour leurs propriétés. De formule brute $\text{MM}'\text{X}$ (avec M et M' des métaux de transition et X des atomes des colonnes 1 à 5), on trouve dans ces compositions beaucoup de semi-conducteurs à faible gap qui sont

idéaux pour des applications thermoélectriques à températures modérées. Leur conductivité thermique importante peut être réduite en utilisant des alliages à 3 ou 4 éléments, introduisant des défauts dans la structure et permettant une meilleure diffusion des phonons. Actuellement, les matériaux possédant les meilleures propriétés dérivent des compositions NiMSn avec, par exemple :

- La composition $Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ti_{0.5}NiSn$ légèrement dopée à l'antimoine et possédant un ZT d'environ 1,4 à 400°C pour le type n^[44].
- Des alliages de type p $Hf_{0.5}Zr_{0.5}CoSb_{0.8}Sn_{0.2}$ qui possèdent des ZT d'environ 0,5 pour des températures allant de 500 à 700°C^[44].

On remarque ici encore des grandes différences de résultats entre type p et type n limitant une nouvelle fois les applications pour des modules, d'autant plus que la présence de hafnium dans ces compositions rend le composé très coûteux.

En résumé, une multitude de matériaux dans la grande famille des intermétalliques offrent de bonnes propriétés. En effet, des valeurs de ZT supérieures à l'unité sont retrouvées dans beaucoup de compositions et la recherche sur ces composés est très dynamique. Plusieurs méthodes sont utilisées pour optimiser les facteurs de mérite, notamment le découplage des propriétés électroniques et thermiques avec le principe PGEC, mais également la complexification de la structure pour limiter la conductivité thermique de réseau. Néanmoins, les résultats obtenus mettent en lumière une différence de propriétés entre les matériaux dopés n et p. En effet, dans plusieurs sous-familles telles que les matériaux Half-Heusler ou les antimoniures de zinc par exemple, il est difficile de trouver un composé dopé p avec des propriétés satisfaisantes. Cette problématique crée un challenge pour les applications industrielles, car les matériaux des deux « jambes » du module doivent préférentiellement être semblables.

Sur la figure 10, les facteurs de mérite des matériaux décrits précédemment sont tracés en fonction de la température. Il est possible d'observer que la plupart de ces matériaux sont composés d'éléments rares, donc chers (Te, Ge, Hf ...), mais aussi toxiques (Pb, Te, Sb ...). Ces contraintes limitent donc les applications à plus grande échelle et recentrent ces matériaux sur des applications de niches comme par exemple l'aérospatial, où le coût est moins

prioritaire. De plus, la plupart de ces composés sont sensibles à la volatilisation à haute température et aucun n'est résistant à l'oxydation dans les mêmes conditions.

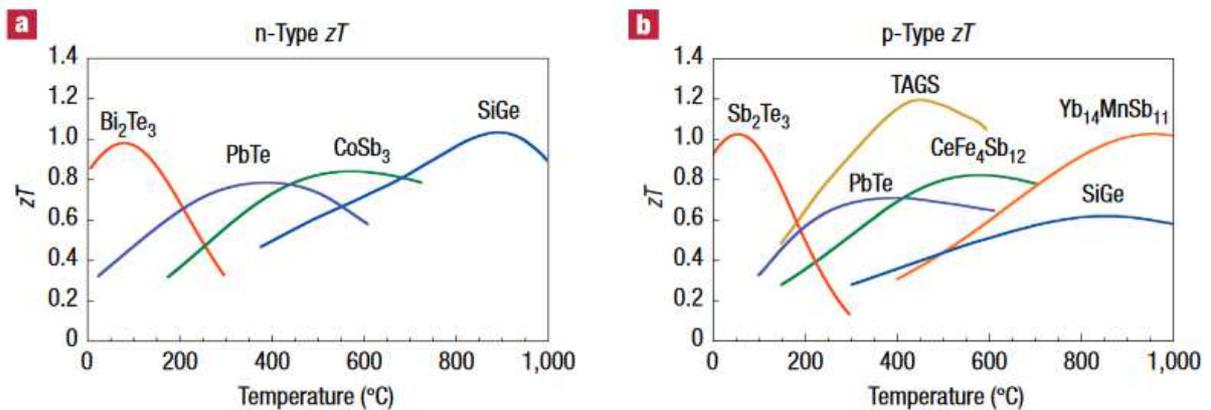


Figure 10 : les meilleurs facteurs de mérite des composés intermétalliques n et p^[15]

L'utilisation de modules pour des applications sous atmosphère oxydante à des températures importantes est donc difficile avec ces matériaux. C'est pourquoi, la recherche se tourne vers une autre famille de matériaux contenant les composés étudiés dans ces travaux de thèse : les oxydes thermoélectriques.

I-2-b) LES OXYDES THERMOELECTRIQUES

Les oxydes sont des matériaux intéressants en thermoélectricité, car ils sont naturellement résistants à l'oxydation et qu'ils sont souvent moins coûteux à produire que les intermétalliques. De plus, beaucoup de semi-conducteurs sont retrouvés dans la famille des oxydes, ils sont donc potentiellement bien adaptés à des applications thermoélectriques^[45].

Dans un premier temps, les faibles propriétés relevées dans cette famille de composés n'ont pas encouragé les recherches en thermoélectricité sur les oxydes. Malgré des coefficients Seebeck importants, les valeurs de ZT restaient faibles ou modérées^{[46],[47]} à cause d'une mobilité de porteurs de charges trop faible et des conductivités thermiques élevées. Mais en 1997, le groupe d'I. Terasaki *et al.* a observé des propriétés très prometteuses sur des monocristaux d'oxyde de cobalt lamellaires Na_xCoO_2 ^[48].

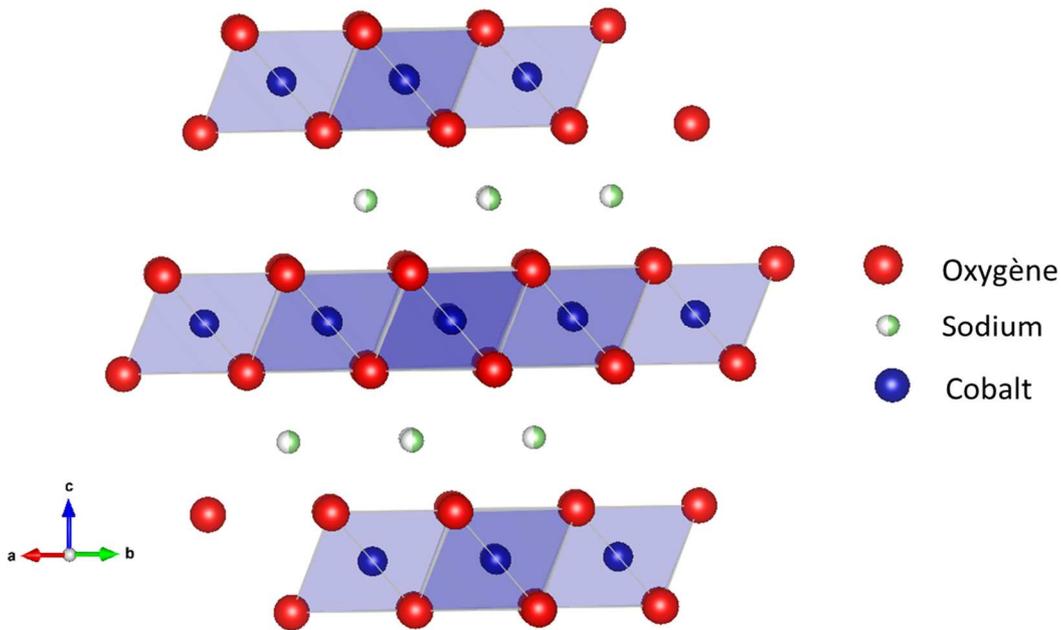


Figure 11 : Structure du composé $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ avec Na entre les couches d'octaèdres CoO_2

Des valeurs de coefficient Seebeck de l'ordre de $100 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K ont été relevées. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celle de Bi_2Te_3 . La structure de ce composé est représentée en figure 11. Deux blocs distincts sont observés : un bloc CoO_2 composé d'un empilement d'octaèdres déformés partageant leurs arêtes avec Co en leur centre avec les atomes de Cobalt formant un réseau triangulaire. Un second bloc, qui est constitué d'ions sodium de coordination prismatique entre les plans d'octaèdre CoO_2 . L'occupation de ces sites par le sodium est partielle, le taux d'occupation est désigné par la variable x . Les propriétés les plus intéressantes sont observées pour des valeurs de x avoisinant 0,5 dans le composé NaCo_2O_4 ^[49].

En effet, NaCo_2O_4 est un très bon conducteur électronique et a des valeurs de coefficient Seebeck élevées. Ces observations sont assez inhabituelles, car la concentration en porteurs de charges dans NaCo_2O_4 est de l'ordre de $10^{22} \text{e}^- \cdot \text{cm}^{-3}$. Ces valeurs font de ce matériau un mauvais métal plutôt qu'un semi-conducteur et sont bien supérieures aux valeurs optimales pour obtenir un bon coefficient Seebeck^[49]. Pour expliquer des facteurs de mérite important malgré cette différence, il faut s'intéresser à la valence mixte $3^+/4^+$ des atomes de cobalt provoquée par le remplissage partiel des sites de sodium ionique. De façon usuelle, dans des semi-conducteurs à fortes corrélations électroniques, comme c'est le cas dans les couches CoO_2 , le coefficient Seebeck est exprimé avec la formule de Heikes (équation 13) où x est la concentration de porteurs^[50]:

$$S = \frac{-k_B}{|e|} \ln \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

Équation 13: relation de Heikes pour le coefficient Seebeck^[50]

Des études ont ensuite permis d'adapter l'expression à Na_xCoO_2 en prenant en compte la dégénérescence de spin due à la valence mixte du cobalt^[51](équation 14). Dans ce cas, un terme de dégénérescence est ajouté où g_3 et g_4 correspondent aux nombres de dégénérescences possibles pour un Co^{3+} et un Co^{4+} respectivement. La valeur de ces termes dépend de la configuration haut spin ou bas spin pour les atomes de cobalt et représente le nombre de configurations possibles pour le remplissage de leurs orbitales d.

$$S = \frac{-k_B}{|e|} \ln \left(\frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x} \right)$$

Équation 14 : relation de Heikes avec dégénérescence de spin^[51]

Dans ce cas-ci, les atomes de cobalt sont principalement dans un état bas spin. Cela mène à un rapport g_3/g_4 égal à $1/6$ qui conduit à l'obtention d'un coefficient Seebeck très important ($154 \mu\text{V.K}^{-1}$). En plus de posséder un grand pouvoir thermoélectrique, Na_xCoO_2 cristallise dans une structure complexe lamellaire permettant une forte diminution de la conductivité thermique de réseau. Ainsi, des monocristaux de NaCo_2O_4 synthétisés par Fujita *et al.*^[52] ont un ZT dépassant l'unité à 1000 K et des échantillons polycristallins rapportés par Ohtaki *et al.*^[53] atteignent 0,8 à la même température.

NaCo_2O_4 est un des premiers exemples de matériaux non-semi-conducteurs efficaces pour la thermoélectricité et ayant une concentration élevée en porteurs de charges. Ces recherches ont lancé une grande vague d'activités pour le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques dans la famille des oxydes. Cependant, ce matériau se dégrade à l'application de températures élevées par volatilisation des ions sodium dans les couches intermédiaires. De plus, certains des meilleurs résultats relevés dans cette famille proviennent de composés monocristallins difficiles à mettre en forme, ce qui pose problème pour la fabrication de modules thermoélectriques. D'autant plus que ces résultats n'ont pas été retrouvés par d'autres groupes de recherche et posent des questions sur leur reproductibilité. Enfin, ces matériaux sont sensibles à l'eau et au dioxyde de carbone. Le développement des oxydes thermoélectriques s'adressant plutôt à des applications en atmosphère ambiante pour

des températures élevées, des efforts de recherche ont été déployés pour modifier cette partie de la structure.

I-2-b-i) LES MISFITS DE COBALT

Ces travaux ont permis l'établissement de la famille de composés des misfits de cobalt. Dans cette famille, la structure est composée de deux sous-réseaux cristallins monocliniques différents : le premier correspond aux couches CoO_2 et le second correspond à la couche intercalée de type M-O. Ces deux sous-réseaux diffèrent selon un de leur paramètre de maille, habituellement attribué à b et ces deux paramètres de maille ne sont pas multiples l'un de l'autre. Ainsi, on obtient une structure incommensurable selon l'axe b avec deux paramètres de mailles b_1 et b_2 correspondant respectivement aux deux sous-réseaux monocliniques. Plusieurs exemples existent, mais les résultats les plus prometteurs sont trouvés dans le composé $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (fig. 12) qui peut être écrit sous la forme $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)(\text{CoO}_2)_{1,62}$. Le facteur 1,62 correspond au rapport b_1/b_2 et lie les proportions des deux réseaux entre eux de la même manière que x dans Na_xCoO_2 . Des moyens existent pour améliorer les propriétés de ce matériau, de nombreux dopages ont été effectués avec du bismuth^[54] ou de l'argent^[55] sur le site du calcium notamment. Les meilleurs facteurs de mérite sont de l'ordre de 0,5 à 950 K pour une composition $(\text{Ca}_{2,7}\text{Ag}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9)$ ^[55]. Il s'agit cependant d'un matériau composite comportant une phase secondaire à base d'argent qui baisse la conductivité thermique et donc augmente le ZT. Des résultats un peu moindres sont trouvés pour la composition $\text{Ca}_{2,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Na}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ ^[54] avec des facteurs de mérite de l'ordre de 0,3 à 1000 K.

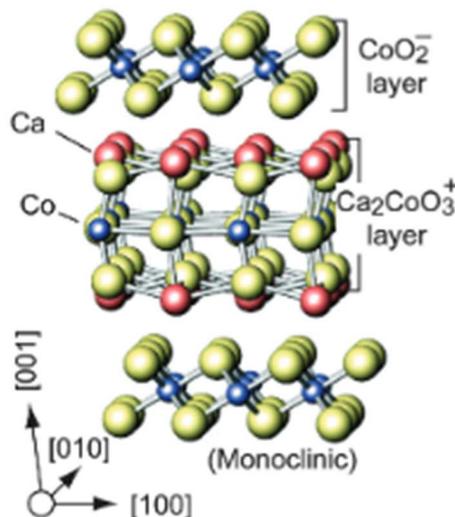


Figure 12 : Structure cristalline de $\text{Ca}_4\text{Co}_3\text{O}_9$

D'autres matériaux comprenant les couches de types CoO_2 existent comme les composés BiBaRhO où le cobalt est remplacé par du rhodium, et BiSrRhO où la couche centrale a une structure cristalline de type wurtzite. Mais, dans les deux cas, des facteurs de puissance assez faibles sont mesurés et l'utilisation de rhodium est très peu attractive pour un matériau thermoélectrique du fait de son coût important^[56].

Le rhodium permet également de trouver les meilleurs facteurs de puissance dans la famille des delafossites. De formule brute AMoO_2 , ces composés possèdent des couches MO_2 similaires à CoO_2 reliées entre elles par une Liaison O-A-O. Le composé $\text{CuRh}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_2$ possède ainsi des facteurs de puissance de $7.10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ ^[57], mais sa conductivité thermique élevée ($8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) empêche l'obtention d'un facteur de mérite élevé. De plus, dans cette même famille, le composé CuFeO_2 est plus prometteur d'un point de vue des éléments utilisés puisque le cuivre et le fer sont très peu coûteux. Un ZT de 0,14 à 1050 K est trouvé pour la composition $\text{Cu}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{FeO}_2$ ^[58] et reste faible de nouveau à cause des conductivités thermiques importantes ($4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1050 K).

De nombreux travaux de recherche ont été et sont toujours effectués sur les matériaux de la famille des misfits de cobalt pour trouver de nouveaux résultats très attractifs à l'instar des monocristaux de Na_xCoO_2 dans d'autres matériaux plus adaptés à la fabrication de modules. Dans ce but, il ne faut pas simplement trouver un matériau qui ait de bonnes propriétés thermoélectriques, mais également deux matériaux aux coefficients Seebeck de signe opposés (p et n) et structurellement proches. Cette condition est d'autant plus difficile à remplir que la totalité de la famille des misfits est composée de matériaux de type p. Des études supplémentaires doivent donc être menées à bien pour espérer pouvoir utiliser ces oxydes dans des applications industrielles. Plusieurs autres familles d'oxydes sont cependant prometteuses et l'une d'elle est le groupe des pérovskites.

I-2-b-ii) LES PEROVSKITES

La plupart des pérovskites sont composées de métaux de transition ou d'éléments du bloc f permettant l'apparition du magnétisme par des couches électroniques partiellement remplies. Dans ce cas, l'apparition et le contrôle de la valence mixte dans ces composés sont possibles et peuvent donc être réutilisés pour améliorer le coefficient Seebeck. Une pérovskite classique possède une formule brute de type ABO_3 avec A, un élément faisant partie des

alcalino-terreux/terres rares, et B des métaux de transition. Des travaux ont été entrepris sur LaCoO_3 et SrCoO_3 pour garder la valence mixte du cobalt décrite précédemment. Ces composés sont des semi-conducteurs et un dopage de type n, mais également de type p est possible. Des dopages au cérium pour le type n et au strontium pour le type p dans LaCoO_3 donnent des valeurs de ZT faibles de l'ordre de 0,18^[60] à 300 K pour le type p et plus faible encore pour le type n^[59]. Ces faibles valeurs sont dues, de nouveau, à une conductivité thermique importante ($4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K) et ceci particulièrement pour le composé de type n.

La différence de propriétés observée entre les deux types de dopage est décrite par un phénomène de blocage de spin (fig. 13) entre $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ par rapport à $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ^[50]. En effet, dans le cas du passage d'un électron sur un ion Co^{3+} à un ion Co^{4+} les états de spin initiaux et finaux sont équivalents et le passage est donc autorisé. En revanche, dans le deuxième cas, l'ion Co^{2+} est en configuration haut spin et la transition vers un ion Co^{3+} ne conserve pas les états de spin initiaux ce qui empêche la transition par le phénomène appelé blocage de spin. Pour trouver de bons matériaux de type n dans ces oxydes, un vif intérêt a été porté aux pérovskites à base de manganèse comme CaMnO_3 . Ici, la matrice est constituée de Mn^{4+} et la configuration électronique $3d^3$ permet uniquement des états bas spin avec aucun électron dans les orbitales eg neutralisant le phénomène de blocage de spin. De plus, les deux valences classiques du manganèse sont +III et +IV permettant un dopage préférentiellement électronique. Des résultats prometteurs ont été obtenus dans ces matériaux avec la composition $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ et un ZT de 0,24 à 973 K par exemple^[61].

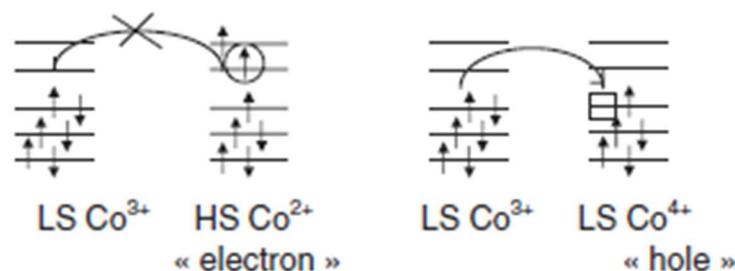


Figure 13: Blocage de spin, origine des différences entre dopage de type n et p^[49]

L'utilisation d'éléments de valence mixte avec les orbitales eg vide est donc un moyen efficace d'accroître la valeur du coefficient Seebeck tout en conservant une bonne conductivité. Il est donc possible d'utiliser cette même méthode pour le composé SrTiO_3 où la substitution du

strontium par du lanthane permet l'apparition d'ions Ti^{3+} et induit un dopage de type n. Comme dans les cas des manganites, les résultats sont prometteurs avec un ZT de l'ordre de 0,2-0,3 à 950 K mais une conductivité thermique trop importante ($4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). [60]

Des matériaux de type n et p sont donc disponibles et relativement peu coûteux dans les pérovskites magnétiques. Cependant, leurs facteurs de mérite restent modérés (autour de 0,3) et les applications possibles avec ces valeurs sont donc limitées. La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés supérieures est donc nécessaire. Les matériaux étudiés dans ces travaux de thèse appartiennent à cette dernière famille d'oxydes : les conducteurs transparents.

I-2-c) LES OXYDES CONDUCTEURS TRANSPARENTS (TCO)

Les oxydes conducteurs transparents sont des semi-conducteurs à grand gap d'où leur transparence et leurs propriétés optiques. Étant des semi-conducteurs, l'optimisation de la concentration en porteurs de charges permet d'obtenir un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés. De multiples applications pour ces matériaux sont possibles particulièrement lorsqu'elles nécessitent un conducteur qui laisse également passer la lumière. C'est le cas d'applications dans les écrans d'affichage ou dans le photovoltaïque par exemple (fig. 14). Cette famille de matériaux est constituée principalement de deux matériaux que nous allons décrire : ZnO et In_2O_3 .

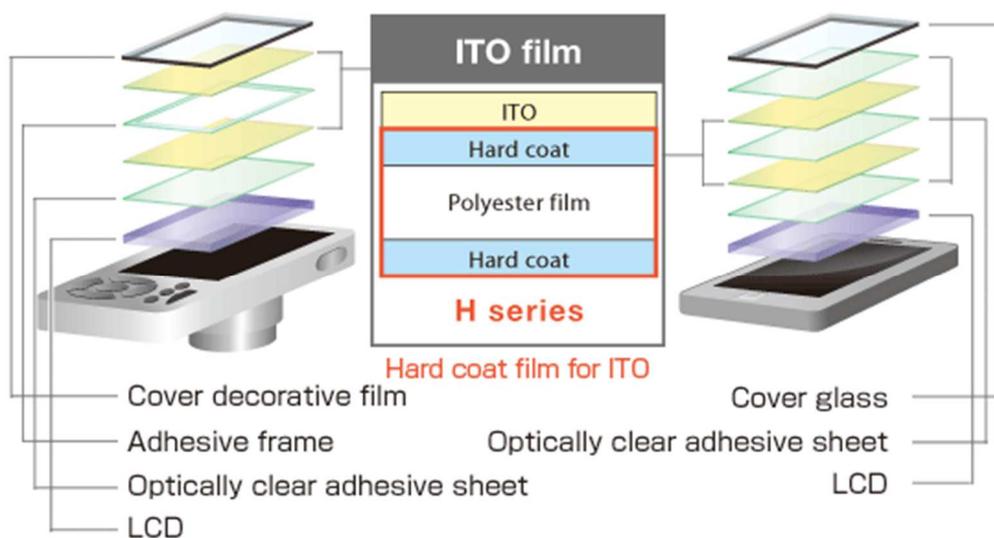


Figure 14: Exemple d'application d'ITO (Indium-Tin Oxyde) faisant partie de la famille des TCO dans le domaine des écrans

I-2-c-i) OXYDE DE ZINC ET DOPAGE

Par définition des TCO, ZnO est un semi-conducteur avec un grand gap électronique (3,5 eV). Il est utilisé pour de multiples applications comme le photovoltaïque, et la piézoélectricité ce qui fait de ZnO un sujet de recherche particulièrement dynamique. C'est un oxyde de structure simple qui cristallise sous la forme wurtzite hexagonale dans les conditions usuelles (fig. 15). Il ne fait pas partie de la famille des métaux de transition puisque ses orbitales 3d sont pleines et ne possède donc pas la même structure électronique qu'un oxyde de cette famille. Ici, le gap électronique se situe entre les orbitales 2p remplies de l'oxygène dans la bande de valence et les orbitales 4s/4p vides du zinc. Cette caractéristique le différencie des oxydes de métaux de transitions qui ont en général une bande de conduction constituée des états 3d peu ou partiellement remplis. Les états 4s ou 4p sont beaucoup moins localisés que les états 3d. Ainsi, les électrons de la bande de conduction de ZnO auront donc une mobilité supérieure. Une mobilité importante est un paramètre essentiel à l'établissement d'une conductivité électrique élevée et contribue à faire de ZnO un matériau thermoélectrique prometteur. De plus, la différence d'électronégativité modérée entre l'oxygène et le zinc permet l'établissement de liaisons iono-covalente dans la structure. Des liaisons au degré de covalence élevé favorisent généralement une bonne mobilité des porteurs de charges. Cependant, le gap électronique de 3,5 eV rend le dopage de ces matériaux nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés thermoélectriques. Il va permettre d'assurer une conductivité électronique importante tout en conservant ou améliorant la conductivité thermique et le coefficient Seebeck.

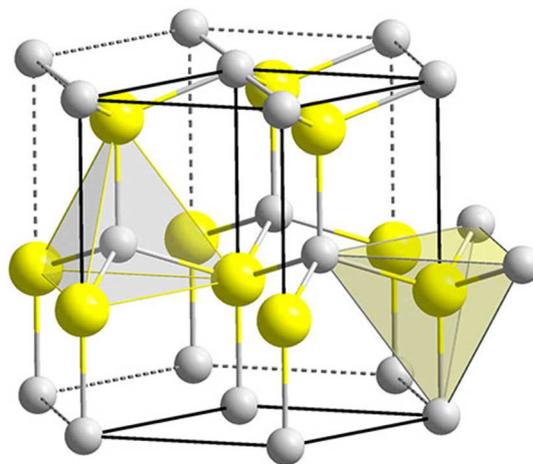


Figure 15: structure cristalline wurtzite de ZnO, en jaune Zn^{2+} et en gris O^{2-}

Les meilleurs résultats pour l'oxyde de zinc dopé ont été rapportés par Tsubota *et al.* avec un ZT d'une valeur de 0,3 à 1000 °C pour le composé $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ ^[62]. Des coefficients Seebeck très élevés sont obtenus en fonction des concentrations de dopants allant de $-130 \mu V.K^{-1}$ à $-250 \mu V.K^{-1}$ à 1000 °C. Les facteurs de puissance obtenus varient fortement en fonction de la quantité de dopants substituée, la valeur moyenne se situant aux alentours de $12 \cdot 10^{-4} W.m.K^{-2}$. Ces valeurs sont inhabituellement importantes pour des oxydes, ce qui a fait de ZnO un candidat très prometteur pour la thermoélectricité. Cependant, ces résultats ont été remis en cause par Guilmeau *et al.* en 2008^[63] qui ont synthétisé des échantillons d'oxyde de zinc en se plaçant dans des conditions similaires. En effet, une conductivité électrique bien plus faible est observée et les facteurs de puissance trouvés n'excèdent pas les valeurs de $4 \cdot 10^{-4} W.m^{-1}K^{-2}$. L'origine de cette différence serait la création de lacunes d'oxygène dans les matériaux du groupe de Tsubota *et al.*, qui auraient pu améliorer grandement la conductivité. La création de lacunes d'oxygène est un moyen permettant d'améliorer la conductivité électronique dans les oxydes de type n. Cependant, l'utilisation d'oxydes en thermoélectricité est justifiée pour des applications à haute température sous atmosphère oxydante du fait de leurs facteurs de mérite plus faible. Or, la quantité de ces lacunes au sein du matériau dans ces conditions est difficilement contrôlable et les propriétés relevées ne seraient donc pas stables. En 2009, les synthèses d'Ohtaki *et al.*^[64] permettent d'obtenir un facteur de mérite de l'ordre de 0,45 à 1273 K dans un échantillon de ZnO codopé à l'aluminium et au gallium. Cependant, les traitements thermiques de synthèse dans cet article sont effectués sous gaz inerte (N_2) à très haute température (1400 °C, 5 h). Ces conditions favorisent la création de lacunes d'oxygène et pourraient expliquer une nouvelle fois ces résultats particulièrement élevés. Cette hypothèse est appuyée par les travaux effectués dans notre groupe par D. Berardan *et al.* qui, après comparaison des propriétés électroniques d'échantillons de ZnO synthétisés sous air et sous atmosphère inerte, concluent sur une forte augmentation du facteur de puissance des échantillons traités sous atmosphère inerte^[65].

Le facteur de mérite de ZnO sous air est donc probablement fortement diminué jusqu'à une valeur approximative de 0.1. Ce résultat est surtout expliqué par une conductivité thermique très élevée variant entre $50 W.m^{-1}K^{-1}$ à température ambiante et $10 W.m^{-1}K^{-1}$ à 1000 °C. La conductivité thermique de ce matériau n'est pas adaptée à des applications thermoélectriques^[62]. En baissant la conductivité thermique de réseau d'un ordre de

grandeur, tout en conservant les propriétés électroniques, il serait possible d'atteindre la valeur unitaire pour le facteur de mérite.

I-2-c-ii) OXYDE D'INDIUM

Concernant l'oxyde d'Indium In_2O_3 , la structure électronique est similaire à celle de ZnO puisque In^{3+} est également de configuration d^{10} . Les remarques concernant l'amélioration de la mobilité des porteurs de charges sont toujours valables dans ce cas. In_2O_3 cristallise dans un système cubique de type bixyde (fig. 16) et il est principalement utilisé dans les écrans d'affichage sous forme de film conducteur transparent. Pour cela, le plus souvent, il est dopé avec de l'étain pour obtenir le composé appelé ITO (Indium Tin Oxyde) de formule chimique $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$. In_2O_3 est un semi-conducteur à grand gap qui, une fois dopé, peut permettre d'obtenir de bonnes propriétés thermoélectriques. Comme beaucoup d'oxydes, le dopage par création de lacunes d'oxygène est efficace dans ce composé^[66]. Cependant, comme évoqué précédemment, ce dopage ne permet pas l'utilisation des oxydes pour des applications sous air. De plus, l'application d'une atmosphère réductrice pour le dopage par création de lacunes d'oxygène tend à réduire l'oxyde d'indium en métal et c'est également un processus difficilement contrôlable. En pratique pour doper l'oxyde d'indium, le codopage sur le site de l'indium est pratiqué avec un cation tétravalent et un cation divalent. Des composés de type $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_3$ où l'électroneutralité devrait être préservée sont obtenus. Malgré cela, les différences de limites de solubilité dans la structure entre le cation divalent et l'étain sont utilisées pour générer des électrons dans la matrice. Un exemple de ce type de matériau est $\text{In}_{1,9}\text{Sn}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ ^[67] où la solubilité du cuivre est inférieure à celle de l'étain ce qui conduit à des valeurs de résistivité très basses. Enfin, pour obtenir les meilleures propriétés thermoélectriques relevées dans ces composés, un seul dopant est utilisé et la limite de solubilité est de nouveau dépassée.

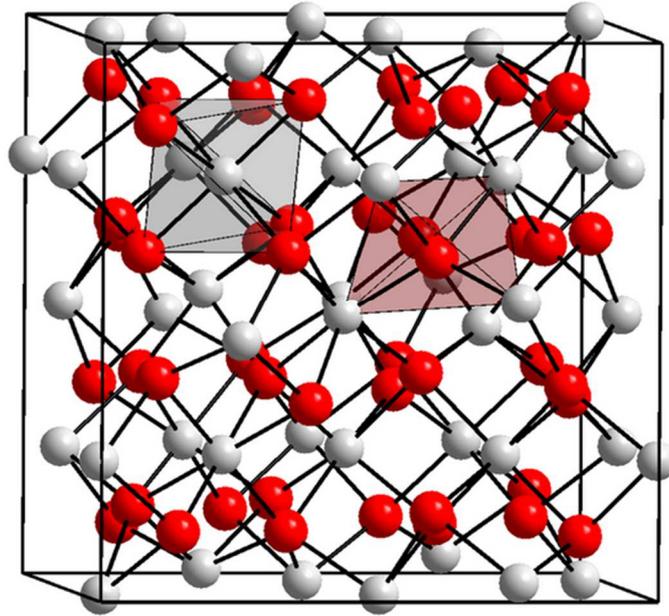


Figure 16 : Structure cristalline d' In_2O_3 de types bixyite, In^{3+} en gris et O^{2-} en rouge

En effet, D. Berardan *et al.*^[68] ont utilisé du germanium pour doper le site de l'indium et ont déterminé une limite de solubilité faible de l'ordre de 1%. Cependant, l'ajout de germanium est efficace pour augmenter les propriétés électroniques. Lorsque la limite de solubilité est dépassée, des inclusions d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ se forment dans la matrice. Ces inclusions diminuent fortement la conductivité thermique de réseau par réduction du libre parcours moyen des phonons. Le facteur de mérite le plus élevé est relevé dans le composite de composition nominale $\text{In}_{1,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_3$ avec une valeur de 0,46 à 1273 K dans lequel la conductivité thermique varie de $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le composé non dopé à $3,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante. Ce composé est l'oxyde de type n possédant la valeur de ZT la plus importante à haute température et à l'air.

Dans ces deux composés, l'impact de la conductivité thermique est très fort. L'oxyde de zinc possède une conductivité thermique très importante qui ne lui permet pas d'atteindre des facteurs de mérite importants. Les mêmes observations pour l'oxyde d'indium où seules des inclusions réduisent la conductivité thermique de réseau. Des solutions supplémentaires doivent être étudiées pour pouvoir améliorer les propriétés de ces matériaux. C'est pour cette raison que certains travaux de Xin Liang se sont intéressés aux diagrammes de phase entre les composés In_2O_3 et ZnO pour des faibles quantités d'indium insérées dans ZnO ^[69]. L'insertion de faibles quantités d'indium au sein de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc

permet une diminution importante de la conductivité thermique. Cette diminution est cependant plus importante que dans le cas d'une substitution classique du zinc par de l'indium. En effet, à partir d'un dopage en indium de 10 %, équivalent à la composition $Zn_{0,9}In_{0,1}O$, des images TEM permettent d'observer la formation d'espacements réguliers entre des plans composés principalement d'indium séparés par une couche composée de zinc mais également d'indium. Ces espacements sont causés par la formation de composés homologues $In_2O_3(ZnO)_m$ possédant une structure lamellaire dont nous parlerons par la suite. Les modélisations apportées par les auteurs ont permis de définir l'impact de la formation de ces couches sur la conductivité thermique comme une résistance thermique de Kapitza^{[70],[71,69]}. Il a également été montré que ce mécanisme de diminution de la conductivité thermique est faiblement dépendant de la variation en température puisque cet espacement dépend principalement de la composition chimique de l'échantillon. Ainsi, la conductivité thermique est diminuée de 14 à 5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300 K et de 4,5 à 2,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 1073 K en passant d'une composition $Zn_{0,98}In_{0,02}O$ à $Zn_{0,9}In_{0,1}O$ respectivement^{[70],[69]}.

D'autres études très récentes menées par Labégorre et al ont permis d'identifier la formation de ces plans dans des échantillons beaucoup moins concentrés en indium^[72]. Une substitution de 0,25% du zinc par de l'indium est suffisante pour observer ces formations planaires indiquant par là une solubilité très faible de l'indium dans la structure ZnO. La fréquence d'apparitions de ces plans augmente avec la concentration en indium, mais à la différence des travaux de Liang et al, les faibles concentrations en indium étudiées ici, génèrent des espacements irréguliers entre les plans. De plus, des défauts appelés pyramidaux sont détectés par MET et sont situés entre les plans d'indium octaédrique et pourraient également contribuer à une réduction de la conductivité thermique. Ici encore, la conductivité thermique et sa dépendance à la température diminue avec l'ajout d'indium ce qui est cohérent avec les précédentes observations. Enfin, ces études montrent néanmoins un effet de l'ajout d'indium sur la conductivité électronique pour obtenir un ZT maximum de 0,08 à 950 K^[72]. Des observations et des conclusions similaires sont retrouvées par Guilmeau et al. concernant l'ajout de petites quantités de gallium (0,5 à 4 %) dans la structure de l'oxyde de zinc^[73]. Dans ce cas également, les espacements inter-planaires se régularisent avec l'augmentation de la quantité de gallium ajoutée. Une amélioration des propriétés thermoélectriques est mesurée et un facteur de mérite d'environ 0,09 à 1000 K est calculé^[73].

Au vu de ces travaux, il est clair qu'une amélioration des propriétés thermoélectriques, et plus particulièrement une diminution de la conductivité thermique de réseau, est possible grâce à la formation de ces plans qualifiés de défauts planaires 2D dans la structure. Un intérêt considérable doit donc être porté aux composés $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$, car une structure lamellaire régulière pourrait être très favorable à une diminution supplémentaire de la conductivité thermique de réseau.

I-2-c-iii) OXYDES LAMELLAIRES $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$

Pour améliorer les propriétés thermoélectriques des TCO de manière générale, il faudrait donc reproduire des structures complexes à partir d'oxydes possédant des propriétés électroniques satisfaisantes. Comme nous l'avons décrit, les oxydes de zinc et d'indium possèdent de bonnes propriétés électroniques une fois dopés, mais une conductivité thermique trop élevée. L'introduction d'une structure complexe pourrait favoriser la diffusion des phonons acoustiques et permettre de diminuer la conductivité thermique de réseau. De plus, la présence de différents plans d'indium dans les structures de la famille homologue de composés $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ permet de générer une résistance thermique de Kapitza importante^[69]. De ce fait, ce sont de parfaits candidats pour la thermoélectricité. La structure des composés $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ et $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ est représentée en figure 17 et la disposition exacte des atomes dans la maille fait l'objet de nombreux travaux de recherche.

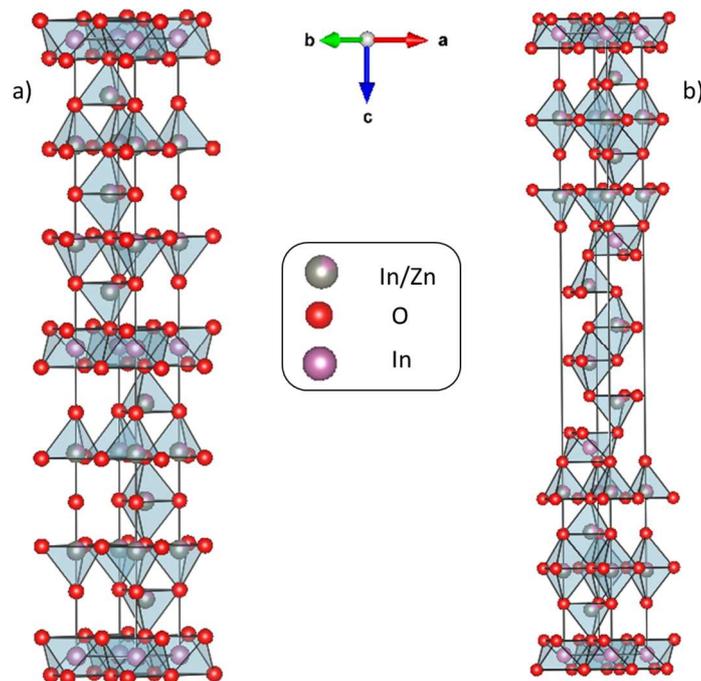


Figure 17: Structure cristalline des composés $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$: a) $m=4$, b) $m=3$

Des calculs et des mesures permettent d'identifier des couches d'oxyde d'indium en configuration octaédrique InO_2^- entre lesquelles sont intercalées une épaisseur de couches qui dépend de la valeur de m $(\text{InZn}_m)\text{O}_{m+1}$ ^[74]. Deux groupes d'espace sont observés en fonction de la parité de la valeur de m : les composés à valeurs de m paires cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ et les compositions impaires $R-3m$. Lorsque la valeur de m est paire, deux couches d' InO_2 sont séparées par m couches d'ions tétra coordonnés délimitées au centre par une couche d'ions penta coordonnés. Deux empilements de ce type sont reproduits selon l'axe c pour obtenir la maille finale (fig. 17a). Si la valeur de m est impaire, deux couches d'ions penta coordonnés sont présentes au centre et l'empilement se répète 3 fois selon l'axe c (fig. 17 b). La répartition des ions Zn^{2+} et In^{3+} dans les couches intermédiaires est aléatoire et aucune résolution exacte de la position des atomes en fonction de la valeur de m n'a pu être effectuée. En se basant sur le critère des rayons ioniques, l'ion In^{3+} possède un rayon plus important que Zn^{2+} et la pentacoordination serait donc favorisée pour In^{3+} . Cependant, des calculs d'enthalpie de formation des composés ont placé l'indium préférentiellement en coordination 4 en ne les regroupant pas dans les couches Penta coordonnées^[74]. Ces calculs nous donnent des premières informations sur la position des atomes, mais la position exacte de chaque atome n'est, à ce stade, toujours pas déterminée. Des travaux supplémentaires ont donc porté sur le sujet, en particulier ceux de Da Silva *et al.* et Yan *et al.* décrivant un nouveau modèle structurel atomique^{[75],[76]}. Dans celui-ci, les atomes d'indium sont répartis dans la structure créant un motif en forme de « zig-zag » où les atomes d'indium et de zinc créant le motif sont en coordination bipyramide à base trigonale avec 5 oxygènes (fig. 18). Les calculs d'énergie totale, en prenant les deux modèles de la limite plane de répartition des atomes d'indium et du « zig-zag » dans la structure, ont permis d'observer une énergie de formation bien plus faible pour le modèle « zig-zag »^[75] Deux raisons justifient cette différence :

- En regroupant les atomes d'indium sur une ligne, un mésappariement dans la structure se crée entre la couche comportant le zinc tétracoordiné et l'indium pentacoordiné ce qui entraîne l'apparition de fortes contraintes au sein de la structure.
- Dans le modèle planaire, les oxygènes ont une coordination trigonale défavorable.

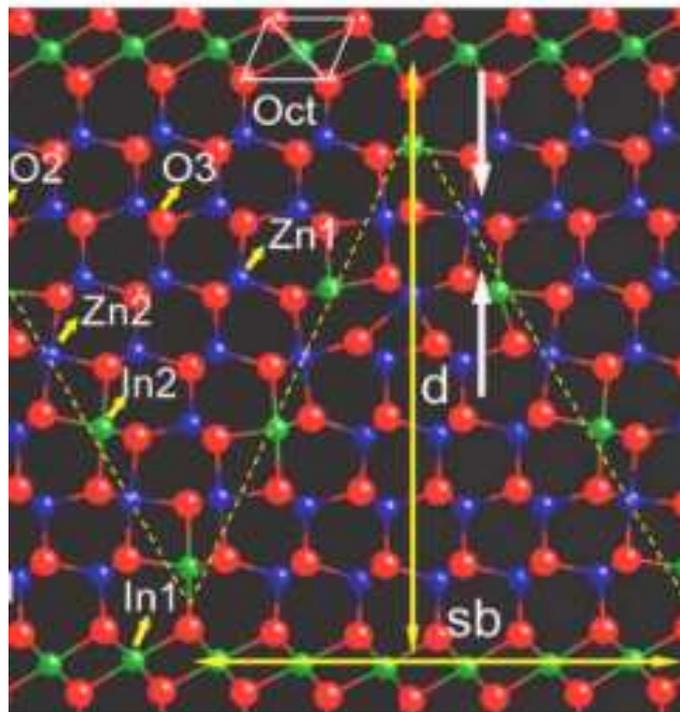


Figure 18 : Figure de répartition de l'indium en "Zig-Zag" dans $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ ^[75]

L'observation de ces propriétés structurales est normalement possible grâce à la microscopie en transmission à haute résolution. Cependant, les auteurs justifient l'observation rare de cette répartition par la mesure d'échantillons trop fins, traditionnellement effectuée en HRTEM pour améliorer la qualité de l'image^[75]. En effet, la différence entre la limite « zig-zag » contenant des atomes de zinc et d'indium et le reste de la couche de ZnO est très faible. Dans ce cas, pour obtenir une bonne visualisation de ce phénomène, la solution serait d'avoir une épaisseur d'échantillonnage supérieure pour accumuler les petites variations enregistrées. Seules certaines images faites en HRTEM attestent donc de ces variations dans la couche $(\text{InZn}_m)\text{O}_{m+1}$. Ces travaux ont permis une description théorique précise des positions atomiques pour les composés dont la valeur de m est comprise entre 1 et 6^[76]. La stabilité de ce modèle est confirmée par des calculs de DFT encore plus récents comparant l'énergie de 4 types de modèles de répartition différents^[77].

Concernant la synthèse de ces composés, le groupe de Kimizuka *et al.* est un des premiers à s'y être intéressé et à rapporter l'existence de composés homologues avec des valeurs de m allant de 3 à 9 en ajoutant 11 et 13^[78]. Ces synthèses sont effectuées par recuit à la température très élevée de 1350 °C en tubes de platine scellés pour éviter la volatilisation des composés jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. Cette méthode de synthèse est

assez répandue pour l'élaboration de matériaux nécessitant une très haute température. Elle est cependant très coûteuse par l'utilisation de platine. De plus, le scellement par arc électrique du tube est un procédé difficile à mettre en place. Néanmoins, ces synthèses ont servi de référence aux travaux subséquents, particulièrement grâce aux données cristallographiques obtenues à partir d'échantillons monocristallins et polycristallins pour les composés homologues. Par la suite, d'autres méthodes de synthèses ont été décrites par le groupe de *Moriga et al.* notamment, qui proposent d'entourer la pastille voulue de poudre sacrificielle de même composition lors des traitements thermiques. De cette façon, la pastille est protégée d'une volatilisation trop importante^[79]. Ces travaux ont permis l'établissement d'un diagramme des conditions de synthèses pour les composés $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ pour des valeurs de m allant jusqu'à 15. (fig. 19)

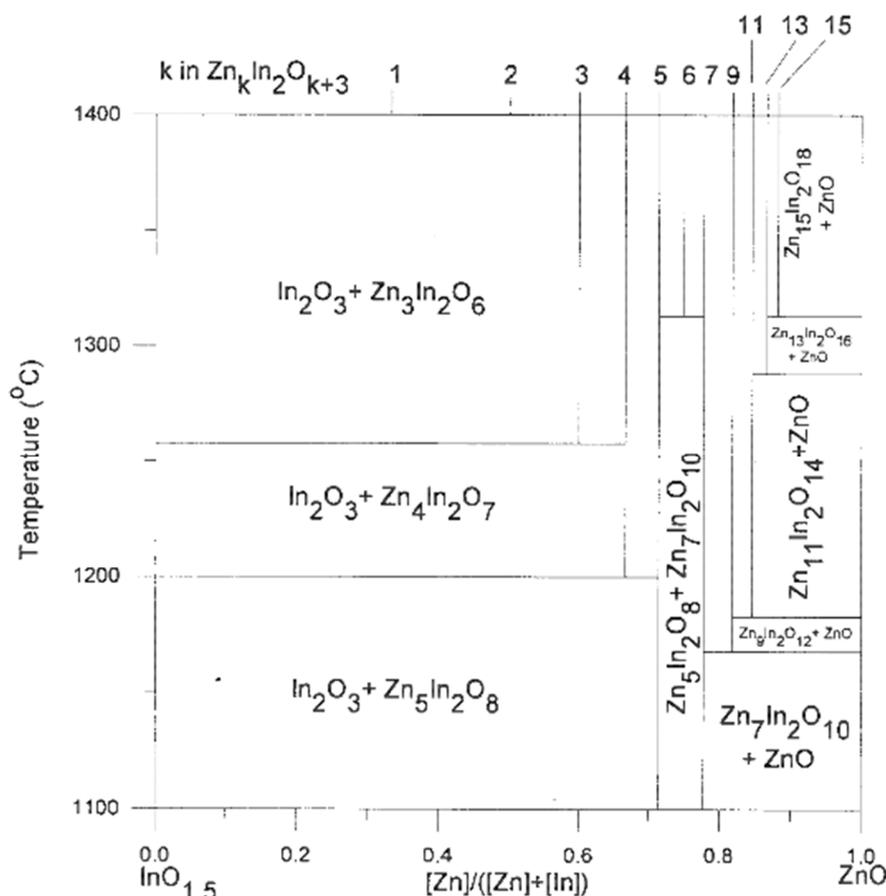


Figure 19: Diagramme de phases pour le Système $\text{InO}_{1,5}/\text{ZnO}$ ^[79]

Ce diagramme démontre la difficulté pour synthétiser certaines phases, en particulier pour les hautes valeurs de m (1350 °C pour $m=15$), mais également l'absence de composés à m pairs au-dessus de $m=6$. La procédure de protection des échantillons est réutilisée dans plusieurs

travaux^{[80],[81,82]} mais les quantités importantes de poudres sacrifiées dans cette procédure ne sont cependant pas très adaptées pour des applications industrielles. De plus, cette technique ne permet pas un contrôle total sur la volatilisation au sein de l'échantillon. En thermoélectricité, l'obtention de matériaux polycristallins et denses est essentielle pour conserver les propriétés de transport. Or, dans la famille $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$, des températures très élevées sont nécessaires non seulement pour obtenir la phase voulue, mais également pour densifier le matériau^{[78],[79-90]}. Kosir *et al.* rapportent notamment des températures de densification complète supérieure à 1400 °C pour le composé $m=5$ ^[83].

De nouvelles méthodes de synthèses, particulièrement celles par voie liquide, visent donc à obtenir des particules plus fines pour faciliter cette densification en utilisant également des systèmes d'assistance à la densification (SPS, Hot pressing...). C'est le cas des travaux récents de Liang *et al.* qui utilisent des synthèses par combustion de gel combinées à des traitements thermiques classiques (1150 °C, 1250 °C durée variable) afin d'obtenir des composés denses et monophasés à l'équilibre^{[80],[70,82]}. Le groupe de Kikkawa *et al.* a également réussi à obtenir des nanocristaux dès 350 °C, utilisant aussi une méthode de combustion de gel et une quantité d'acide citrique variable. La combustion de l'acide citrique aurait permis d'atteindre des températures locales et instantanées très importantes nécessaires à la cristallisation^[85].

Les méthodes en solution possèdent de nombreux avantages, notamment de garantir un mélange homogène dans le cas de combustions de gel. Cependant, celles-ci sont souvent difficiles à optimiser et très sensibles aux conditions d'utilisation (volume des verreries, gradient thermique, ...).

Enfin, quelques travaux rapportent l'élaboration de composés monophasés obtenus avec des températures très élevées (>1300 °C) sans protection particulière de l'échantillon^{[83],[84,86-89]}. Ces composés seraient donc relativement stables même portés à très haute température. Ces résultats s'opposent cependant au reste de la littérature où les échantillons sont protégés pour des traitements thermiques dépassant 1200 °C.

Les propriétés thermoélectriques de ces matériaux, étudiées à plusieurs reprises, ont montré des résultats prometteurs. La conductivité thermique très élevée des TCO était la raison principale de l'étude de composés lamellaires comme $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ pour des applications thermoélectriques. De nombreux travaux font part d'une conductivité thermique très faible

sur une large gamme de compositions^{[83],[80,82,84-90]}. Ainsi, les meilleurs résultats sont trouvés pour des valeurs de m modérées allant de 4 à 9 et pour des valeurs de conductivité thermique variant entre 4 et 2 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 800 °C. Cette diminution de la conductivité thermique est clairement due à l'établissement d'une structure complexe lamellaire qui réduit considérablement la propagation des phonons acoustiques dans le matériau. La structure lamellaire peut également permettre d'induire une anisotropie des propriétés par texturation et une amélioration des propriétés est donc possible par cette voie. Cette hypothèse est confirmée par les mesures de conductivité thermique où la plupart des faibles valeurs proviennent de composés texturés^{[87],[88-90]}. La texturation est ici effectuée en utilisant des particules de $\text{ZnSO}_4\cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ en forme de plaquettes comme *template* réactif. Le mélange des plaquettes et de l'oxyde d'indium est ensuite broyé mécaniquement avec un solvant toluène/éthanol et un plastifiant est ajouté. La pâte obtenue est coulée en bandes de 200 μm et des barreaux rectangulaires de ces couches sont ensuite empilés et recuits à 1150 °C. La dernière étape comprend un pressage isostatique et un recuit à haute température (1550 °C) pendant 2 h. Néanmoins, certaines des mesures de conductivité thermique sont réalisées uniquement dans la direction perpendiculaire au plan de pressage ce qui, dans le cas d'une texturation, peut permettre d'obtenir des valeurs de conductivité très faibles^[88]. Or, en thermoélectricité, les mesures des propriétés électroniques et thermiques doivent être faites dans le même plan pour définir un facteur de mérite ayant un sens physique. Dans des conditions anisotropes, connaître les valeurs de conductivités thermiques dans toutes les directions de l'espace est donc essentiel. Dans cette situation, cela nécessiterait des nouvelles mesures parallèles au plan de pressage.

La famille de composés $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ne se comporte pas comme des semi-conducteurs classiques non dopés. En effet, dans le cas présent, la conductivité électronique du matériau est déjà importante sans dopage^{[86],[83,88,89]}. De plus, la conductivité varie très peu avec la température ce qui ne correspond pas au comportement d'un matériau semi-conducteur. Pendant longtemps, l'origine exacte de cette conductivité est restée inconnue. Cependant, grâce aux travaux de modélisations structurales précédemment présentés, d'autres groupes se sont intéressés à la problématique. C'est le cas des travaux de Peng *et al.* et de Hopper *et al.* qui étudient, par calcul de DFT, la concentration de défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène^{[91],[92]}. Leurs conclusions mettent en lumière la création de grandes

quantités de défauts d'antisites In_{Zn} dans la limite en « zig-zag » de la couche intermédiaire $(\text{InZn}_m)\text{O}_{m+1}$ et les rendent principaux responsables de la création des porteurs de charges^{[91],[92]}. Ces travaux sont appuyés par des mesures expérimentales et l'accord entre calcul et expérience est très bon. La concentration en indium diminue avec la valeur de m et la concentration de défauts diminue donc également, expliquant l'abaissement de conductivité électrique dans ces matériaux pour des valeurs de m plus élevées^{[91],[92]}. La présence de lacunes d'oxygènes est elle aussi efficace pour la production de porteurs de charges, cependant en présence d'une forte pression partielle d'oxygène, la concentration de ces lacunes est très faible^[92]. Dans les conditions d'utilisation de ces oxydes en thermoélectricité, les antisites seraient donc les principaux créateurs de porteurs de charges. De multiples mesures indiquent des valeurs de conductivité électronique de l'ordre 100 S.cm^{-1} pour des composés à valeurs de m faibles non dopés ($m= 3,4,5$)^{[86],[87-90,83]}. Ces valeurs diminuent fortement pour des hautes valeurs de m ($= 15, 18$) atteignant 10 S.cm^{-1} ^{[82],[83]}. Afin d'améliorer ces propriétés, plusieurs dopants ont été substitués sur le site de l'indium comme Co, Y, Ca, Fe ou Mg^{[89],[86,87,93]}. Les résultats sont, pour la plupart, assez mitigés et la conductivité électrique n'est pas grandement améliorée, et même diminue dans certains cas et plus particulièrement dans le cas de dopages trop importants^[93]. Néanmoins, la possibilité d'obtenir des propriétés électroniques équivalentes ou supérieures par l'insertion de dopants est un critère important. En effet, l'amélioration des propriétés par les défauts est une méthode réversible. Une utilisation à haute température des composés, par exemple, pourrait entraîner une diminution de la concentration en défauts par des processus de diffusion, dégradant ainsi les propriétés. Cette idée est bien illustrée par l'étude de la concentration de dopants en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène décrite précédemment^{[91],[92]}. De plus, la concentration en défauts dépend bien souvent de la méthode de synthèse et pose donc un problème sur la reproductibilité des résultats. Les dopants permettent un contrôle extrinsèque de la concentration en porteurs et une stabilité supérieure des propriétés.

Enfin, en ce qui concerne le coefficient Seebeck, les résultats obtenus suivent un comportement classique pour des semi-conducteurs avec la diminution du coefficient quand la conductivité électronique augmente. On obtient donc des valeurs de coefficient Seebeck allant de -100 à $-200 \mu\text{v.K}^{-1}$ pour des valeurs de m faibles ($m=3,4,5$)^{[86],[87-90,83]} et entre -220 et

-300 $\mu\text{V.K}^{-1}$ pour des valeurs de m élevées ($m=15, 18$)^[83]. D'importantes différences dans les valeurs de conductivité électronique sont présentes selon les travaux, mais une tendance à la diminution du coefficient Seebeck quand la conductivité électronique augmente est toujours conservée. Un bon compromis s'obtient donc dans les m faibles à intermédiaires et particulièrement dans la composition $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ ^{[89],[83,86,88,90,93]} qui en fait la composition la plus étudiée. Les facteurs de mérite trouvés pour cette composition dopée à l'yttrium et au calcium sont de 0,15^[88] et 0,23^[87] respectivement à 1050 K. Ces valeurs ont ensuite été améliorées dans ces mêmes travaux par des processus de texturation similaires aux précédents permettant d'atteindre des facteurs de mérite de l'ordre de 0,3-0,35 pour $m=5$ dopé à l'yttrium à la même température^[88]. Ces résultats peuvent cependant être faussés du fait de la mesure de la conductivité thermique dans la seule direction perpendiculaire au plan de pressage. La conductivité électronique est, en général, mesurée dans le plan de texturation contrairement à la mesure de conductivité thermique. Calculer un facteur de mérite dans des composés texturés avec des mesures obtenues selon des directions différentes peut conduire à surestimer cette valeur.

Les résultats obtenus sur ces matériaux sont prometteurs, particulièrement en ce qui concerne la baisse importante de la conductivité thermique de réseau. Cependant, les facteurs de mérite obtenus sont encore inférieurs à ceux des composites In_2O_3 et ne concurrencent pas non plus ceux des intermétalliques à haute température (SiGe). Des améliorations doivent être apportées pour permettre une utilisation industrielle des composés homologues $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$.

I-2-c-iv) OXYDE LAMELLAIRE : $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

Afin d'améliorer les propriétés de ces oxydes, une des possibilités est de s'intéresser aux oxydes $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Ce sont des matériaux dérivés des composés homologues $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ dans lesquels un atome d'indium est substitué par un atome de gallium. L'ion Ga^{3+} est également de configuration $3d^{10}$ et la substitution ne devrait donc pas changer particulièrement la structure électronique et, de ce fait, avoir un faible effet sur les propriétés électroniques. Le remplacement par un ion Ga^{3+} avec un rayon plus petit devrait cependant distordre les polyèdres de coordination et complexifier cette structure d'autant plus. Le libre

parcours moyen des phonons serait réduit davantage tout comme la conductivité thermique de réseau.

L'objectif de ce projet de thèse est d'étudier les synthèses de ces composés homologues afin de mesurer les propriétés thermoélectriques et déterminer le composé à valeur de m possédant les meilleures propriétés thermoélectriques.

Pour la structure cristalline du composé, beaucoup de similarités sont retrouvées avec les oxydes précédemment décrits. Les mêmes groupes d'espace pour les phases à valeur de m paires et impaires sont retrouvés et la structure consiste toujours en un enchaînement de couches InO_2^- et de couches $(\text{GaZn}_m)_{m+1}$ intercalées^{[95],[94,96]}. Le gallium a donc pris la place de l'indium dans les couches interstitielles. La position du gallium dans la structure de ce composé fait, également, débat dans la communauté scientifique. La difficulté supplémentaire pour ce composé est de différencier le gallium du zinc par des mesures expérimentales donnant des informations sur la structure (STEM, HRTEM, DRX). Le gallium étant situé à la suite du zinc dans le tableau périodique et les ions métalliques étant de configurations électroniques similaires, la distinction par ces techniques est très difficile. D'après les données cristallines obtenues par les groupes de *Narendranath et al.* et de *Keller et al.*, on pourrait supposer que le gallium se place uniquement en coordinence bipyramide à base trigonale^{[95],[94]}. Cependant, les mesures en RMN du gallium faites par le groupe de *Narendranath et al.* indiquent une évolution de la coordinence de 5 à 4 avec l'augmentation de la valeur de m de 1 à 4^[94]. De plus, des mesures en EXAFS pour le zinc confirment ces observations en indiquant le même type de tendance dans la coordinence du zinc^[94]. Le nombre de sites tétraédriques augmentent avec la valeur de m et ces données permettent donc de conclure à une répartition aléatoire des atomes de gallium et de zinc dans les couches intermédiaires. La distorsion des polyèdres est cependant bien présente avec des distances Ga-O sur le plan trigonal et celles avec les oxygènes apicaux qui diffèrent de $0,4\text{Å}$ ^[94].

Les mêmes travaux que ceux évoqués précédemment ont décrit brièvement le cas des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Des contraintes moins importantes ont été calculées dans la couche ZnO liée au modèle planaire que ceux concernant $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ^[77]. Ces contraintes favorisent toujours le modèle zig-zag évoqué précédemment pour la répartition du gallium, mais cette fois-ci, la visualisation de cet effet par des images HRTEM est beaucoup plus difficile. Des calculs d'optimisation de structure ont cependant été effectués sur une composition $m=6$ ^[97].

Ceux-ci sont arrivés à la même conclusion décrivant la création d'une répartition de type zig-zag du gallium au travers des couches intermédiaires relâchant légèrement ces contraintes et qui serait donc plus favorable (fig. 20). La contrainte créée par un modèle planaire diminuée entre l'indium et le gallium et la difficulté d'observation des structures en zig-zag laissent cependant matière à débat encore aujourd'hui concernant la répartition exacte des atomes en fonction de la valeur de m .

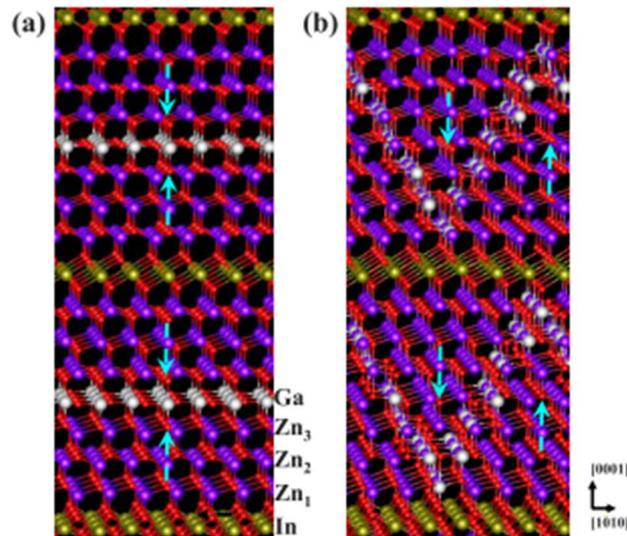


Figure 20 : Représentation du composé $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_6$ ^[97] :
a) modèle planaire , b) modèle Zig Zag

Dans les synthèses des matériaux $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$, les pionniers sont les mêmes groupes de recherches que ceux cités pour $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$. Les groupes de Nakamura *et al* et Kimizuka *et al* ont rapporté une méthode de synthèse efficace à 1350 °C en tubes de platine scellés^{[98],[78]}. Ce procédé est réutilisé pour la synthèse de la plupart des composés sous forme polycristalline^{[94],[95,96]}. Ces groupes rapportent cependant une nette augmentation des temps de synthèse nécessaires pour obtenir les phases voulues en comparaison à $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ^{[98],[78]}. Cette observation est retrouvée dans la plupart des travaux qui ont étudié ces synthèses par la suite où les composés monophasés sont rarement obtenus. Plus la valeur de m augmente, plus ces composés sont difficiles à obtenir et un mélange de phases comprenant la composition désirée ainsi que le composé $m-1$ est observé^[94]. On peut en conclure qu'avec l'augmentation de la valeur de m , les composés à valeur de m consécutives ont probablement des énergies de formation très proches et un mélange de phase est donc obtenu lors de la synthèse d'une composition précise. De plus, comme nous l'avons vu précédemment,

l'utilisation de températures trop élevées entraîne la volatilisation de l'oxyde de zinc de la structure et des composés à valeurs de m inférieures ont la possibilité d'être formés.

Une problématique identique de coût pour les synthèses en tubes de platine se pose et plusieurs nouvelles solutions sont développées. La plupart du temps, les TCO sont utilisés sous forme de films pour des applications optiques comme nous avons pu l'évoquer précédemment. Une grande partie des synthèses dans la littérature s'orientent donc vers cette mise en forme avec des méthodes de pulsed laser deposition^{[99],[100]} (PLD) ou de magnetron sputtering^{[101],[102-104]}. Ces synthèses nécessitent une cible de composé $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ pour effectuer les dépôts et nos travaux cherchent à synthétiser les matériaux massifs pouvant être utilisés comme cibles. Une étude d'Adhikari *et al.* a montré que la qualité et les propriétés des films déposés par ces méthodes dépendent grandement de la qualité cristalline de la composition et de la densité des cibles utilisées^[105].

La synthèse et la densification des matériaux $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ par voie liquide a donc suscité beaucoup d'intérêt. Plusieurs méthodes existent, notamment des synthèses par co-précipitation. Les travaux de Fukuda *et al.*^[106] décrivent l'élaboration de nanoparticules d'oxydes en dissolvant les nitrates métalliques dans une solution de mélange eau/éthylène glycol en présence d'urée. L'éthylène glycol, solvant polaire à constante diélectrique élevée, permet la séparation des ions métalliques et favorise la formation de nanoparticules. Les nanoparticules sont précipitées en chauffant la solution à une centaine de degrés pendant 5h. Elles sont ensuite isolées et retraitées thermiquement à des températures élevées (jusqu'à 1 000 °C). Une autre approche dans cette voie est donnée par les travaux de Wu *et al.*^[107] dans lesquels les nitrates métalliques sont formés par dissolution directe des métaux dans de l'acide nitrique. Un ajout contrôlé de soude à basse température (10 °C) permet la précipitation des nanoparticules des trois hydroxydes métalliques $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{In}(\text{OH})_3$ et $\text{Ga}(\text{OH})_3$, l'un à la suite de l'autre, en utilisant les différences de constantes de solubilité de chacun. De la même façon que précédemment, les nanoparticules sont isolées puis retraitées à haute température (jusqu'à 1200 °C) pour des périodes de temps variables. Ainsi, des pastilles de composition InGaZnO_4 sont obtenues monophasées et denses. Cette approche est réutilisée dans les travaux très récents de Liu, J.-A. *et al.* où le pH est contrôlé et une même température de 10 °C est utilisée pour obtenir la précipitation des nanoparticules^[108]. La

différence est apportée par l'utilisation du CSP (*Cold Sintering Process*) pour améliorer la densification sans réduire le pallier de traitement thermique final fixé à 1200 °C.

Ces synthèses permettent l'obtention de la phase voulue en un temps court et l'utilisation de nanoparticules est un grand avantage pour réduire les températures de densification très élevées des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Néanmoins, les températures utilisées pour densifier les composés sont toujours supérieures ou égales à 1200 °C malgré les aides à la densification. De plus, seul InGaZnO_4 est étudié, or plus la valeur de m augmente plus la densification est difficile^{[98],[78]}. On peut donc supposer que les températures de densification de ces composés seront plus importantes. Cette remarque est également appuyée par les travaux très récents de Ming-Wei Wu *et al.* qui étudient les différences de densification entre un échantillon de composition $m=1$ et $m=2$ ^[109]. Une densification optimale est obtenue aux alentours de 1250 °C et de 1350 °C pour ces compositions $m=1$ et $m=2$ respectivement. Les températures utilisées ici entraînent des volatilisations importantes dans les échantillons ce qui est souligné par les auteurs par des analyses thermogravimétriques. Des recherches complémentaires en vue d'améliorer la densification à plus basse température de ces composés sont donc nécessaires. Enfin, les synthèses par coprécipitation sont très difficiles à maîtriser et à optimiser, car la conservation des proportions en éléments métalliques implique une précipitation complète des nanoparticules. Cette précipitation dépend d'un grand nombre de facteurs (durée des traitements, concentration en réactif, température, pH...) et l'optimisation serait donc m dépendante.

Des méthodes par voie sol-gel ont également été développées permettant d'aboutir à des films polycristallins de composition contrôlable^{[110],[111-114]}. Le problème principal de la déposition de films de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ par voie sol-gel réside en l'obtention de films amorphes. Cette tendance est due au mésappariement important des structures cristallines des substrats et des matériaux $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Pour améliorer cet appariement, de multiples exemples montrent le dépôt d'une couche intermédiaire de ZnO entre le substrat et la composition $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ amorphe^{[110],[111-113]}. L'utilisation de cette couche favorise grandement la cristallisation du film amorphe lors des traitements thermiques finaux et les observations laissent à penser que la couche intermédiaire de ZnO se diffuse au sein du composé $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ formant des composés à valeurs de m supérieures. Il serait donc possible de former des films polycristallins et de changer la composition avec l'épaisseur de la

couche de ZnO. Les températures de recuits finaux utilisés sont ici beaucoup plus faibles et situées aux alentours de 900 °C. Cette différence est principalement causée par la formation de films où la densité n'est, en général, pas mesurée clairement. Une amélioration de cette densité nécessiterait probablement des recuits à plus haute température.

Enfin, les travaux de Yang Liu *et al.* décrivent un nouveau type de synthèse en solution permettant d'aboutir à de grandes quantités de produits en une fois^[115]. La synthèse consiste en la création d'une pâte à la viscosité contrôlée par ajout d'un dispersant et d'un liant à une solution aqueuse contenant des nanoparticules d'oxydes binaires^[115]. La pâte est ensuite créée par broyage planétaire de cette solution pour être ensuite versée dans un moule et recuite à des températures variables (800-1500 °C pendant 8 h). Les analyses par diffraction des rayons X montrent une composition InGaZnO_4 contenant de faibles quantités d'impuretés. Cependant, les températures nécessaires pour densifier les composés obtenus sont, une nouvelle fois, très élevées (~1400°C) et des dégradations importantes des échantillons sont possibles.

Comparativement à $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$, très peu de littérature existe sur la mesure des propriétés thermoélectriques des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Les premières mesures de propriétés thermoélectriques sur les compositions $m=1,3$ et 5 ont été effectuées par Moriga *et al.*^[116]. Des valeurs de conductivité électronique de même ordre de grandeur que celle des matériaux $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ sont mesurées et une tendance similaire dans la diminution de cette conductivité avec l'augmentation de la valeur de m est observée. Cependant, ces mesures ne correspondent pas à celles effectuées plus tard par le groupe de Murat *et al.*^[117]. De même que dans les autres travaux précédemment décrits de cette équipe, l'origine des propriétés électriques dans la composition $m=1$ est ici détaillée en étudiant l'évolution de la concentration des différents défauts en fonction de la pression partielle en oxygène. De la même façon que pour $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$, cette étude a révélé que les donneurs majoritaires sont des antisites Ga_{Zn} dans les couches intermédiaires pour des pressions partielles d'oxygène faible. Cependant, dans le cas d' InGaZnO_4 avec un traitement sous air, ces défauts sont compensés par la création importante de lacunes d'indium entraînant des valeurs de conductivité plus faibles^[117]. Ces calculs sont confirmés par la mesure expérimentale d'un échantillon InGaZnO_4 , où des valeurs inférieures de deux ordres de grandeur à celles de Moriga *et al.* sont observées^{[116],[117]}. En outre, ces travaux donnent une bonne visualisation

du fonctionnement de la génération de porteurs de charges dans ces matériaux dans lesquels les lacunes d'indium peuvent rendre le dopage difficile. En outre, le nombre de mesures des propriétés électriques sur des échantillons polycristallins massifs de ces matériaux est très réduit et un approfondissement dans ce domaine est nécessaire pour pouvoir tirer des conclusions.

Concernant la conductivité thermique, les travaux de Moriga rapportent également des conductivités thermiques légèrement inférieures à celles d' $\text{In}_2\text{O}_3\text{ZnO}_m$ avec des valeurs de l'ordre de $1,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour une composition $m=3$ ^[116]. Une publication récente relève également des conductivités thermiques très faibles sur des films cristallins d'un composé $m=1$ et rapporte des valeurs de conductivité thermique inférieure à $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[118] ce qui est très prometteur. Cependant, la plupart des études ont été effectuées sur des films amorphes et très peu de données concernant les composés cristallins existent.

Des calculs ont permis d'obtenir la structure électronique de ces composés homologues et d'établir la valeur du gap électronique de la composition $m=1$ aux alentours de $3,29 \text{ eV}$ ^[119]. Au vu des premières valeurs de conductivité électronique mesurées et de la valeur du gap électronique, l'insertion de dopants dans la structure est donc nécessaire pour envisager des applications thermoélectriques et ces études n'ont pas encore été menées à bien. Les premières pistes de réflexions ont été données par le groupe de W. Assenmacher *et al.* avec la synthèse d'une nouvelle composition dans des cristaux d' InGaZnO_4 dérivant légèrement de la stœchiométrie idéale^[120]. L'utilisation de cette variation de stœchiométrie pourrait permettre d'améliorer les propriétés électroniques. Des travaux également très récents, par le groupe d'Eichorn *et al.* décrivent la synthèse d'un composé où l'indium est totalement cosubstitué par de l'étain et du zinc^[121]. Une substitution similaire avec de l'antimoine est également rapportée par le groupe de Garling *et al.*^[122]. Il y a donc une possibilité de doper sur le site de l'indium de la même façon que dans $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$, mais ici les propriétés électroniques du composé n'ont pas été étudiées.

À ce jour, des résultats prometteurs sont trouvés pour les synthèses et pour les propriétés thermoélectriques des matériaux $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Cependant, un grand nombre de points restent à éclaircir pour vérifier les possibilités de ces matériaux en thermoélectricité. Le manque d'informations sur les synthèses et la densification sans tubes de platine scellés ainsi que sur la mesure des propriétés en lien avec la valeur de m de ces composés, est la raison

principale qui a motivé ce projet de thèse. L'objectif de cette thèse sera donc de trouver une méthode de synthèse peu onéreuse et applicable industriellement permettant l'élaboration d'une large gamme de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ monophasés et denses. Une fois les composés synthétisés, les propriétés thermiques pourront être mesurées et reliées précisément à la composition élaborée. Enfin, l'étude des propriétés électroniques de ces semi-conducteurs à large gap nécessitera de trouver une méthode de dopage optimale et stable dans les conditions d'utilisation finale des composés (à haute température sous atmosphère oxydante). Une fois ces conditions réunies, la mesure des propriétés électroniques pourra être réalisée et permettra de conclure sur les performances de ces matériaux pour le domaine de la thermoélectricité.

I-3) CONCLUSION

La thermoélectricité offre de nombreuses possibilités et la recherche est très dynamique dans ce domaine particulièrement ces dernières années. Nous avons pu observer un grand nombre de matériaux utilisables pour l'élaboration de modules thermoélectriques et avons décrit leurs propriétés. Nombre d'entre eux font partie de la famille des intermétalliques et cette famille possède le potentiel le plus important pour des applications dans un proche avenir. Cependant, le manque de matériaux stables à l'air et à haute température nécessite la recherche de nouvelles familles de composés. C'est pourquoi les oxydes font partie des meilleurs candidats. Beaucoup de matériaux sont déjà très prometteurs, mais de nombreuses recherches sont encore nécessaires pour égaler les facteurs de mérites des intermétalliques. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse pour étudier les propriétés des oxydes thermoélectriques à structure lamellaire complexe.

Chapitre II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ces travaux ont nécessité l'optimisation des méthodes de synthèse et l'utilisation de techniques de caractérisations variées. Dans cette partie, l'intérêt sera dans un premier temps porté sur les méthodes utilisées pour la synthèse des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. La technique de densification par Spark Plasma Sintering et la nécessité de son utilisation dans le cas de nos échantillons seront ensuite présentées. Enfin, les diverses techniques de caractérisation et de mesures de propriétés physiques seront décrites.

II-1) SYNTHESSES DES COMPOSES $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

II-1-a) SYNTHESE PAR VOIE SOLIDE

La pesée en quantité stœchiométrique des différents oxydes métalliques de Zinc (ZnO 99,99 %, Alfa Aesar) d'Indium (In_2O_3 99,99 %, Alfa Aesar) et de Gallium (Ga_2O_3 99,99 %, Alfa Aesar) est réalisée avec une précision de $\pm 0,2$ %. Les mélanges manuels sont réalisés dans un mortier en agate pendant 15 minutes. La méthode du broyage planétaire est utilisée lors des différentes étapes de broyage mécanique afin d'obtenir des poudres homogènes et fines. Pour tous les échantillons, un appareil de type Fritsch « pulverisette 7 premium line » (fig. 21b) est utilisé en introduisant le mélange de poudres dans une jarre en agate de 20 ml équipée de 5 billes de 10 mm de diamètre en agate également (fig. 21a). Un broyeur planétaire est composé d'un plateau rotatif comportant deux emplacements à jarres. Lors du broyage, le plateau et les jarres tournent dans des directions opposées. La rotation des jarres entraîne une friction contre ses parois, alors que la rotation du plateau projette les billes au travers de la jarre. La résultante des deux forces centrifuges va permettre une friction entre la poudre et les billes, mais également des impacts lors des projections et induire ainsi un broyage homogène.

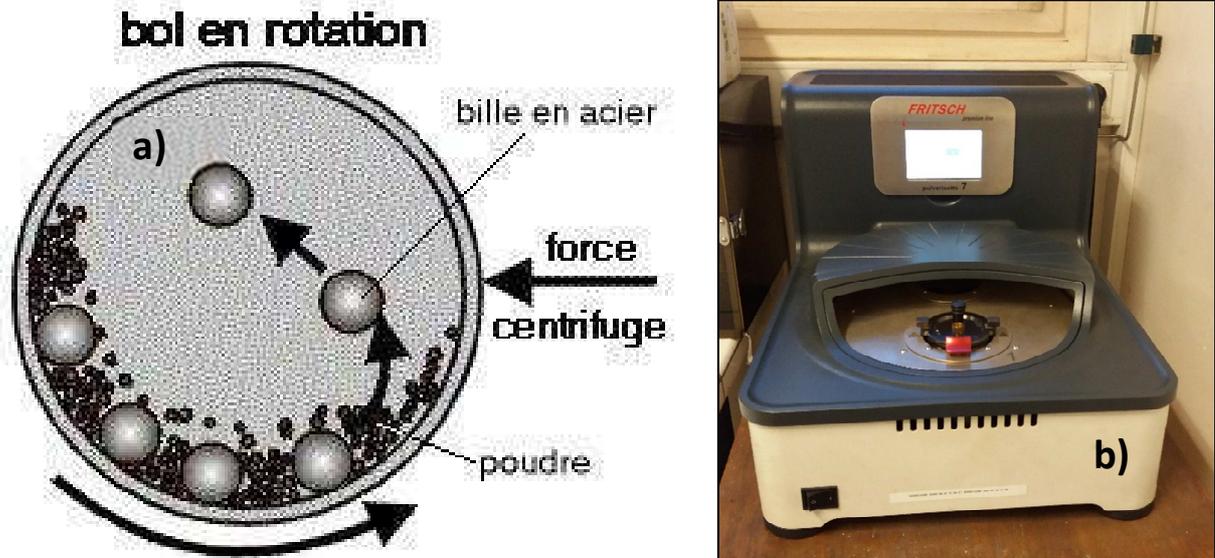


Figure 21: a) Schéma de broyage des poudres, b) Broyeur Planétaire.

Le programme de broyage choisi est composé de 12 cycles de 5 minutes à une vitesse de 350 tours par minute avec une pause d'une minute entre chaque cycle permettant de changer le sens de rotation totalisant un temps de broyage d'une heure. La vitesse de rotation choisie permet un broyage approprié en évitant la dégradation progressive des billes en agate qui provoquerait une contamination de nos composés par de l'oxyde de silicium. Afin d'évaluer l'état de cette dégradation, les billes ont été pesées avant et après broyage et aucune variation de masse n'a été détectée.

Le pressage à froid sous forme de pastille des poudres est effectué à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale SPECAC. Pour ce faire, le mélange est introduit dans une matrice en acier inoxydable d'un diamètre de 10 mm comprenant deux pistons permettant d'appliquer la pression. La force appliquée à cet ensemble est de 3 tonnes sur la surface d'une pastille de 10mm ce qui correspond à une pression de 370 MPa.

Afin d'éviter l'usure du moule et faciliter le processus de démoulage de la pastille, chaque élément est lubrifié avec une solution aqueuse saturée en acide stéarique. Les pastilles ainsi obtenues possèdent une densité approximative de 50 à 60 %.

Tous les recuits sont effectués dans un four tubulaire horizontal équipé d'un tube d'alumine réservé aux échantillons $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$, permettant d'éviter toute contamination, sous un flux d'air avec une vitesse de montée en température de $250^\circ\text{C}/\text{h}$. La densification des matériaux a nécessité l'utilisation de la technique de frittage non-conventionnelle du Spark Plasma Sintering qui sera détaillée plus tard dans cette partie (chapitre II-2).

II-1-b) SYNTHESE PAR VOIE POLYOLS

La synthèse polyols est une méthode d'élaboration de particules d'oxydes, d'hydroxydes, mais aussi de métaux par chimie douce. Le principe de cette synthèse repose sur la formation d'alcoxyacétates ou d'alcoxonitrates à températures élevées ($\approx 180^\circ\text{C}$). Ils sont obtenus à partir de la dissolution d'acétates métalliques dans un solvant polyalcoolique possédant une forte constante diélectrique comme l'éthylène glycol (EG). Des réactions d'hydrolyse sur les complexes métalliques solvatés permettent par la suite la formation des alcoxonitrates ou des alcoxyacétates^[123] (fig22 a). La température de synthèse importante permise par l'utilisation de solvants polyalcooliques facilite la dissociation des molécules d'eau en ions hydroxydes et favorise grandement ainsi les réactions d'hydrolyse^{[123],[125]}. De ce fait, l'hydrolyse favorisée permet le départ de groupes partant comme les fonctions acétates, mais également les polyols. Une fois ces réactions effectuées, les complexes réagissent ensuite par condensation inorganiques pour former des oxydes (fig22 b). La précipitation de ces hydroxydes ou oxydes est enfin assurée par les étapes de nucléation et de croissance. La valeur élevée de la constante diélectrique de l'éthylène glycol permet une bonne séparation des ions métalliques et ralentit les processus de précipitation permettant la synthèse de nanoparticules.

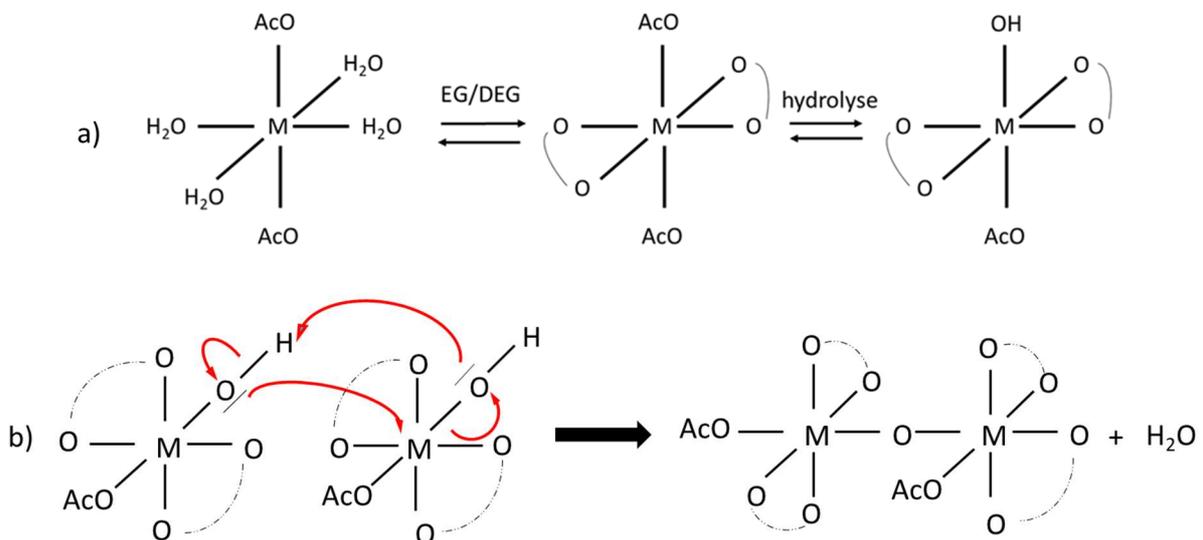


Figure 22: a) Schéma de synthèse polyols, b) Condensation inorganique

La nature du produit obtenu (oxydes, hydroxydes, métaux) dépend fortement de la quantité en eau présente dans le milieu réactionnel. Le paramètre $h = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{M}}}$ est défini pour rendre compte de cette quantité en eau. Alors que la synthèse de métaux nécessite une valeur de h

de 0, celle des oxydes nécessite une valeur de h faible. Enfin, l'augmentation considérable du facteur mène vers la synthèse des hydroxydes^{[123],[124-126]}.

Dans le cas de l'élaboration de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ les précurseurs utilisés sont le nitrate de gallium (Alfa Aesar, 99,9 %), l'acétate de zinc (Alfa Aesar, 98-101 %) et le nitrate d'indium (Alfa Aesar, 99,9 %). Un tricol de 250 ml est utilisé pour le mélange des précurseurs avec l'éthylène glycol utilisé comme solvant. Le tricol est chauffé par un chauffe ballon et est surmonté d'un réfrigérant et d'une sonde contrôlant la température. Le four utilisé pour le traitement thermique final est un modèle de four à décomposition VULCAN 1-130 et les nanoparticules sont placés dans une nacelle en alumine.

II-1-c) SYNTHESE PAR VOIE SOL-GEL PECHINI

La principale synthèse en solution utilisée dans ces travaux dérive du brevet déposé par M. Pechini en 1967^[127]. Le principe repose sur une complexation des ions métalliques en solutions par un polyacide introduit en excès. Les fonctions non-complexantes du polyacide permettent la réaction avec un polyalcool induisant la création d'un réseau 3D à l'échelle de la solution par estérification. Plusieurs étapes de chauffage sont ensuite nécessaires pour évaporer le solvant et induire la formation du gel. L'étape suivante consiste à passer d'un gel visqueux à une poudre d'oxydes $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Pour cela l'élimination des produits organiques est assurée par plusieurs étapes de calcination et le choix de leurs durées et de la température utilisée sont des paramètres importants à optimiser. Les précurseurs sont utilisés sous formes métalliques (In 99,99 % alfa Aesar, Ga 99,99 %, Zinc 99,99 %) pesés en quantités stœchiométriques (+0,04 %) et sont dissous dans de l'acide nitrique concentré (HNO_3 68% Alfa Aesar) dans un bécher de 250 ml. L'acide citrique et l'éthylène glycol sont utilisés comme polyacide et polyalcool respectivement et les étapes de chauffage sont réalisés sur un montage comprenant un bain d'huile, une plaque chauffante et une sonde de température plongée dans le bain d'huile. Enfin, toutes les calcinations du gel sont réalisées dans le même four à décomposition que les synthèses polyols avec des températures variables.

Dans le cas des synthèses sol-gel, des nanoparticules sont obtenues à l'issue de ces traitements. Cependant même dans ce cas-ci, la densification naturelle n'apporte pas des

densités satisfaisantes. C'est pourquoi la technique de densification SPS a été utilisée de nouveau avec un programme de densification différent. (Voir partie II-2-b)

II-2) DENSIFICATION PAR LA METHODE SPS

II-2-a) PRESENTATION DE LA TECHNIQUE

Le frittage SPS ou Spark Plasma Sintering est une méthode de frittage non conventionnelle également nommé frittage « Flash » pour son extrême vitesse de densification comparée à des méthodes classiques. Cette vitesse de densification est apportée par l'application simultanée de pression et d'un courant électrique permettant le chauffage par effet joule de l'échantillon. L'idée n'est cependant pas inédite puisque le premier modèle d'appareil utilisant ces deux paramètres afin de densifier a été développé par Hoyt en 1927^[128]. De nombreux prototypes ont par la suite fait progresser la technologie jusqu'en 1965 avec l'apparition des premières machines de Spark Sintering qui ont rapidement donné de très bons résultats et montré un grand potentiel pour la création de nouveaux matériaux. En effet, les paramètres clé pour favoriser la densification optimisée dans les prototypes précédents ont été regroupés dans cette « nouvelle » technologie^[128] :

- Un courant DC continu pulsé au travers de l'échantillon
- Une pression mécanique
- Des transferts de chaleur importants, des vitesses de chauffe et de refroidissement très élevées

L'échantillon de poudre est placé dans un creuset entre deux pistons d'un même matériau conducteur. Le moule contenant la poudre est positionné entre deux électrodes : ce placement autorise l'application d'une pression et du courant pulsé au travers du moule conducteur. Concernant le principe exact de cette technique, il a été décrit par les pionniers du processus par la formation d'un arc plasma entre les grains du matériau (fig. 23). La surface des grains est débarrassée de toute matière adsorbée ou absorbée et elle est rendue fortement active ce qui favorise grandement la densification^[130].

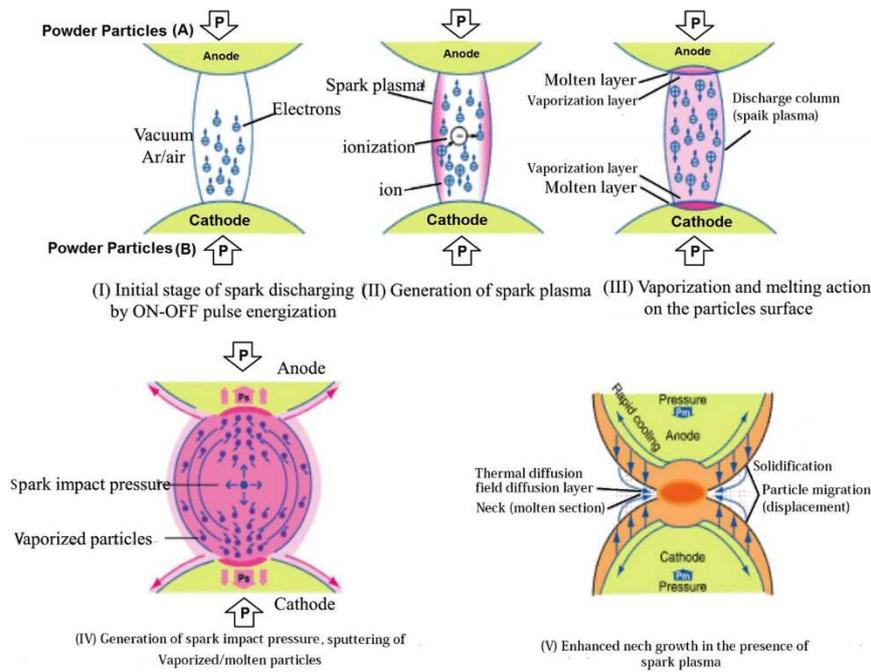


Figure 23: Schéma de fonctionnement du Spark Plasma Sintering d'après les premiers auteurs^[129]

D'autres études récentes montrent que la formation de ces plasmas est à l'origine de très hautes températures en surface, ce qui pourrait provoquer une fusion locale de la surface granulaire favorisant l'établissement de jonctions inter-granulaires. Cependant, les explications fournies ici sont toujours sujettes à débat puisque la formation décrite des plasmas locaux n'a toujours pas été clairement mise en évidence^[131].

Plus classiquement, une autre explication du mécanisme de densification par SPS est donnée par l'application simultanée d'une hausse de température par effet Joule et d'une pression importante. La montée en température abrupte permet d'éviter une croissance de grains trop importante qui nuirait à la densification par création de porosités. De plus, la pression est un paramètre essentiel à la densification et toutes les autres méthodes de densification utilisent également des pressions élevées (HIP, CSP, ...). Les conditions d'utilisation de la méthode SPS sont donc très favorables à une densification rapide des matériaux.

La technique SPS possède donc de nombreux avantages. Le temps nécessaire à une densification complète est très bref (quelques minutes) ce qui la rend adaptée à un milieu d'utilisation industriel. De plus, une vitesse de chauffe élevée permet une faible croissance des grains. De ce fait, les propriétés microstructurales d'un échantillon sont conservées après densification ce qui permet de rendre la méthode très populaire pour la création de composés

combinant densité et microstructures complexes. Enfin, de nombreux paramètres sont optimisables et permettent de s'adapter à une multitude de composés :

- Les programmes de températures comprenant la vitesse de chauffe, la température, mais également la durée des paliers.
- La pression et la durée des paliers de pression
- L'atmosphère (gaz inerte, vide, ou oxygène dans des conditions particulières)
- La nature du moule utilisé (matériau/taille)
- La couche séparatrice entre moule et échantillon afin d'éviter les réactions.

Ces nombreuses possibilités font de la densification par SPS un outil polyvalent et utilisable pour la création et la densification de nouveaux matériaux.

II-2-b) APPLICATIONS AUX ECHANTILLONS $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

Toutes les expérimentations ont été effectuées sur un appareil Dr Sinter 515S commercialisé par la société SPS Synthex Inc. pouvant délivrer une puissance allant jusqu'à 1500 A et une force maximum applicable de 50 kN. Pour nos échantillons, l'atmosphère utilisée est le vide primaire, mais les expériences sous gaz inerte (argon) sont également possibles sur cet appareil (fig. 24).

Des moules en graphite de 10,4 mm de diamètre avec des pistons correspondants sont utilisés pour introduire la poudre d'oxydes. Ces moules sont munis d'un orifice permettant l'insertion d'un thermocouple mesurant la température directement au plus près de l'échantillon. De plus, les parois du moule et l'interface piston/échantillon sont recouvertes d'une fine épaisseur de papier carbone (Papyex) dans le but d'éviter tout contact direct entre le moule et notre échantillon. Pour les deux types de synthèses utilisées dans ces travaux, les programmes de densification sont distincts pour plusieurs raisons qui seront développées plus en détail dans les parties suivantes traitant des résultats obtenus. Les programmes sont ici brièvement décrits.



Figure 24 : Appareillage SPS de L'ICMPE au CNRS de Thiais.

II-2-b-i) CAS DES ÉCHANTILLONS EN PHASE SOLIDE

La synthèse de ces échantillons est réalisée à partir de poudres d'oxydes micrométriques qui sont traitées thermiquement pendant 48 h à 1100 °C ; la croissance des grains a ainsi été favorisée. Bien qu'avant SPS cette poudre soit broyée mécaniquement, la plupart des grains restent d'une taille micrométrique. Ainsi, un traitement à haute température a été nécessaire pour densifier ces échantillons et un palier en température à 1150 °C avec une pression de 100 MPa a été fixé (fig. 25). Le court palier en température à 600 °C ainsi que la mise en pression à cette même température sont mis en place pour comparer nos expérimentations avec celles de travaux précédemment effectués par notre groupe. Dans ceux-ci, un pyromètre ne mesurant la température de façon exacte qu'uniquement à partir de 600°C avait été utilisé contrairement à nos expériences où la température est contrôlée par un thermocouple de type S.

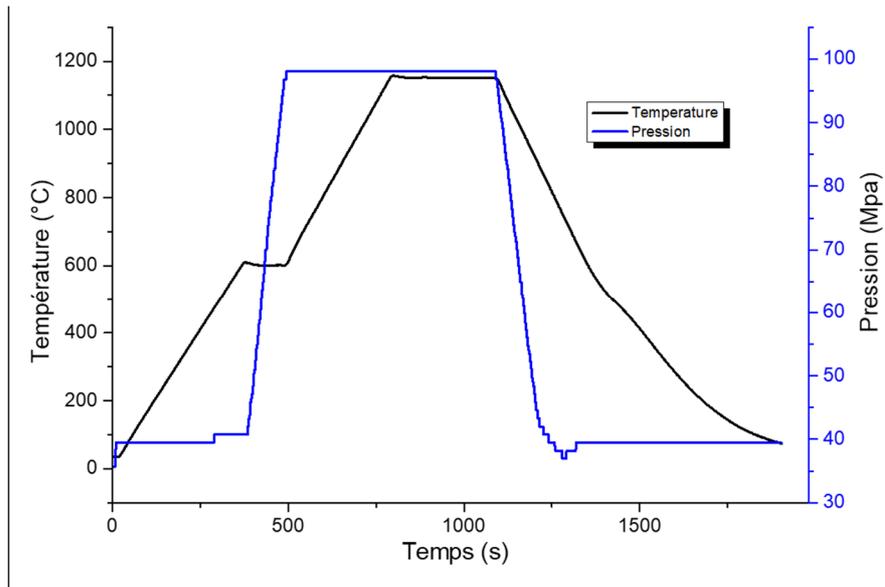


Figure 25: Profil de pression et de température de densification par SPS en fonction du temps pour des synthèses phase solide

II-2-b-ii) CAS DES ECHANTILLONS SOL-GEL

Dans le cas présent, les synthèses en solution permettent l'élaboration de nano grains induisant des températures de densification des échantillons plus basses. Le palier de température est réduit à 1000 °C en conservant toujours la valeur de 100 MPa de pression identique (fig. 26).

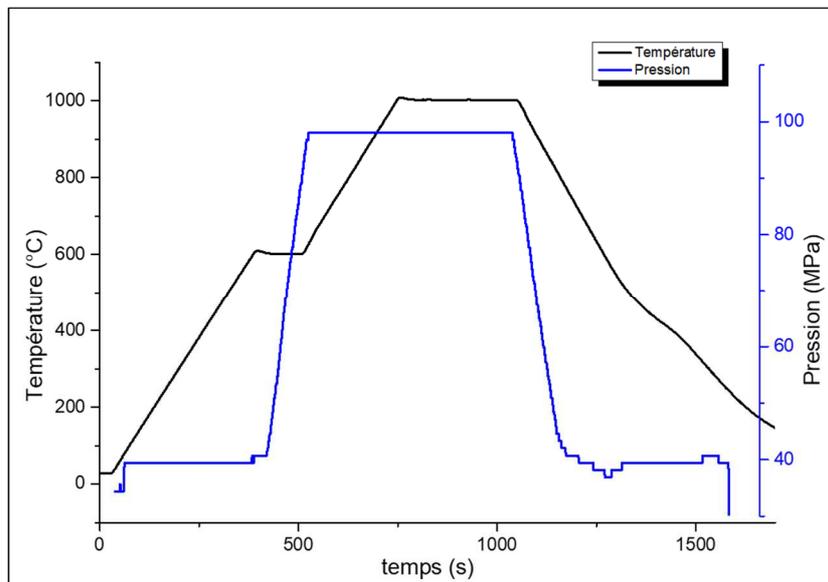


Figure 26 : Profil de pression et de température de densification par SPS en fonction du temps pour des synthèses Sol-Gel

II-3) TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II-3-a) DIFFRACTIONS DES RAYONS X (DRX)

II-3-a-i) PRINCIPES

La diffraction des rayons X est une des techniques les plus utilisées dans le domaine de la chimie des matériaux pour caractériser les phases en présence dans un échantillon cristallin massif ou sous forme de poudre. Elle peut être utilisée comme analyse de routine et permet notamment d'évaluer les quantités de phases secondaires présentes dans les échantillons et de suivre leur évolution en fonction des différents recuits appliqués et étapes de synthèse. Des rayons X sont envoyés sur un échantillon cristallin et sont diffractés à différents angles par les familles de plans réticulaires présentes dans cet échantillon. La possibilité de diffraction par ces plans est régie par la loi de Bragg (équation 15) :

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

Équation 15 : loi de Bragg

Où **d** représente la distance inter-réticulaire, **θ** l'angle de diffraction, **n** l'ordre de la réflexion, et **λ** la longueur d'onde du faisceau X incident. Ainsi, en mesurant les angles auxquels ces rayonnements sont diffractés, il est possible de déterminer la structure cristalline d'un composé grâce à l'analyse des familles de plans présents et à leurs distances inter-réticulaires. La représentation de l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle de diffraction est appelée diffractogramme. Avec cette représentation, de nombreuses informations supplémentaires telles que les paramètres de mailles où la position des atomes dans la maille sont obtenues. Pour permettre cette analyse, nous avons utilisé le logiciel d'affinement structural par la méthode des moindres carrés, Fullprof^[132]

II-3-a-ii) UTILISATION DE FULLPROF

Dans notre cas, nous avons utilisé ce logiciel pour avoir une idée plus précise des composés présents dans nos diffractogrammes. En effet, dans certains échantillons, des pics non répertoriés par les bases de données DRX ont été observés. De plus, dans la plupart des cas, les pics correspondant aux phases secondaires possibles sont situés à des gammes angulaires

similaires aux composés principaux. Nous allons donc principalement nous intéresser aux paramètres de maille et aux positions exactes des atomes dans cette maille.

Pour cela, nous avons utilisé une modélisation Pseudo-Voigt des pics et nous avons indiqué le groupe d'espace de la ou des phases concernées. À partir de ces informations et du relevé des points des lignes de base, il est possible d'affiner de multiples paramètres tels que les paramètres de maille, la largeur des pics, leurs formes, mais aussi l'asymétrie ou l'orientation préférentielle. La correspondance entre diffractogramme expérimental et simulé est essentielle, et son obtention, en conservant des valeurs de paramètres cohérentes, demeure l'objectif à atteindre au cours de l'utilisation du logiciel. Deux types d'affinements structuraux ont été effectués :

- Un affinement dit de Le Bail consistant en l'affinement des paramètres cités précédemment tout en appliquant un facteur d'intensité différent pour chaque pic du diffractogramme. Ici, c'est principalement la position des pics qui est affinée et cette méthode permet donc l'obtention des paramètres de maille associés à chaque phase présente dans l'échantillon. Cependant, en diffraction des rayons X, les intensités relatives des pics sont données par le calcul du facteur de structure. L'application d'un facteur d'échelle différent pour chaque pic permet une bonne correspondance entre le diffractogramme simulé et expérimental, mais les intensités simulées n'ont pas de sens physique.
- Pour prendre en compte le facteur de structure, un affinement par la méthode de Rietveld est effectué. Cette fois, un facteur d'échelle affiné et identique pour tous les pics est appliqué et permet de respecter les intensités relatives entre chaque pic. Pour cela, les atomes présents dans la maille et leurs positions approximatives doivent être connus et indiqués afin d'être pris en compte dans le calcul du facteur de structure. Le facteur d'échelle et les positions atomiques seront donc affinés pour obtenir la simulation exacte des intensités théoriques des phases présentes. Ainsi, si la correspondance entre intensité simulée et expérimentale est très mauvaise, il est possible de suspecter la présence d'une phase secondaire à des positions angulaires similaires. De cette façon, l'affinement nous renseigne sur la présence de phases secondaires, difficilement visibles sur le diffractogramme, et sur leur quantité. Cet

affinement est cependant plus long, nécessite une qualité supérieure des diffractogrammes et des connaissances de la phase plus approfondies.

Ces deux méthodes de traitement des diffractogrammes expérimentaux sont essentielles pour la compréhension des phases en présence dans nos échantillons.

II-3-a-iii) PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Le matériau final est élaboré sous forme de pastille et cette mise en forme est présente lors de nombreuses étapes de synthèse. De ce fait, le suivi des expériences par diffraction des rayons X doit être effectué sur des échantillons en poudre, mais également sous la forme de pastille. Les mesures des poudres ont été réalisées sur un modèle de diffractomètre X-Pert fabriqué par Panalytical en configuration θ - 2θ . Il est équipé d'un monochromateur à cristal de germanium orienté (111), d'une anode en cuivre délivrant des faisceaux de longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre (1.540560 Å), et d'un détecteur X'celerator. Afin d'effectuer les vérifications de routine des phases en présence, la gamme angulaire a été fixée entre 8 à 70° avec un pas de comptage de 0.02° pour des temps totaux d'acquisition variant entre 30 minutes et 1 heure. En revanche pour obtenir des diffractogrammes de meilleure qualité, pour les affinements structuraux notamment, la gamme angulaire est élargie à 8-90°, le pas de comptage est réduit à 0.01667° et la durée totale d'acquisition est fixée à 6 h.



Figure 27 : Diffractomètre en configuration porte échantillon plat

Les échantillons sont préparés dans une plaque métallique creuse permettant l'insertion de poudre et le lit de poudre est mis à niveau. L'ensemble se place au centre du diffractomètre par un porte-échantillon adapté à cette configuration (fig. 27). Les pastilles d'échantillons peuvent également être analysées dans ce même diffractomètre grâce à un porte-échantillon approprié fabriqué au laboratoire. Celui-ci est constitué d'une plaque métallique dans laquelle est creusé un orifice rectangulaire où est insérée une boîte en plastique. De la pâte à modeler est placée dans cette boîte de façon à soutenir la pastille et à ajuster la hauteur de sa surface à celle de la plaque (fig. 28a).

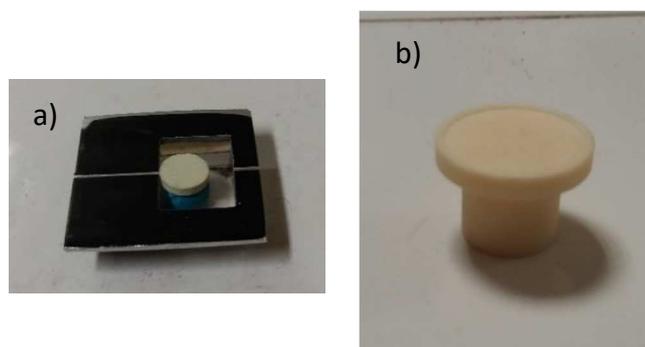
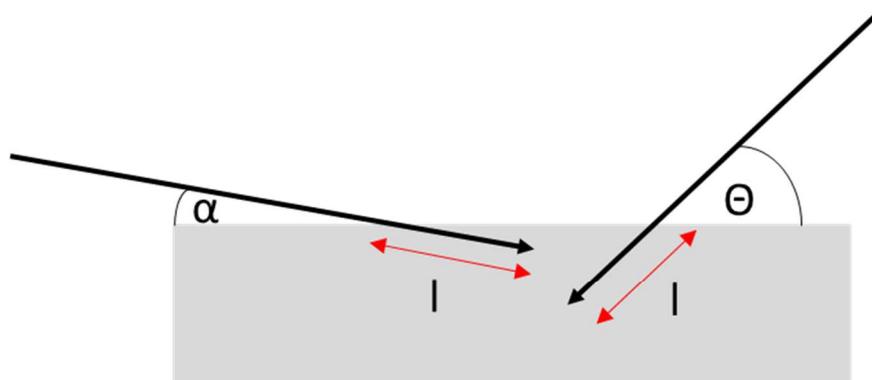


Figure 28 : Portes échantillons DRX : a) pour pastilles, b) pour poudre en température

Un porte-échantillon et un montage différent ont été utilisés pour la mesure de poudres par diffractions des rayons X en température. Dans ce cas, le porte-échantillon de la figure 28b est inséré dans un four vertical HTK 1200N commercialisé par Anton Paar adapté à l'appareillage de diffraction des rayons X précédemment décrit. Combinées avec des affinements par la méthode de Le Bail, ces mesures ont permis de suivre l'évolution des paramètres de mailles en fonction de la température. Le tracé de cette évolution en fonction de la température donne notamment accès aux coefficients de dilatation. La calibration de la température du four a également été réalisée par cette méthode et la mesure en DRX d'un échantillon d'argent au coefficient de dilatation parfaitement connu. La température du four est ainsi réglée manuellement sur la base de cette calibration pour aller de la température ambiante à 900 °C avec un pas de mesure de 100 °C. Enfin, le programme d'acquisition associé comprend une gamme angulaire allant de 8 à 70 ° avec un pas de comptage similaire au précédent (0.01667°) et un temps de mesure total d'une heure.

Des mesures supplémentaires en incidence rasante ont été réalisées dans ces travaux pour obtenir une mesure surfacique des échantillons pastilles. En effet, les rayons X possèdent un libre parcours moyen d'une quarantaine de nanomètres environ dans nos échantillons (40,5 μm pour $m=5$). Pour une acquisition en incidence classique, le pouvoir pénétrant de ces rayons permet donc d'analyser le cœur de la pastille. En incidence rasante (de 0,5 à 2°), le rayonnement sera principalement en interaction avec la surface (1,4 μm pour 2°) et des informations plus spécifiques à celle-ci seront obtenues (fig. 29).



α : angle d'incidence rasante

Θ : angle d'incidence classique

Figure 29: schéma du libre parcours moyen des rayons X en fonction de l'angle d'incidence

Ces mesures ont été effectuées sur un diffractomètre X'PERT PRO MPD dans lequel un système de plateforme mobile et un détecteur X'celerator sont intégrés (fig. 30).

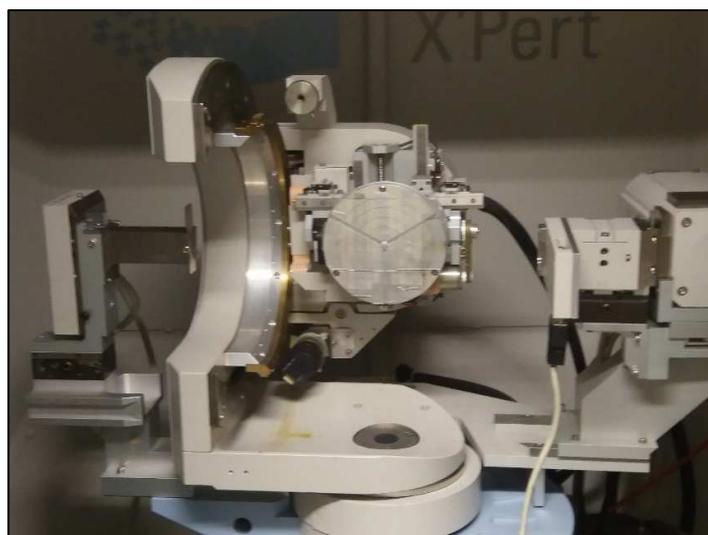


Figure 30 : a) Plateforme d'attache des échantillons, b) diffractomètre à plateforme mobile

Ce système permet un réglage de la hauteur de la plaque, ce qui est adapté à des acquisitions en incidence rasante sur des échantillons à épaisseur variable. Le filtre utilisé permet de filtrer uniquement la raie K_{β} et les rayons incidents sont donc constitués des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Les programmes utilisés pour ces mesures sont composés d'une gamme angulaire de 8 à 70° et des durées d'acquisition variant entre 30 min et 2 h selon les échantillons avec un pas de comptage de 0,01667°. L'angle incident de la source de rayons X est fixé à 2° en corrigeant la variation d'angle due au placement de l'échantillon et à sa planéité.

II-3-b) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle permet notamment d'observer la dégradation d'un composé ou de vérifier si le traitement appliqué est suffisant pour que cette dégradation soit complète. Un creuset de matière inerte est placé sur un système de mesure de masse de haute précision (creuset suspendu ou canne thermogravimétrique), l'ensemble étant intégré dans un four vertical. Les mesures ont été réalisées sur deux types d'appareillages différents :



Figure 31: Thermobalances : a) Labsys b) Setsys

- Une thermobalance de modèle Labsys commercialisée par Setaram (fig. 31a) équipée d'une canne TG et d'un creuset en alumine pouvant délivrer des températures maximum de 1600 °C et mesurer des pertes de masses avec une incertitude d'environ 50 µg. Cette machine a été utilisée pour observer les dégradations d'échantillons

notamment celles provenant de gels et vérifier la température d'élimination des produits organiques.

- Pour des mesures plus précises, un modèle de thermobalance Sestys évolution 16 également commercialisé par Setaram (fig. 31b) a été utilisé. Des gammes de température très larges sont disponibles avec cet appareil et peuvent aller de la température ambiante à 2400 °C avec les thermocouples correspondants. Ici, un creuset en quartz suspendu est mesuré à blanc avec le programme choisi, avant d'effectuer la mesure pour un échantillon. La combinaison de l'utilisation de la première mesure comme ligne de base et le système de suspension du creuset permet à l'appareil d'atteindre une précision de l'ordre de 200 ng.

II-3-c) SPECTROSCOPIE XPS

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse chimique semi-quantitative basée sur l'effet photoélectrique. Un faisceau monochromatique de rayons X bombarde la surface de l'échantillon induisant ainsi l'émission de photoélectrons. L'énergie de ces photoélectrons est directement dépendante de la couche électronique depuis laquelle l'électron est émis. Or, les niveaux d'énergie électroniques sont distincts pour chaque atome et l'analyse du spectre XPS permet l'identification des atomes présents dans l'échantillon. Les liaisons l'environnement autour d'un atome et l'état d'oxydation sont des facteurs modifiant les niveaux d'énergie électroniques. La spectroscopie XPS permet donc également d'obtenir des informations sur ces points en analysant les valeurs d'énergie de liaison relevées et en les comparant à des tables de référence connues. En pratique, l'énergie cinétique des électrons est mesurée par un détecteur et est reliée à l'énergie de Liaison par la relation d'Einstein :

$$E_l = h.\nu - E_c$$

Équation 16 : relation d'Einstein

Où E_c est l'énergie cinétique et E_l l'énergie de liaison. Le très faible libre parcours moyen d'un électron dans la matière sans subir de collision inélastique fait de l'XPS une technique de surface fine (≈ 10 nm). De plus, l'établissement de conditions d'ultravide est nécessaire pour empêcher l'interaction entre photoélectron et gaz qui modifierait également l'énergie

cinétique détectée. Sur un spectre XPS, le nombre de coups par seconde est tracé en fonction de l'énergie de liaison et plusieurs éléments sont visibles :

- Les pics dus à l'émission directe de photoélectrons caractéristiques des éléments présents à la surface de l'échantillon.
- Des pics dus à l'émission d'électrons secondaires appelés électrons Auger. À la suite de l'émission du photoélectron, un électron de la couche externe peut se désexciter pour remplir les couches internes de l'atome et provoque une libération d'énergie. Si celle-ci est suffisante, un électron de la couche externe peut l'absorber et être émis, c'est un électron Auger.
- Enfin un fond continu présent par l'enregistrement d'électrons ayant subi des collisions inélastiques dans le matériau.

Pour ces travaux un modèle d'appareil *Thermofischer Scientific K-alpha* est utilisé. Il est équipé d'une anode en aluminium de longueur d'onde $\lambda=1486,7$ eV et d'un canon à ion pour le traitement et le nettoyage des échantillons. La spectroscopie XPS a été utilisée pour vérifier la présence de carbone dans nos échantillons et la réduction éventuelle de nos échantillons. Concernant la préparation des échantillons, les pastilles denses sont fracturées pour la mesure, et un morceau de la partie interne de l'échantillon est choisi pour prévenir la contamination involontaire de la surface des pastilles à l'air. Des abrasions ioniques par un faisceau d'ions argon lourds sont ensuite réalisées et l'évolution de la quantité approximative de carbone est analysée en fonction du temps d'abrasion.

II-3-d) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

II-3-d-i) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage permet l'analyse directe de matériaux massifs. Des électrons sont produits et accélérés par une différence de potentiel pour atteindre des énergies variables dépendant de l'utilisation visée (entre 0,1 et 50 keV), et sont focalisés sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre ces électrons et la matière donne lieu à des chocs élastiques ou inélastiques et permet, à l'aide de détecteurs adaptés, d'accéder à de nombreuses informations. L'ensemble des interactions est schématisé sur la figure 32.

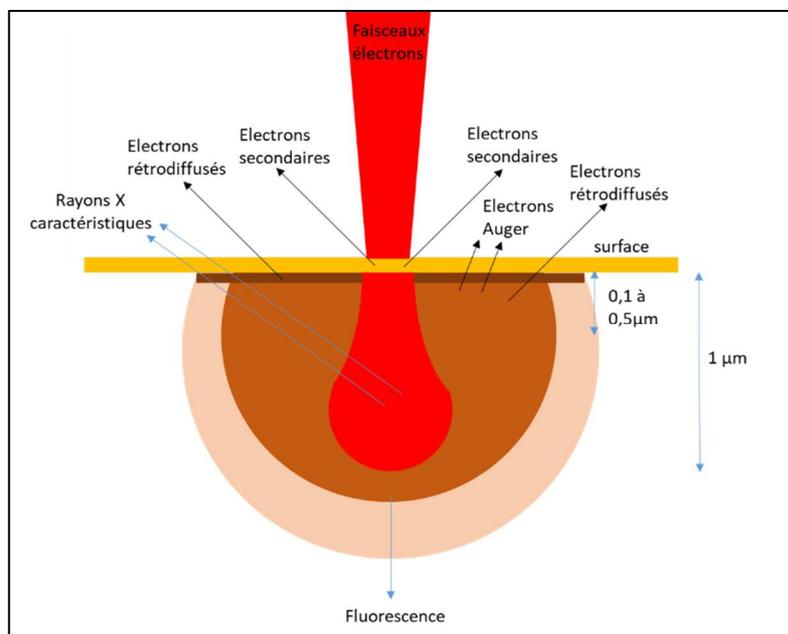


Figure 32: Schéma des interactions électrons-matières

Les informations relevées dépendent de la nature des phénomènes étudiés et sont caractéristiques d'un niveau de profondeur dans l'échantillon. Les électrons secondaires sont issus d'interactions inélastiques avec les premières couches de la surface. Ceux-ci ont généralement perdu beaucoup d'énergie et permettent d'observer la topologie de cette surface. Les électrons rétrodiffusés sont récupérés à la suite de nombreuses interactions élastiques avec les nuages électroniques des différents éléments constituant l'échantillon (de 0,1 à 0,5 µm en épaisseur). Plus ces éléments ont un numéro atomique élevé et plus la génération de ce type d'électrons est importante. Le comptage des électrons induit donc un contraste caractéristique du numéro atomique des éléments. Les zones claires comportent une proportion supérieure d'atomes lourds comparées aux zones foncées.

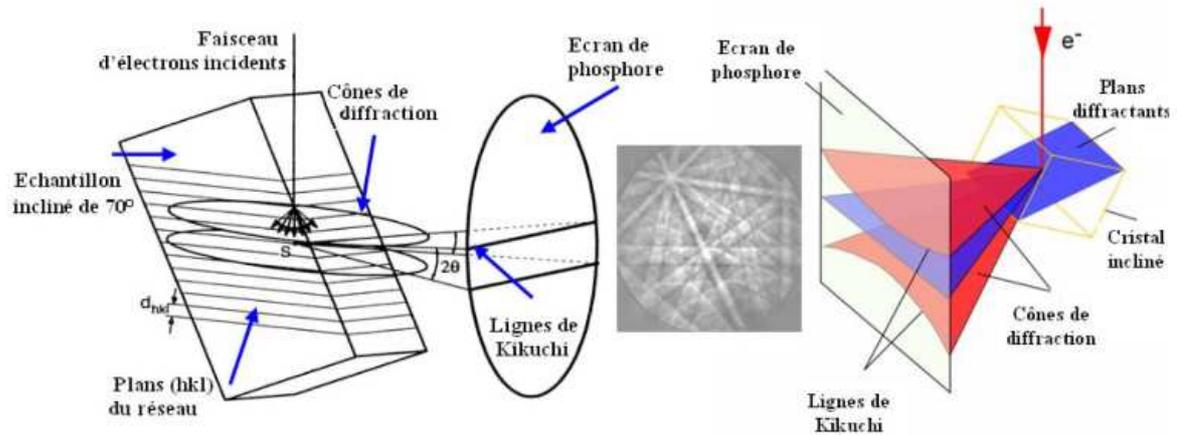


Figure 33 : Formation des diagrammes de Kikuchi

Les électrons rétrodiffusés sont également utilisés pour des analyses de microstructure et d'orientation des grains par la méthode EBSD (Electron Back Scattering Diffraction). Certains des électrons rétrodiffusés interagissent de nouveau de façon élastique avec les familles de plans de diffraction des grains de l'échantillon. Ces électrons diffractent ensuite aux angles régis par la loi de Bragg sur un écran de phosphore formant les paires de lignes de Kikuchi décrivant ainsi une bande (fig. 33). La largeur des bandes varie de la même façon que l'angle de diffraction ce qui explique que plus la bande est étroite plus elle est attribuable à des plans de bas indices.

L'indexation des bandes de Kikuchi est par la suite effectuée, à l'aide du logiciel à partir des données cristallographiques de la phase étudiée (groupe d'espace, facteur de structure, ...), en comparant les angles entre les bandes relevés sur l'échantillon à ceux qui sont générés par le groupe d'espace. La recherche de la meilleure correspondance des angles entre les bandes permet leur identification. Une fois les bandes indexées, la matrice d'orientation est calculée entre le repère d'un diagramme généré par le groupe d'espace et celui présent dans l'échantillon. Cette technique est ensuite combinée à des systèmes de pilotage du faisceau d'électrons permettant d'établir des cartographies d'orientation d'une partie de la surface d'un échantillon. À partir de ces cartographies, il est possible d'établir les figures de pôles correspondant à certaines directions d'orientation pour estimer plus précisément le degré de texturation. Un schéma décrivant la méthode de construction de ces figures de pôles est fourni en figure 34.

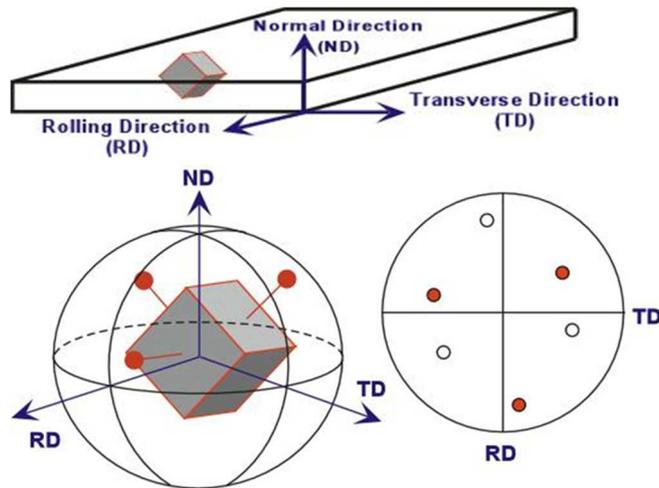


Figure 34: Construction des figures de pôles

On considère dans cet exemple l'échantillon ayant une structure cristalline cubique et le petit cube représentant un grain de l'échantillon orienté selon une certaine direction. Une sphère est ensuite modélisée autour de ce cube et les directions correspondant aux normales des plans (100), (001) et (010) de ce cube percent la sphère en des points donnés. Il est possible de projeter ces points sur un plan équatorial dont la direction normale dépend de la direction d'observation choisie et ceci constitue la figure de pôle. Ainsi, un point central sur une figure de pôle (001) signifierait que le grain est parfaitement orienté selon l'axe z. Cette procédure est répétée sur tous les grains de la cartographie et permet de représenter l'orientation moyenne de tous les grains.

Des rayons X sont émis lorsque l'énergie des électrons envoyés sur l'échantillon est supérieure à l'énergie d'ionisation des couches internes des éléments constituant l'échantillon. La longueur d'onde de ces rayons est caractéristique des éléments étudiés et la mesure de cette longueur d'onde permet une analyse chimique appelée EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Dans ce cas-là, le contraste est de nature chimique et la technique permet l'analyse précise des compositions en présence. De plus, il est possible de générer des cartographies de zones ciblées mettant en évidence des inhomogénéités dans les matériaux par exemple.

Des interactions supplémentaires comme l'émission de fluorescence ou d'électrons Auger sont présentes, mais n'ont pas été exploitées dans ces travaux.

II-3-d-ii) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)

En microscopie électronique en transmission, le faisceau d'électrons focalisé traverse l'échantillon. Deux modes de visualisation existent. Le mode image dans lequel le détecteur est placé dans le plan image pour recueillir les électrons transmis. Les électrons sont soumis aux interactions élastiques et inélastiques dans la matière ce qui mène à la création du contraste perçu sur l'image. Le cliché est difficile à interpréter, car l'origine du contraste peut être multiple et une connaissance de l'échantillon est souvent nécessaire. Un second mode d'imagerie plaçant le détecteur dans le plan focal permet de recueillir les électrons diffractés pour obtenir des clichés de Laue. Il est ainsi possible de déterminer la nature d'une phase cristalline sur une zone très précise de l'échantillon. Dans le cas d'images de très haute résolution, des objets d'une taille inférieure à l'angström sont visibles. On parle dans ce cas d'images HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) et l'image est créée par la combinaison des signaux induits par les électrons du faisceau transmis et des faisceaux diffractés. La différence de phase entre électrons transmis et diffractés crée un contraste dépendant du réseau cristallin analysé. Cependant, l'interprétation des images provenant d'un contraste de phase n'est pas intuitive, car le résultat obtenu dépend des aberrations induites par l'appareillage utilisé.

Du fait du faible libre parcours moyen dans la matière des électrons, l'échantillon analysé doit comporter une dimension nanométrique de façon à ce que le faisceau d'électrons puisse le traverser. Dans le cas d'une poudre nanométrique, celle-ci est généralement dispersée par ultrasons dans l'éthanol et une goutte est déposée sur un porte-échantillon sous la forme de grilles de cuivre trouées et très fines, recouvertes d'un film de carbone amorphe. Certaines particules restent fixées au film de carbone et pourront être analysées. Il est également possible d'étudier des matériaux massifs en effectuant des coupes ultras fines (80 nm) de l'échantillon à analyser. Dans le cas des échantillons $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ la MET a été utilisée sur des échantillons sous forme de poudre pour visualiser les réseaux cristallins et ainsi déterminer la distance entre les plans InO_2^- . Cette distance permet la détermination du paramètre c et donc de la valeur de m des composés présents dans l'échantillon considéré.

II-3-d-iii) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Toutes les mesures de microscopie à balayage ont été réalisées sur un appareil, ZEISS Supra 55 V P FEG-SEM à pression contrôlée équipé de multiples accessoires : des détecteurs BSE, SE, et donc les détecteurs SDD (Silicone Drift Detector) nécessaires pour la mesure des photons X émis et des acquisitions en EDS. De plus, une platine porte-échantillons, orientable à 70° par rapport au faisceau d'électrons, permet de maximiser le nombre d'électrons rétrodiffusés dans les cartographies EBSD.

Nos échantillons étant des semi-conducteurs à grand gap, la plupart ont une conductivité électrique très faible. Afin d'éviter les effets d'accumulation de charges localisées lors de l'analyse, du graphite est déposé sur la surface par vaporisation à l'arc électrique. Toutes les manipulations en microscopie électronique à balayage ont nécessité une préparation de la surface par polissage. Pour les analyses d'images MEB et les acquisitions EDS, un polissage sur feutrine avec un spray diamanté 1 micron est réalisé. Les analyses EBSD nécessitent une étape supplémentaire de polissage avec une solution de silice colloïdale sur feutrine et un nettoyage à l'eau distillée sur feutrine également pour éliminer les traces éventuelles laissées par la solution.

Les mesures de microscopie électronique en transmission sur les particules avant SPS ont été réalisées sur un appareil Jeol 2100 Plus STEM avec un porte échantillon à simple inclinaison et équipé d'une caméra Gatan CMOS RIO 16.

Dans le cas des mesures sur les poudres Sol-gel finales, les mesures ont été réalisées avec un appareil JEM ARM200F équipé d'une sonde FEG froide, d'un détecteur à grand-angle solide CENTURIO EDX et d'un Quantum GIF. Dans les deux cas, les échantillons sous forme de poudres ont été dispersés dans l'éthanol et déposés sur des grilles de cuivre trouées et recouverte d'un film de carbone amorphe.

II-3-e) MESURES DES PROPRIETES THERMIQUES PAR LASER FLASH ANALYSIS

II-3-e-i) PRINCIPE

La mesure par Laser Flash Analysis (LFA) est une méthode de détermination de la diffusivité thermique d'un échantillon en fonction de la température. La conductivité thermique est ensuite calculée à partir de cette valeur selon l'expression suivante :

$$D = \frac{\lambda}{\rho c_p}$$

Équation 17: Diffusivité thermique en fonction de la conductivité thermique

Où D est la diffusivité en $m^2.s^{-1}$, λ la conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$, ρ la masse volumique en $kg.m^{-3}$, et enfin c_p la chaleur spécifique à pression constante en $J.kg^{-1}.K^{-1}$. Pour réaliser cette mesure, des pulses lasers sont envoyées sur une face d'un échantillon aux faces parfaitement parallèles. L'augmentation de température est ensuite mesurée par un détecteur infrarouge placé au niveau de la face opposée. Le demi-temps d'obtention de la valeur de température maximum est ensuite relié à la diffusivité thermique de l'échantillon en connaissant son épaisseur avec l'expression :

$$D = 0.1388 * \frac{e^2}{t_{1/2}}$$

Équation 18: équation de mesure par LFA

Ce modèle est cependant approximatif, car il ne prend pas en compte les pertes thermiques par radiation de l'échantillon notamment. Des modèles plus sophistiqués sont connus depuis de nombreuses années comme celui de Cape et Lehmann^[133] dans lequel les pertes thermiques sont prises en compte et qui est utilisé dans ces travaux.

II-3-e-ii) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Toutes les mesures ont été réalisées sur un appareil commercialisé par la société NETZSCH de modèle 457 *Microflash* sous Flux d'argon avec des porte-échantillons en carbure de silicium adaptés à des échantillons de formes cylindriques (fig. 35). La diffusivité est mesurée de la température ambiante jusqu'à 1000 °C par palier de température de 50 °C avec 3 points de

mesure à chaque palier. De plus, une mesure de vérification lors de la descente en température est effectuée avec un pas de mesure de 200 °C et 3 points de mesure. Dans le cadre de ces acquisitions, les échantillons ne se comportant pas comme des corps noirs, sont recouverts d'un coating appliqué au spray graphite pour une détection précise de la température par le détecteur Infrarouge.



Figure 35: a) Appareil LFA, b) porte-échantillon pour pastille

Cependant, lors de nos premières mesures, le coating appliqué a disparu de la surface de l'échantillon, les mesures de vérification ne correspondaient pas exactement aux mesures de montée en température, et la couleur de la pastille a été modifiée du blanc au bleu. Ces anomalies peuvent être dues à une dégradation de l'échantillon lors de la mesure. Des analyses en DRX ont donc été réalisées afin d'en savoir plus sur ces dégradations. Les diffractogrammes de la figure 36 révèlent l'apparition de plusieurs phases secondaires de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ aux valeurs de m inférieures ($m=1$ et $m=3$) à la valeur de m ciblée ($m=4$). L'échantillon est ensuite poli et une nouvelle acquisition en diffraction de rayons X sur pastille met cette fois en évidence la seule présence du composé cible. Au cours de la mesure, une forte volatilisation en zinc est donc observée principalement en surface.

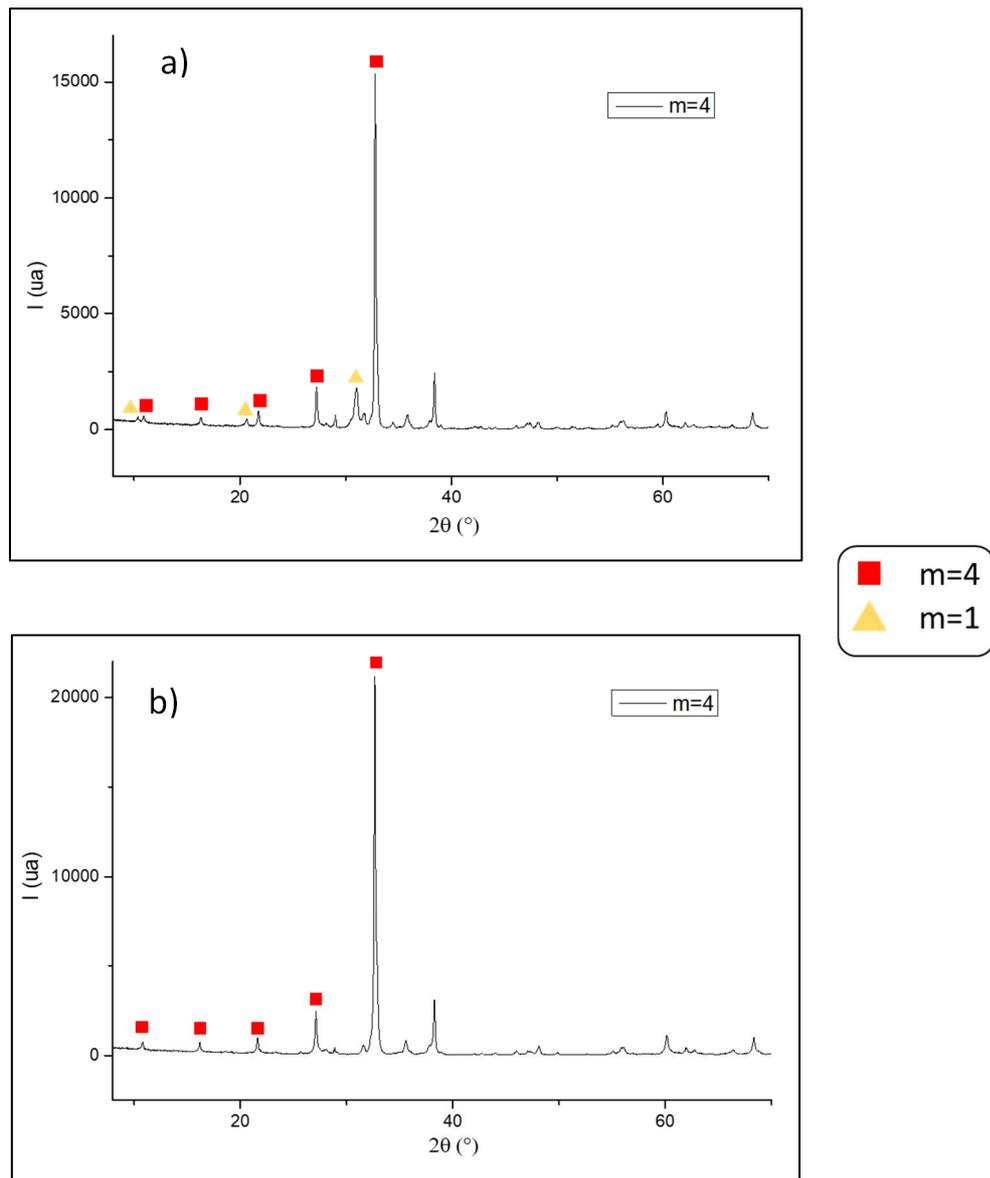


Figure 36: Effet du polissage sur les diffractogrammes après LFA d'un échantillon $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$, a) échantillon avant polissage, b) échantillon après polissage.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de cette volatilisation, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques. Un échantillon de poudre seule, puis un second de la même poudre mélangée à du carbone provenant du spray de graphite, sont placés sous atmosphère inerte et sont comparés.

Dans le premier échantillon de poudre seule, une perte de masse de 0,1 % est détectée pour une température de 1000 $^\circ\text{C}$ et 50 h de traitement thermique sous flux d'argon. Cette perte de masse est trop faible pour être à l'origine de la dégradation des échantillons lors des mesures de diffusivité thermique étant donné la faible durée du traitement thermique en LFA. En revanche, pour l'échantillon avec graphite, une perte de masse de même ampleur est

enregistrée pour une température beaucoup plus faible de 600 °C et seulement 25 h de traitement (fig. 37). L'augmentation de la température à partir de 600 °C pourrait donc impliquer une perte de masse importante et correspondre à la dégradation de nos échantillons. Le carbone sous atmosphère inerte joue un rôle important dans la volatilisation en zinc dans ces composés lors des traitements. On peut supposer que celui-ci va interagir avec le zinc oxydé dans le composé en le réduisant entraînant ainsi sa volatilisation. Cela expliquerait également l'absence du coating graphite après mesure qui en s'oxydant en CO₂ aurait permis la réduction du zinc. L'observation de cette volatilisation est cohérente avec des études concernant l'élaboration d'objets nanométriques d'oxyde de zinc par le mécanisme VLS (Vapor-liquid-solid)^[134]. Dans cette étude, la vapeur de zinc dans l'enceinte est créée par le recuit d'un mélange stœchiométrique 1/1 entre de l'oxyde de zinc et de la poudre de graphite à 900 °C sous une atmosphère inerte contrôlée (argon)^[134]. Dans cette étude, de la même façon que lors de nos mesures, le carbone ajouté induit une réduction de l'oxyde de zinc en zinc métallique se volatilisant à plus basse température.

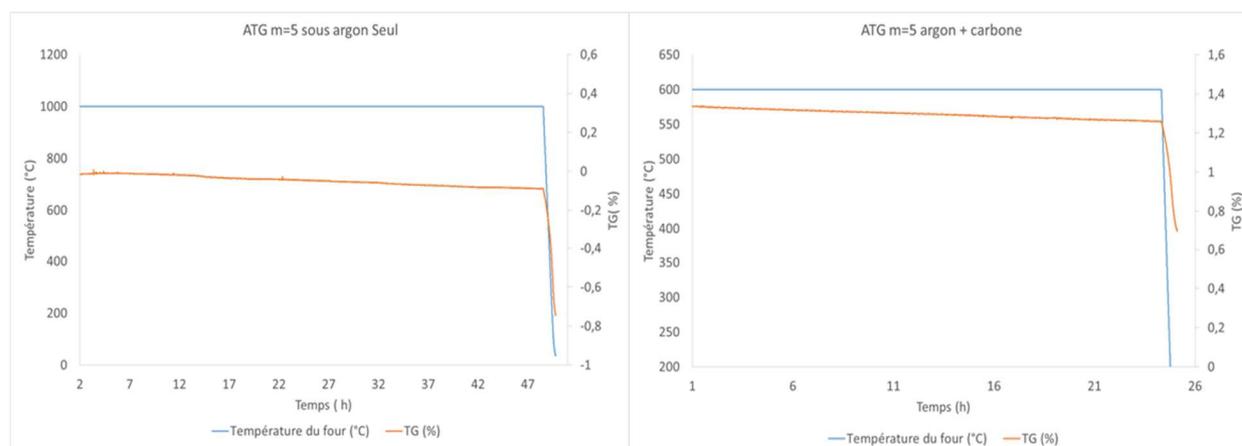


Figure 37: ATG d'un échantillon $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ sous Argon sans et avec graphite

Ces observations nous ont amenés à établir une méthode de mesure différente dans laquelle le coating graphite à haute température n'interviendrait pas. Ce coating est nécessaire pour considérer le matériau mesuré comme un corps noir et ainsi permettre une mesure précise de la température par le détecteur infra-rouge. De nombreuses rayures ont été creusées sur la surface des pastilles pour rendre la surface non seulement beaucoup plus sombre que le jaune/blanc des échantillons d'oxydes, mais également plus rugueuse. L'augmentation de cette rugosité devrait permettre une meilleure absorption du pulse laser émis par la machine et donc de réduire les incertitudes de mesure. Le programme de mesure appliqué à ces

échantillons est le même que celui précédemment décrit. Pour valider la justesse de ces résultats, une référence dans des conditions d'expérimentation classique est nécessaire. C'est pourquoi des acquisitions avec coating graphite jusqu'à une température de 500 °C ont été menées à bien. Le choix du maximum en température à 500 °C permet de réduire fortement la dégradation observée dans les analyses ATG.

La comparaison des valeurs mesurées provenant des deux types de préparation d'échantillons a permis de mettre en évidence un écart relatif non-négligeable entre celles-ci, variant de 3 à 10 % selon les échantillons. Cependant, en calculant la valeur de cet écart en fonction de la température, des valeurs constantes sont observés jusqu'à 500 °C comme le montre la figure 38 avec un exemple.

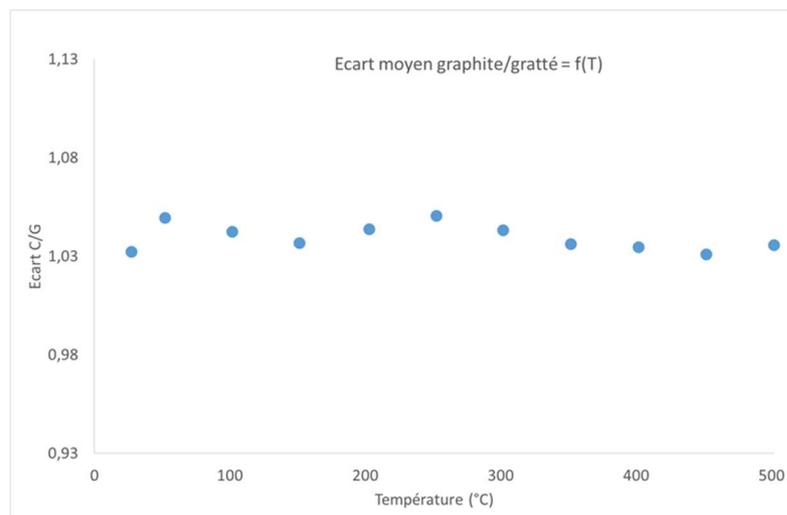


Figure 38: écart relatif des mesures de diffusivité thermique en fonction de la température

L'écart a donc été considéré comme constant dans toute la gamme de température étudiée ce qui a permis d'établir, par extrapolation, un facteur de correction pour les nouvelles mesures. Pour obtenir une meilleure précision sur ce facteur, le nombre de points de mesures de 50 à 500 °C a été augmenté de 3 à 6 pour les deux types d'acquisition. Le programme final de mesure est donc constitué de deux parties et appliqué à tous les échantillons de ces travaux :

- Une mesure de 50°C à 500 °C sous argon avec 6 points de mesures pour l'échantillon recouvert de graphite.
- Une mesure de 50°C à 500 °C sous argon avec 6 points de mesures puis 3 points de mesures pour la gamme de 500 °C à 1000 °C pour l'échantillon rayé.

Les mesures en température de l'échantillon rayé sont corrigées par le facteur de correction décrit précédemment et permettent d'obtenir ainsi les mesures de diffusivité thermique voulues. Pour calculer la conductivité thermique finale à partir de ces valeurs, des mesures de chaleur spécifique sont nécessaires.

II-3-f) MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE

La chaleur spécifique est définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter une unité de masse d'un degré. Pour la mesurer, il est nécessaire de posséder un système adiabatique dans lequel la précision de mesure sur la température est importante.

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées en température en fonction de la valeur de m de nos composés dans un PPMS (Physical Properties Measurement System) commercialisé par Quantum Design. Elles permettront de calculer la conductivité thermique à partir des acquisitions LFA et de déterminer à quelle température la loi de Dulong Petit peut s'appliquer. Les échantillons sont coupés en petites pièces comportant au moins une face plane pour une masse totale comprise entre 20 et 50 mg. Le porte-échantillon dans un PPMS dispose d'une plateforme microcalorimétrique (fig. 39).



Figure 39: Porte-échantillon avec plateforme microcalorimétrique pour PPMS

Cette plateforme est suspendue par 8 fils fins jouant le rôle de conducteurs électriques pour un dispositif intégré de chauffe et de mesure de température. La connexion thermique entre le porte-échantillon et la plateforme est assurée par ces mêmes fils. L'échantillon est déposé sur une graisse thermique adaptée aux températures utilisées. De plus, un deuxième thermomètre situé dans le porte-échantillon autorise un contrôle supplémentaire de la

température et un bouclier thermique a été utilisé pour s'assurer de l'adiabaticité du milieu de mesure. La méthode de mesure utilisée ici est la méthode de relaxation. La plateforme est placée à une température fixée et un pulse de chaleur d'énergie connue est envoyé à l'échantillon. La température au niveau de l'échantillon est ensuite enregistrée et le logiciel permet ensuite le lissage de la courbe de stabilisation en température, modélisée par une exponentielle. La forme de cette courbe dépend de la capacité thermique massique du matériau analysé et la valeur en est donc extraite. Une mesure de référence est cependant nécessaire pour concevoir une ligne de base afin de retirer la contribution de la graisse utilisée pour le contact thermique et celle du support.

Nos expériences ont été réalisées sous un vide poussé ($0.01 \mu\text{bar}$) en suivant une procédure précise. Deux gammes de températures sont étudiées : de 10 à 300 K et de 300 à 400 K. Les gammes sont séparées, car aucune graisse thermique n'est adaptée à la température de la gamme en totalité. Dans un premier temps, une acquisition sans échantillon est réalisée pour servir de référence avec un pas de mesure de 10 K et 3 points de mesure pour chaque pas. L'échantillon est ensuite ajouté puis la mesure répétée en gardant les mêmes paramètres.

II-3-g) COEFFICIENT SEEBECK ET RESISTIVITE

Le coefficient Seebeck et la résistivité ont été mesurés simultanément grâce à un dispositif expérimental conçu par l'équipe de recherche du SP2M. Les échantillons sont coupés sous forme de barreaux aux faces planes et deux fils de cuivre sont disposés sur l'échantillon, séparés par une distance L . Le contact électrique est garanti par l'application de laque d'argent. L'échantillon est maintenu verticalement entre une vis de serrage et une chaufferette permettant l'application du gradient thermique. Des thermocouples en cuivre/constantan placés aux extrémités du barreau mesurent la température et permettent d'appliquer un courant électrique à travers l'échantillon. (fig. 40)

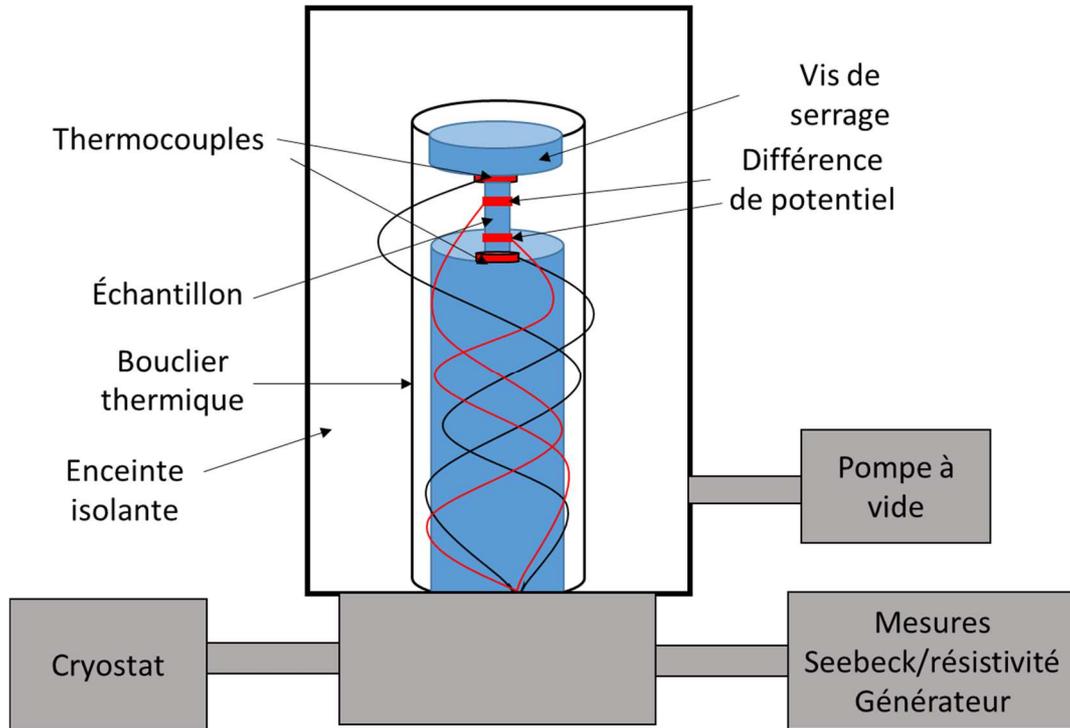


Figure 40 : Schéma De l'appareillage de mesure du coefficient Seebeck et de la résistivité

À une température fixée, une gamme de gradients thermiques est appliquée et la courbe de la différence de potentiel en fonction du gradient thermique est obtenue. La pente de cette courbe correspond à la valeur du coefficient Seebeck pour cette température fixée. Les valeurs finales sont corrigées en soustrayant les valeurs connues des coefficients Seebeck des thermocouples. Enfin, cette procédure est répétée pour obtenir l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la gamme de température.

La résistivité est mesurée selon la méthode des 4 contacts, en léger décalage avec le coefficient Seebeck, par l'application d'un courant électrique. Sur le barreau d'échantillon de section s , les 4 contacts électriques sont également assurés par de la laque d'argent. Elle est appliquée sur les 2 extrémités du barreau et au niveau des deux fils de cuivre permettant la mesure des potentiels (fig. 41).

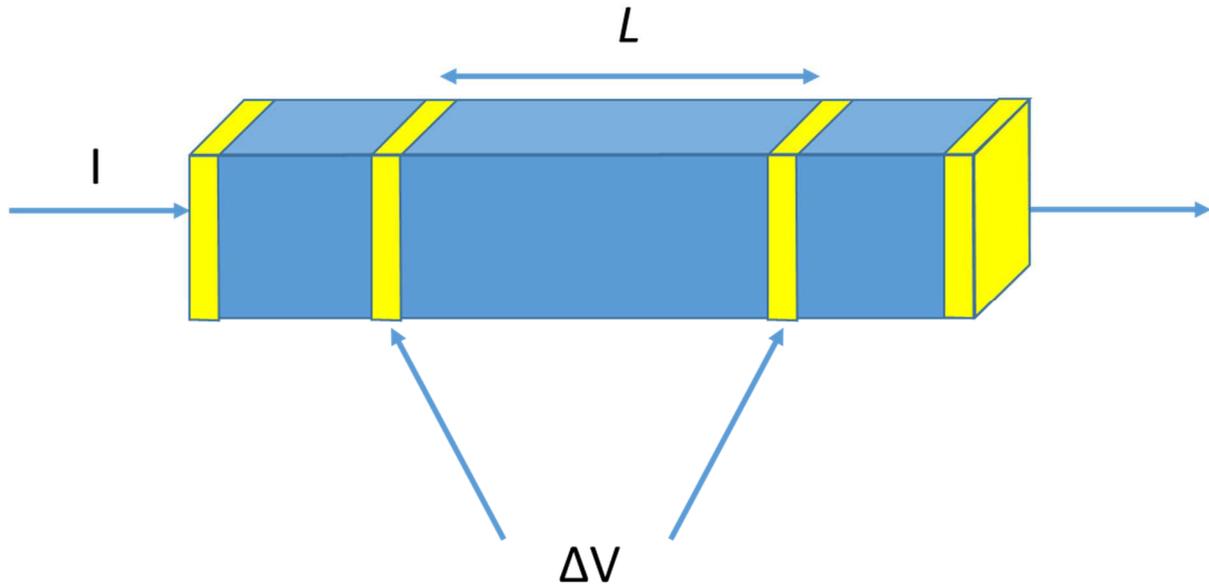


Figure 41 : Schéma de mesure de la résistivité par la méthode des 4 contacts

Une source de courant continue délivre une intensité I entre les contacts externes. La différence de potentiel est mesurée entre les contacts internes et reliée à la résistivité en utilisant la loi d'Ohm dans la relation suivante :

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

Équation 19 : loi d'Ohm

Une moyenne de mesures est effectuée en changeant le sens du courant pour éliminer une éventuelle contribution de l'effet Seebeck. Une pompe assure la mise en place d'un vide primaire pour éviter les phénomènes de convection et le dispositif est isolé thermiquement. Enfin, un cryostat abaisse la température du système et les mesures sont relevées lors du retour progressif à température ambiante. Ce système a permis l'obtention des mesures de résistivité et de coefficient Seebeck pour des températures comprises entre 10 K et 300 K.

II-3-h) DILATOMETRIE

La dilatométrie a été utilisée pour mesurer les coefficients de dilatation des composés. Les mesures de dilatométrie ont été effectuées sur un appareil modèle 402 EP commercialisé par NETZSCH avec des échantillons sous forme de barreaux d'environ 10 mm de longueur et de largeur variant entre 2 et 3 mm. Les mesures sont ici réalisées sous flux d'air jusqu'à 900 °C avec une mesure par pas de 10 degrés.

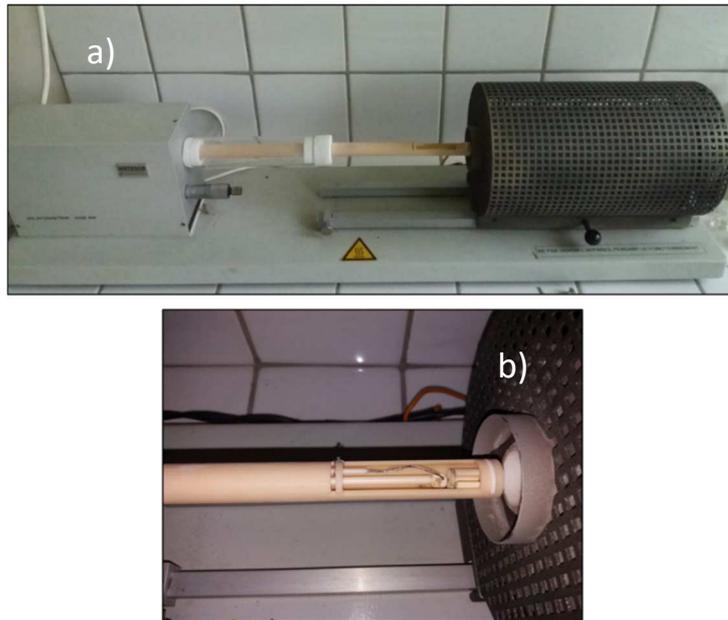


Figure 42 : a) dilatomètre avec four tubulaire, b) Zoom sur la zone porte échantillon et le thermocouple

L'échantillon est placé entre deux pistons permettant de le retenir dans un four tubulaire similaire à celui utilisé pour les recuits lors des synthèses. Lors de la dilatation de l'échantillon, la partie comprenant le piston arrière et un tube poussoir est déplacée, le déplacement est mesuré grâce à un encodeur optique associé à une échelle appropriée. Le contrôle de la température est réalisé par un thermocouple placé au même niveau que l'échantillon (fig. 42). Enfin, les valeurs du rapport de la dérivée de ce déplacement sur la longueur du barreau sont extraites. Le tracé de ce rapport en fonction de la température nous permet d'identifier plusieurs informations, comme les coefficients de dilatation à partir des pentes ou encore les températures de densification.

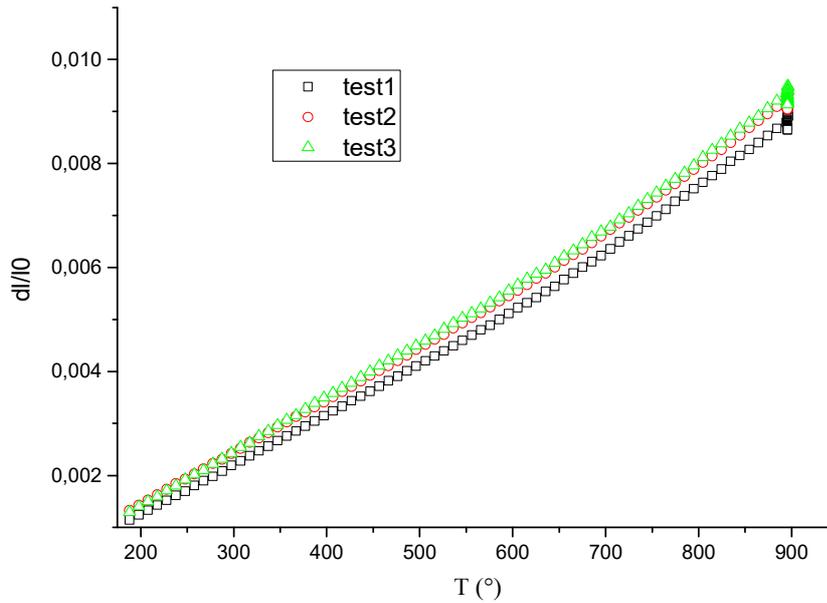


Figure 43: Test sur un échantillon $m=5$ de la précision de l'appareil

Afin d'évaluer la barre d'erreur de l'appareil, trois mesures dans les mêmes conditions sur le même échantillon de composition $m=5$ ont été effectuées (fig. 43). Des variations minimales sont relevées entre chaque mesure (environ 4%) et sont prises comme référence pour évaluer les différences observées entre les échantillons mesurés.

II-3-i) SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.

Les gaps optiques associés à nos échantillons $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ semi-conducteurs ont été mesurés par spectroscopie UV-visible. Un appareil Varian Cary 5000 commercialisé par Agilent équipé d'une sphère d'intégration DRA 2500 a été utilisé pour des mesures de réflectance diffuse sur les échantillons en poudre. Les mesures sont effectuées sur une gamme de longueurs d'onde allant de 190 à 1200 nm (1 à 6 eV) avec ZnO comme référence. La relation entre les mesures de réflectance et les propriétés d'absorbance du matériau sont ici calculées par le modèle et les approximations de Kubelka Munk :

$$\frac{A}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Équation 20 : relation de Kubelka Munk

Avec **A**, le coefficient d'absorption molaire, **S** le coefficient de diffusion et **R** la réflectance. Le tracé d' A/S en fonction de la longueur d'onde permet d'évaluer la variation du gap optique

dans une série d'échantillons. Pour connaître la valeur exacte des gaps optiques, la méthode introduite par Tauc^[135] est utilisée. Ici, le tracé de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $h\nu$ est effectué avec α le coefficient d'absorption tiré des expressions de Kubelka Munk et $h\nu$ l'énergie correspondant à la longueur d'onde du faisceau utilisé. Lors de la mesure d'un composé avec un gap optique direct, une partie linéaire est obtenue dans cette courbe. Deux droites sont tracées dans un second temps : la droite correspondante à cette partie linéaire, et une seconde correspondante à la ligne de base de l'échantillon. L'intersection de ces deux droites permet l'accès à la valeur du gap optique. Un exemple du tracé de Tauc sur un échantillon de composition $m=4$ est représenté en figure 44 et la même procédure est répétée pour toutes les compositions étudiées

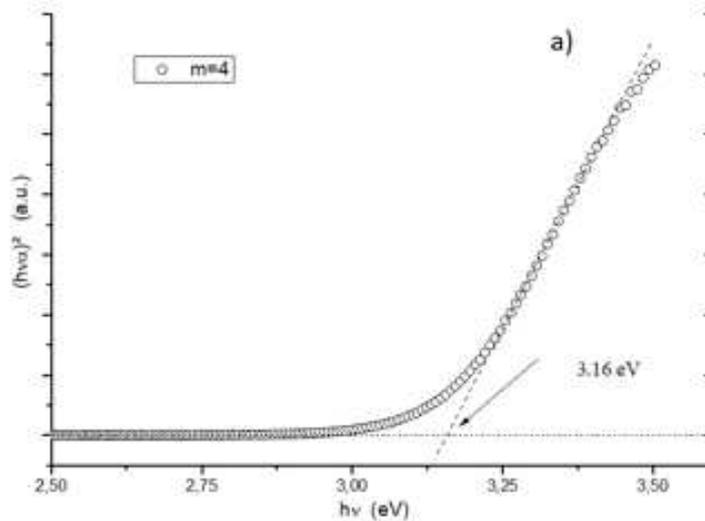


Figure 44: Tracé de Tauc pour l'échantillon $m=4$

II-3-j) SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMÉE DE FOURIER

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse permettant d'étudier les modes de vibration des liaisons moléculaires. Elle permet d'accéder à des informations concernant les types de liaisons présentes dans l'échantillon. De ce fait, elle est particulièrement utilisée pour analyser des produits organiques. Dans notre cas, elle est utilisée pour caractériser la nature des composés présents dans les gels calcinés avant et après le traitement final. Une procédure classique est constituée par le broyage de 2 mg d'échantillon avec 100 mg de sel de bromure de potassium. Le mélange est ensuite pressé sous forme d'une pastille très fine et translucide dans un moule avec une presse hydraulique. La pastille est récupérée et insérée dans un porte-échantillon pour être placée dans l'appareil.



Figure 45 : Spectromètre infra-rouge et porte-échantillon pour pastille

Un appareil VERTEX 70 commercialisé par BRUKER (fig. 45) est utilisé pour projeter le faisceau infra-rouge au travers de l'échantillon avec des longueurs d'ondes variant de 400 à 4 000 cm^{-1} . La lumière transmise passe ensuite dans un interféromètre et le spectre d'absorbance infra-rouge est tracé en fonction de la longueur d'onde incidente grâce à une transformée de Fourier de l'interférogramme obtenu. Les longueurs d'ondes des pics d'absorbance observés correspondent aux modes de vibration des liaisons présentes dans l'échantillon. La référence utilisée ici pour effectuer la ligne de base est une pastille de KBr élaborée dans les mêmes conditions.

Chapitre III :

TRAVAUX SUR LES COMPOSES $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ISSUS DE SYNTHESES PAR VOIE SOLIDE

III-1) INTRODUCTION

La synthèse des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ monophasés, pour des valeurs de m contrôlées, est complexe, comme le décrit la littérature. En effet, plus la valeur de m est élevée, plus les composés aux valeurs de m consécutives possèdent une composition, et de ce fait une stabilité thermodynamique, proche. Des travaux rapportent ainsi des quantités de phases secondaires croissantes avec la valeur de m ^[94]. La plupart du temps, les conditions de synthèses utilisent des températures supérieures à 1300°C^{[95],[96,98]}. Cependant, dès 1200 °C les composés se dégradent par volatilisation de l'oxyde de zinc. Il est donc nécessaire de limiter cette volatilisation. Un procédé connu consiste en l'utilisation de tubes de platine scellés renfermant les réactifs^{[95],[96,98]}. Le platine étant un métal rare et onéreux et le procédé de scellement par arc électrique un travail fastidieux, d'autres solutions ont été envisagées et sont décrites plus en détail dans le chapitre 1.

Dans ce projet d'étude, la méthode de synthèse classique par voie solide est utilisée. La synthèse par voie solide est une des techniques les plus répandues pour l'élaboration d'oxydes, mais aussi de matériaux de façon générale. Elle est ici couplée avec un frittage par la méthode SPS avec l'objectif d'obtenir des matériaux denses à plus basse température et plus rapidement qu'avec un frittage conventionnel.

L'élaboration des composés commence par la pesée en quantité stœchiométrique des différents oxydes métalliques de Zinc d'Indium et de Gallium. Les poudres sont ensuite mélangées manuellement dans un mortier en agate pendant 15 minutes. Pour assurer une réactivité maximum, le mélange homogène des poudres est pressé à froid sous forme de pastille possédant à ce stade une densité approximative de 50 à 60 %. Deux étapes de

calcination/recuit des pastilles sous flux d'air à 1100 °C pendant 24 h sont ensuite réalisées, séparées par une étape de broyage puis pressage de la pastille afin d'homogénéiser l'échantillon. Les pastilles obtenues de cette manière possèdent des densités insuffisantes ($\approx 80\%$), or les propriétés de transport électronique sont rapidement dégradées par la présence de porosités. De plus, comme nous le verrons plus en détail dans cette partie, ces pastilles comportent des quantités non-négligeables de phases secondaires. La technique de frittage non-conventionnelle du Spark Plasma Sintering a donc été utilisée et des composés denses et monophasés sont obtenus.

L'objectif de cette thèse consiste, avant tout, à synthétiser les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ pour des valeurs de m entières variant de 1 à 10. L'augmentation de la valeur de m entraîne une complexification de la structure mais également une augmentation de la proportion en oxyde de zinc. Avec une valeur de m élevée, la structure cristalline du composé dans son ensemble est très similaire à celle de ZnO possédant une conductivité thermique importante à température ambiante ($50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Le choix de cette vaste gamme de composition permet une étude détaillée des composés homologues tout en déterminant celle qui possède les meilleures propriétés thermiques. Le nombre de travaux dans la littérature traitant des propriétés thermiques et électroniques de ces matériaux est très faible. La mesure de ces propriétés en fonction de la valeur de m a donc un intérêt significatif.

Ce chapitre sera consacré à l'optimisation de la synthèse phase solide et les résultats associés obtenus au travers d'analyses en diffraction des rayons X et en microscopie électronique. L'effet de la composition sur la conductivité thermique sera ensuite analysé et enfin, après avoir déterminé la composition idéale à considérer pour le dopage, d'autres caractérisations telles que la mesure du gap optique par spectrométrie UV et la dilatométrie, seront effectuées.

III-2) OPTIMISATION DES SYNTHÈSES PHASE SOLIDE

III-2-a) PREMIERS TESTS

L'objectif de cette étude est d'obtenir des composés monophasés afin de mesurer leurs propriétés thermoélectriques en fonction de la valeur de m . Les premiers tests ont porté sur des échantillons situés aux extrémités de la gamme de composition choisie, $m=1$ et $m=10$ dans le cas présent. Si ces deux composés sont synthétisés avec succès, il devra ensuite être possible d'utiliser des conditions de synthèse similaires pour l'élaboration du reste de la gamme. La température de synthèse de 1100 °C est choisie, car elle a permis la synthèse de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ monophasés d'après les travaux réalisés par Adikhari *et al.*^[105]. De plus, l'utilisation d'une température plus faible permet d'éviter la volatilisation du zinc et de conserver la stœchiométrie choisie. Les analyses en diffraction des rayons X obtenues pour chacun des échantillons à l'issue des deux premiers traitements thermiques de 24h comprenant un broyage intermédiaire, sont présentées en figure 46.

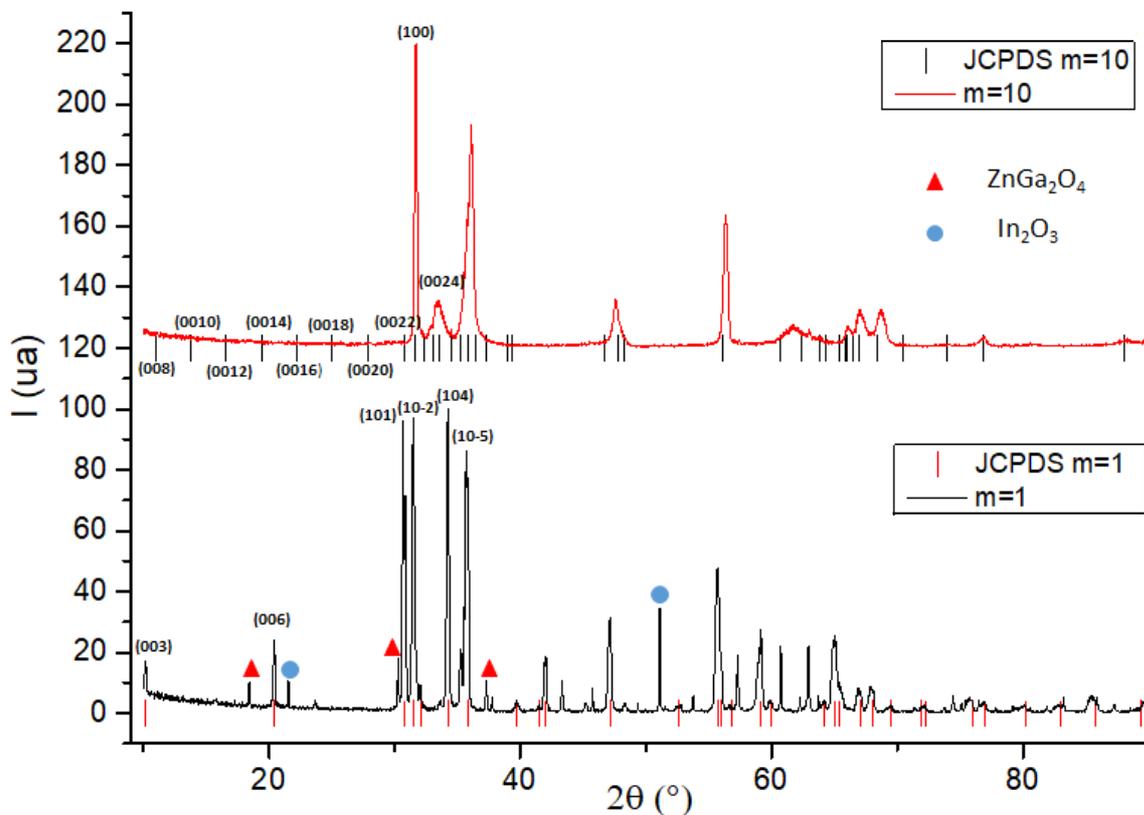


Figure 46: diffractogrammes des échantillons $m=1$ et $m=10$ après traitement thermique à 1100 °C pour $2*24\text{ h}$

Sur ces diffractogrammes, pour l'échantillon $m=1$, plusieurs pics sont attribuables à ZnGa_2O_4 , In_2O_3 et également au composé InGaZnO_4 . Une quantité importante de phases secondaires est présente : la synthèse est incomplète. Ces analyses sont en désaccord avec celles d'Adikhari *et al.*^[105] qui obtenaient des composés monophasés dès cette étape. Cependant, dans la plupart des travaux concernant ces composés, des températures très élevées sont utilisées ($>1300^\circ\text{C}$) ce qui expliquerait l'observation d'une synthèse incomplète dans notre cas. Concernant l'échantillon $m=10$, aucun pic ne peut être attribué à une composition en particulier, ce qui ne nous permet donc pas de conclure. On peut supposer, d'après la largeur importante des pics (0 0 l) de 33° à 37° et la valeur de m étudiée, que de nombreuses phases sont présentes mais les attribuer n'est pas possible dans ce diffractogramme. C'est un problème qui a été récurrent dans la synthèse de composés à haute valeur de m et qui sera décrit ultérieurement dans cette partie. Néanmoins, aucun des pics attribuables aux oxydes binaires de départ n'est relevé. Une réaction chimique faisant disparaître les oxydes binaires a donc bien eu lieu, et l'échantillon est probablement essentiellement composé de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ à valeurs de m élevées.

Deux échantillons ont donc été synthétisés et aucun n'est monophasé. De plus, la mesure de la densité relative des échantillons après frittage atteint une valeur approximative de 80 % pour les deux échantillons. Une étape supplémentaire de synthèse, mais également de densification est nécessaire. La technique de densification par Spark Plasma Sintering a été choisie pour accomplir cette fonction. Le choix d'une température légèrement plus élevée que la température de synthèse (1150°C) a été pris dans le but de densifier l'échantillon tout en continuant la synthèse. L'application de 100 MPa de pression ainsi que le programme de température sur les échantillons $m=1$ et $m=10$ mène à l'obtention de la courbe de densification en figure 47. Sur cette courbe, la dérivée du déplacement en z est tracée en fonction de la température. Deux paliers en température sont appliqués à 600°C et à 1150°C et la pression est appliquée lors du palier à 600°C ce qui explique le pic dans la dérivée du déplacement en z à cette température.

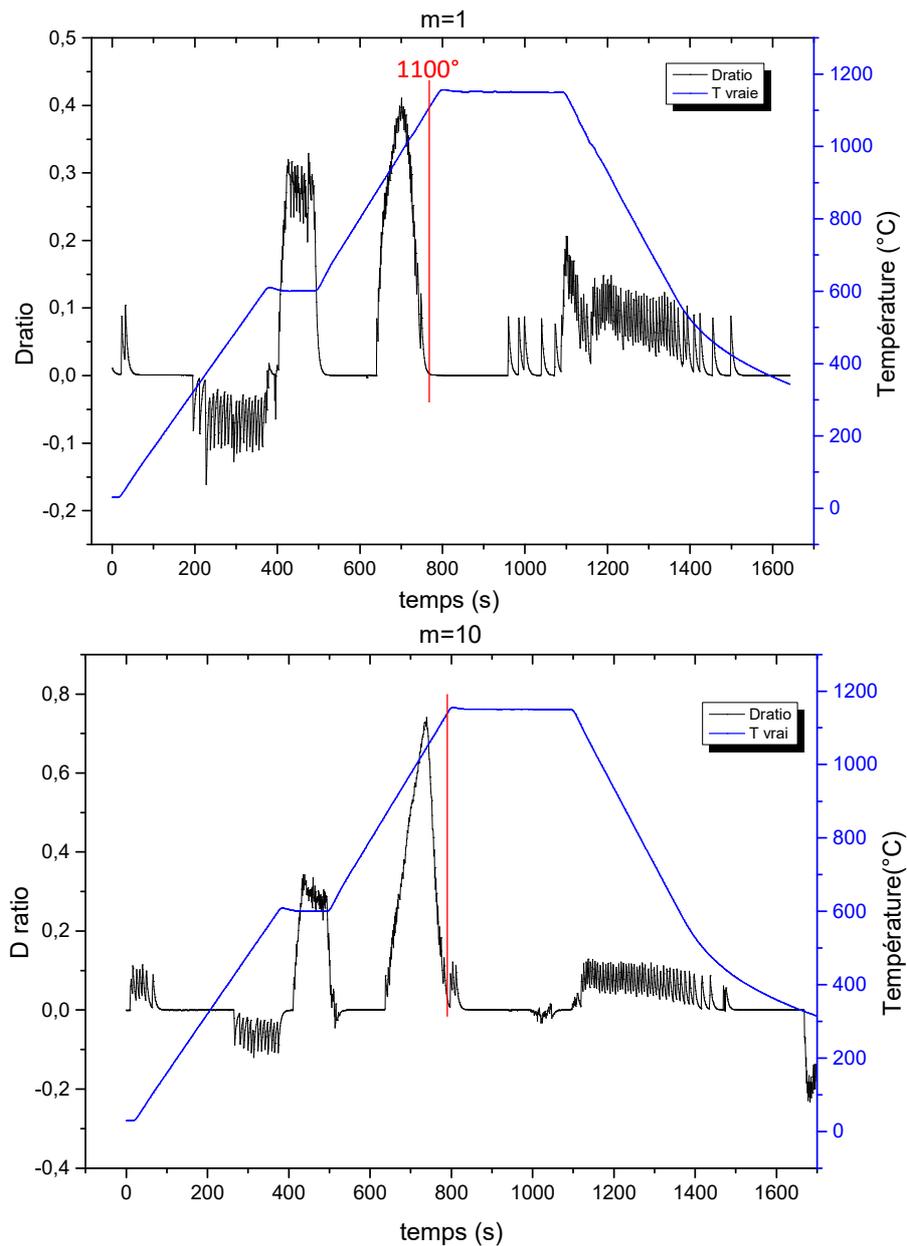


Figure 47: courbes de densification des échantillons $m=10$ et $m=1$

Pour l'échantillon $m=1$, le pic de densification se termine à la température de 1100 °C, juste avant le pallier appliqué de 1150 °C. La densification est donc complète pour l'échantillon $m=1$. Cependant, lors de l'application de ce même programme à l'échantillon $m=10$, la dérivée du déplacement est non nulle à l'application du pallier final. En extrapolant, on peut supposer qu'une température minimum de 1200 °C serait nécessaire pour cet échantillon. Les raisons de cette différence peuvent être diverses et la littérature décrit notamment une difficulté croissante à obtenir des échantillons denses et monophasés avec l'augmentation de la valeur de m ^[78,79,98]. Cela pourrait être causé par une augmentation du paramètre de maille c avec la valeur de m . Plus la valeur de c augmente plus les grains auraient tendance à se former sous

forme de plaquettes anisotropes rendant la densification difficile. Selon cette hypothèse, on peut penser que l'échantillon $m=10$ sera celui le plus difficile à synthétiser et à densifier de la gamme étudiée.

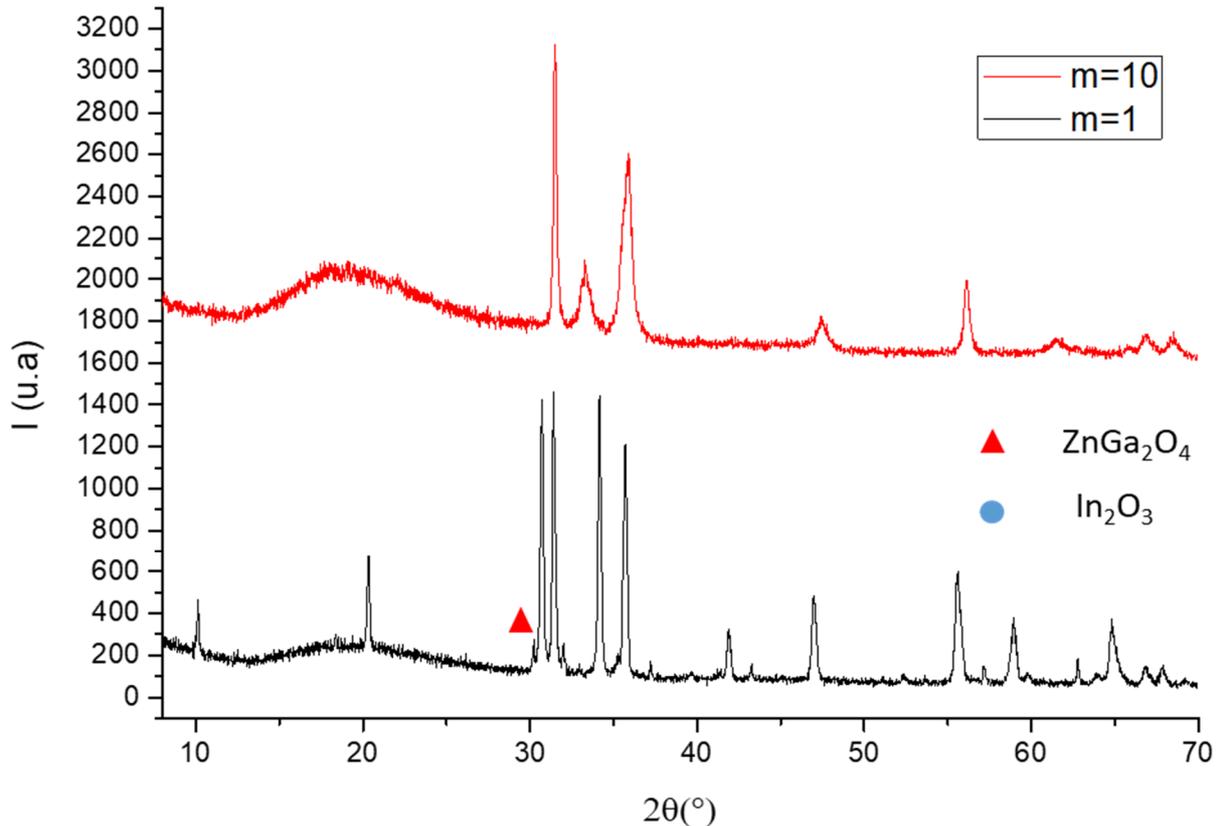


Figure 48: diffractogrammes $m=1$ et $m=10$ après SPS effectués avec des échantillons poudres sur ruban adhésif

À l'issue de cette étape, la densité est de nouveau mesurée et une analyse par diffraction des rayons X est effectuée. Pour l'échantillon $m=1$, la densité a augmentée jusqu'à atteindre 95 % qui représente une valeur satisfaisante. De plus, le diffractogramme du même échantillon, présenté en figure 48, montre une diminution considérable des quantités de phases secondaires après SPS, comme ZnGa_2O_4 par exemple. La méthode d'aide à la densification joue donc un double rôle de densification réactive. Pour l'échantillon $m=10$ les résultats sont différents. D'abord, la densité relevée est plus faible et correspond à 90 % de densité théorique, ce qui est cohérent avec la courbe de densification décrite précédemment. L'observation d'une densification légèrement incomplète sur les courbes de densification est donc reliée à une perte importante de densité dans l'échantillon final. Pour ces raisons, et pour convenir d'un traitement à appliquer à toute la gamme de composition, la température

de frittage de 1150 °C a été conservée et aucun test impliquant une baisse de cette température ou de la durée du plateau de frittage n'a été réalisé. Enfin, les phases présentes dans l'échantillon $m=10$ ne sont toujours pas discernables après SPS. L'absence des pics correspondant aux oxydes binaires réactifs dénote, une nouvelle fois, une réaction. L'échantillon est probablement toujours composé de plusieurs phases à haute valeur de m .

Afin de confirmer et de mieux identifier le rôle réactif du SPS dans la synthèse des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$, plusieurs échantillons ont été préparés :

- Deux échantillons de poudres de composition $m=1$ et $m=4$ sont simplement préparées à partir du broyage mécanique des poudres d'oxydes de zinc d'indium et de gallium sans traitement thermique
- Deux autres, de même composition, sont synthétisés dans les mêmes conditions en ajoutant un recuit supplémentaire de 1000 °C pendant 24 h, à plus basse température que celui appliqué habituellement.

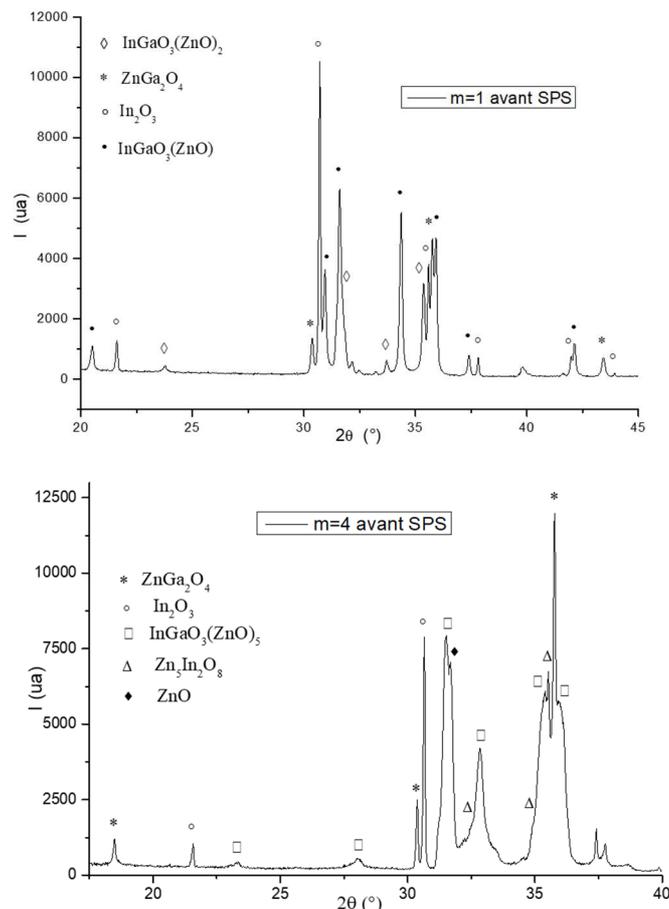
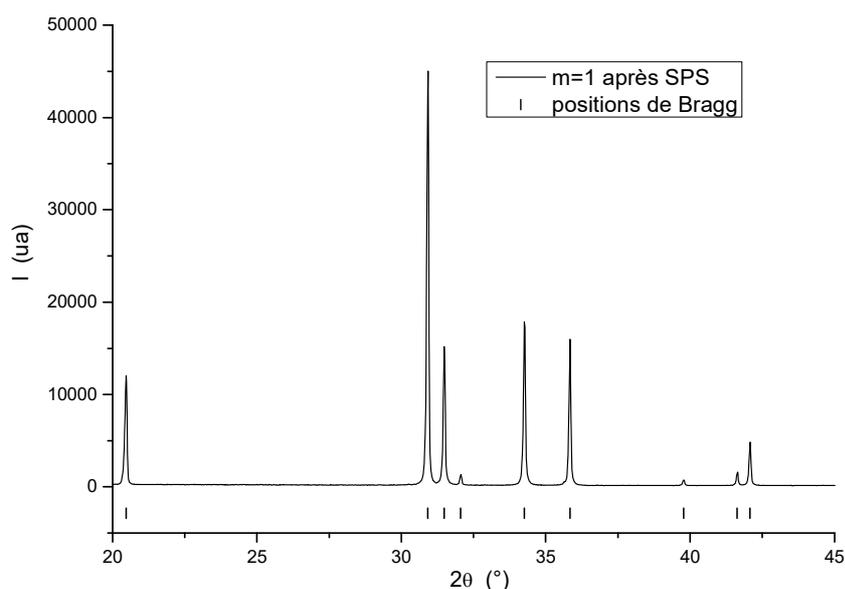


Figure 49 : Diffractogrammes des échantillons $m=1$ et $m=4$ après un recuit de 1000°C pendant 24h :

Les poudres ayant subi un recuit sont analysées avant SPS et ces analyses sont présentées en figure 49. Comme cela était attendu, de nombreuses phases secondaires sont présentes dans les deux échantillons. Pour $m=1$ elles correspondent principalement à In_2O_3 , ZnGa_2O_4 et $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$, et dans $m=4$ des pics attribuables à ZnO , In_2O_3 , ZnGa_2O_4 , $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ et $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ sont présents. La méthode de densification par SPS est ensuite appliquée à tous les échantillons avec le programme déjà utilisé précédemment. Pour les échantillons $m=1$ sans recuit et $m=4$ avec et sans recuit, le programme de densification a dû être arrêté aux alentours de $950\text{ }^\circ\text{C}$. Une volatilisation très importante a été détectée dans l'enceinte, menant à la détérioration du moule et des échantillons. L'échantillon $m=1$ est le seul qui a pu être densifié correctement, et c'est également le seul ne contenant pas d'oxyde de zinc pur n'ayant pas réagi préalablement. En effet, l'oxyde de zinc est celui des réactifs possédant la température de volatilisation la plus faible et la volatilisation observée provient donc vraisemblablement de l'oxyde de zinc ou de sa réduction en zinc métallique^[134]. Il n'est donc pas possible de synthétiser ces composés par SPS directement à partir des oxydes binaires ou de mélanges sans une réaction importante préalable des composés. Cette remarque est d'autant plus valable que la fraction en zinc dans la composition augmente et donc que la valeur de m du composé désiré augmente. En revanche, l'analyse par DRX de l'échantillon $m=1$ après SPS montre ici encore, une réduction majeure de la quantité de phases secondaires et laisse place à un composé qui semble monophasé (fig 50). Le rôle réactif de l'étape de densification par SPS est donc ici bien mis en évidence.



Malgré le rôle essentiel de la méthode SPS, l'utilisation des moules en graphite à des températures élevées entraîne une diffusion importante de carbone dans les échantillons (fig. 51). Cette observation a été rapportée dans plusieurs travaux sur d'autres matériaux, mais également dans le cas de l'oxyde de zinc par des tests effectués dans notre groupe de recherche^[136]. Cependant, un changement de couleur au cœur de la pastille pourrait également être dû à une réduction de l'échantillon causé par le traitement sous vide effectué lors du SPS. Des analyses par XPS ont donc été réalisées pour pouvoir caractériser la contamination en carbone et permettre de confirmer que le changement de couleur n'est pas uniquement dû à une réduction de l'échantillon.



Figure 51 : Pastille brisée après SPS

Afin de différencier le carbone naturellement présent sur la surface d'une pastille exposée à l'air du carbone diffusé dans l'échantillon, la mesure est réalisée sur une pastille fraîchement fracturée et le morceau choisi est immédiatement introduit dans l'appareillage XPS. Par la suite, une abrasion ionique est réalisée sur la surface de l'échantillon et l'analyse résultante avant et après abrasion est représentée en figure 52. Une quantité de carbone importante sous forme graphite est observée avant abrasion et diminue fortement sans disparaître après la fin du traitement. Ces analyses rendent compte de la présence de carbone au sein de notre échantillon après SPS et ce même à l'intérieur de la pastille. La diminution graduelle de la quantité de carbone avec l'abrasion peut être expliquée par la localisation du carbone diffusé au niveau des joints de grains. En effet, fracturer l'échantillon multiplie la concentration de joints de grains en surface qui correspondrait, selon notre hypothèse, à une concentration élevée en carbone. En abrasant la surface, la plupart de ces joints de grains devrait disparaître, diminuant ainsi la concentration en carbone ce qui correspond à la situation analysée. En revanche, si le carbone était uniformément distribué dans l'échantillon, une diminution très faible de la quantité en carbone devrait être observée. La présence de carbone dans nos échantillons est donc ici mise en évidence en surface, mais également au cœur de la pastille.

Ces observations sont également cohérentes avec plusieurs travaux de la littérature dans lesquels une contamination carbonée de leurs échantillons dégrade les propriétés optiques des matériaux par une couleur grisâtre^[137]. La volatilisation du graphite dans l'enceinte serait en partie la cause de cette contamination dans leurs échantillons. De plus, l'amplitude de ce phénomène est intensifiée lorsque des montées en température rapide sont utilisées. L'avantage du SPS résidant dans une montée en température très rapide, la vitesse utilisée pour densifier nos échantillons est importante (100 °C/min) et favoriserait ainsi la contamination en carbone^[137].

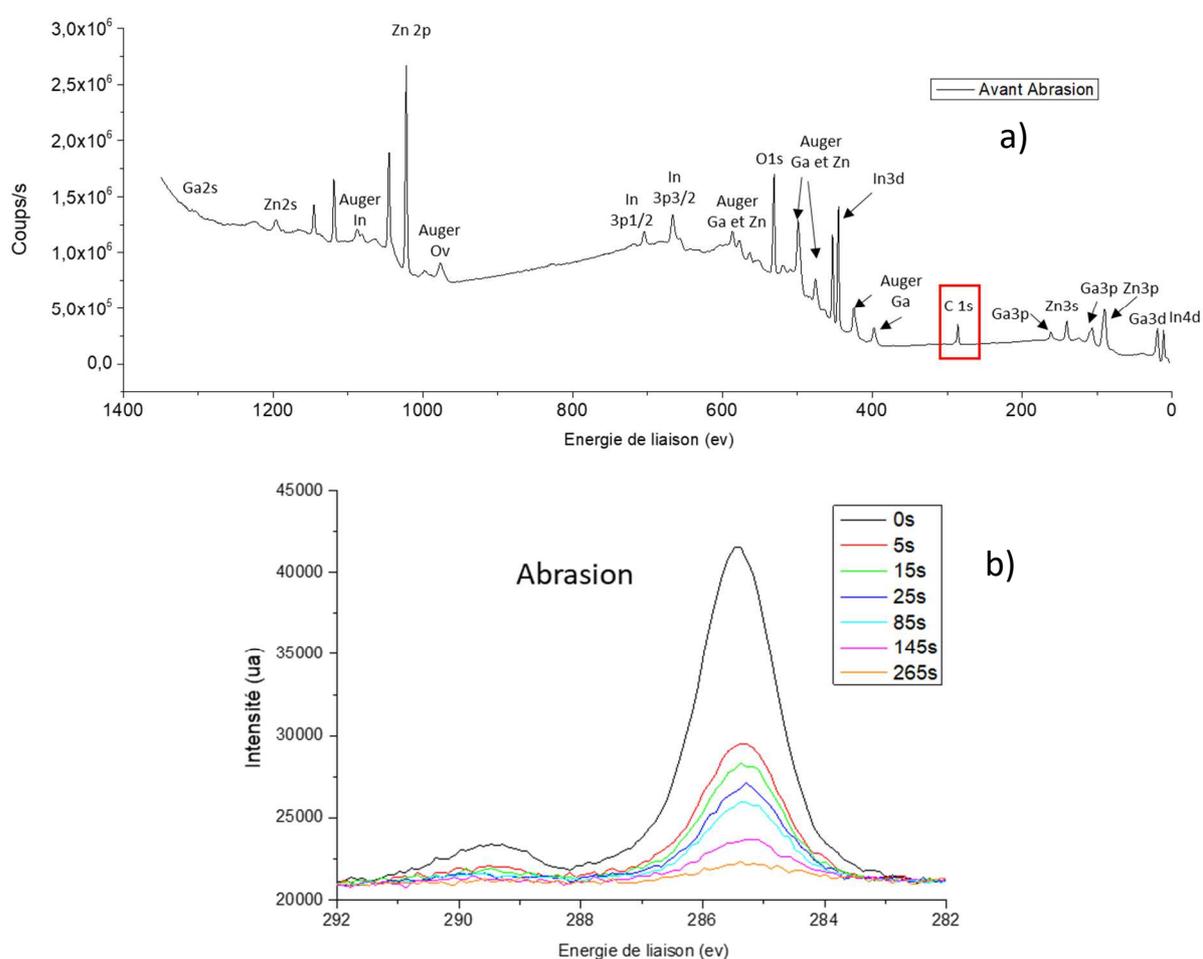


Figure 52 : Spectre XPS d'un échantillon $m=3$ en phase solide après SPS : a) spectre complet avant abrasion, b) pic du carbone pendant l'abrasion

Concernant la réduction éventuelle de nos échantillons, il est très difficile de déterminer la présence d'une réduction partielle à partir de ces analyses. En effet, dans le cas du gallium de l'indium et du zinc, la plupart des pics correspondant aux éléments métalliques oxydés sont très proches des éléments métalliques non oxydés. De plus certains pics sont situés dans des

gamme d'énergie de liaison communes ce qui rend l'interprétation difficile. C'est le cas notamment pour les pics Auger du gallium et du zinc. À ce stade, il n'est donc pas possible de conclure de manière certaine sur la présence ou l'absence de réduction des éléments métalliques dans nos échantillons

La contamination au carbone rend les échantillons conducteurs et l'effet d'un dopage éventuel sur nos échantillons ne pourra donc pas être décelé dans ces conditions. Un traitement thermique supplémentaire à haute température et sous atmosphère oxygénée est donc nécessaire. De plus, si nos échantillons s'avéraient partiellement réduits un traitement long sous flux d'oxygène permettrait également de rétablir la stœchiométrie en oxygène. L'objectif de ces travaux est d'obtenir des composés dont les propriétés sont stables dans une atmosphère oxygénée. De ce fait, il est indispensable que les propriétés mesurées ne soient pas dépendantes de composantes instables dans ces conditions comme c'est le cas de la contamination au carbone ou de la réduction de nos échantillons.

Cependant, il est difficile de vérifier l'absence de carbone au cœur de l'échantillon sans couper la pastille. Or, la mesure de la conductivité thermique est réalisée sur des pastilles entières de 10 mm de diamètre. La connaissance préalable de la durée à appliquer pour le retrait du carbone, avant de synthétiser toutes les compositions de la gamme étudiée, est donc essentielle. Pour cela, de nombreux tests ont été réalisés sur des pastilles où la couleur de la surface, mais aussi du cœur ont été observées. (fig. 53)



Figure 53: Pastilles de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ traitées thermiquement sous air après SPS : gauche 72h 1100°C, droite 168h 1100°C

Un traitement thermique de 168 h (droite) à 1100 °C sous un flux d'air est nécessaire pour faire disparaître cette couleur grisâtre en surface, mais également à cœur pour les échantillons synthétisés par voie solide. Ces observations ont été confirmées par des mesures succinctes de résistivité électrique au multimètre en surface et au cœur de l'échantillon.

Nos échantillons étant des semi-conducteurs à grand gap, la conductivité électrique sans graphite devrait être quasi nulle à température ambiante. La résistivité étant trop élevée pour être mesurée après un traitement de 168 h, c'est cette durée qui a été choisie comme référence pour tous les échantillons élaborés en phase solide.

Le diffractogramme de la figure 54 est mesuré sur un échantillon $m=1$ synthétisé à la suite des premiers tests et après le retrait du carbone par traitement thermique. Il représente l'état final type d'un échantillon sous forme de pastille après ces traitements. La plus grande partie du diffractogramme correspond bien à la phase voulue, mais une quantité non-négligeable de phase secondaire est mise en évidence par le pic à 27° . Ce pic est représentatif de ZnGa_2O_4 , la phase spinelle très stable déjà rencontrée dans les précédentes étapes de synthèse.

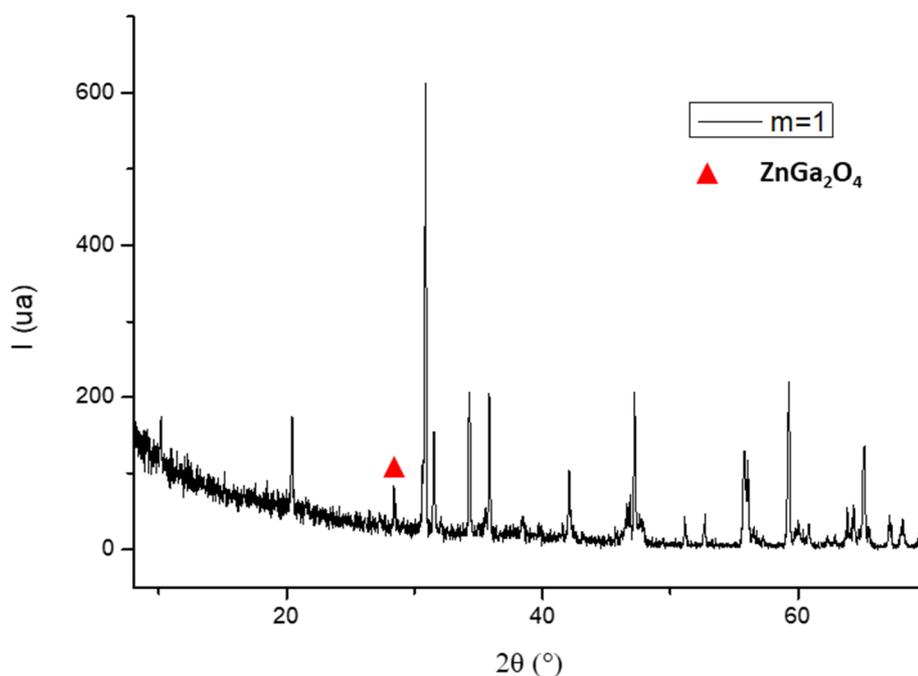


Figure 54 : Diffractogramme sur pastille d'un échantillon $m=1$ après SPS et 168H de traitement thermique à 1100°C

Malgré les longs traitements thermiques, il subsiste encore des phases secondaires. L'hypothèse émise permettant d'expliquer la formation de cette phase est celle d'un mélange non-homogène avant densification qui empêcherait une réaction totale des composés lors des traitements. Les phénomènes de réaction par diffusion dans l'échantillon après densification sont très lents et le mélange doit donc être parfaitement homogène avant densification.

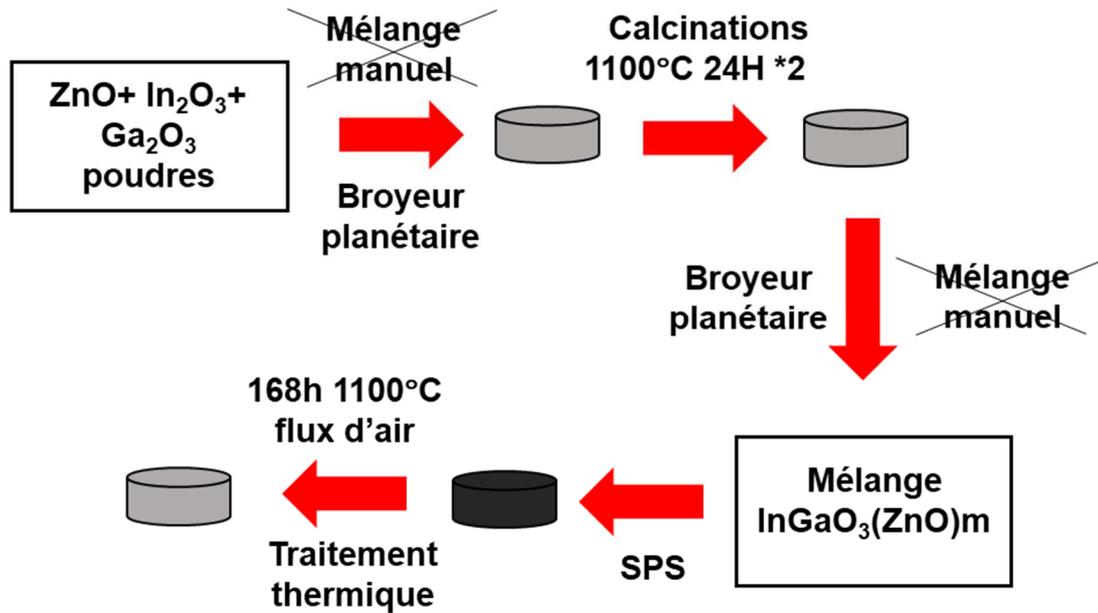


Figure 55 : Schéma de Synthèse modifié

Ainsi, ces premiers tests nous ont permis de détecter plusieurs problèmes dans le procédé de synthèse actuel. L'analyse des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ à haute valeur de m ($m=10$ notamment) par DRX est difficile et des phases secondaires restent présentes dans les composés finaux. Avant de procéder à l'élaboration des composés de la gamme entière, une étape de broyage mécanique est donc ajoutée à la suite du broyage manuel des poudres, mais également avant l'étape de densification SPS afin d'obtenir une meilleure homogénéité (fig 55).

III-2-b) SYNTHESES FINALES

Dans cette partie, nous discuterons de l'avancée et de l'optimisation de l'ensemble des synthèses par voie solide. La gamme de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ pour des valeurs de m allant de 1 à 9 a donc été synthétisée suivant les modifications apportées au processus de synthèse décrites dans les premiers tests.

III-2-b-i) DENSITES

Pour illustrer l'exemple typique d'une poudre après un broyage mécanique, une image en microscopie électronique à balayage de la poudre d'un échantillon avant la densification SPS est donnée en figure 56. Une dispersion assez importante de la taille des grains est observée avec plusieurs grains visibles dont la taille dépasse celle du micron et certains grains atteignant

la centaine de nanomètres. La forme de feuillets des grains est également visible. En comparaison avec un broyage manuel, le broyage a permis de réduire fortement la taille des grains avant densification, favorisant ainsi une densification plus rapide et un mélange plus homogène des grains.

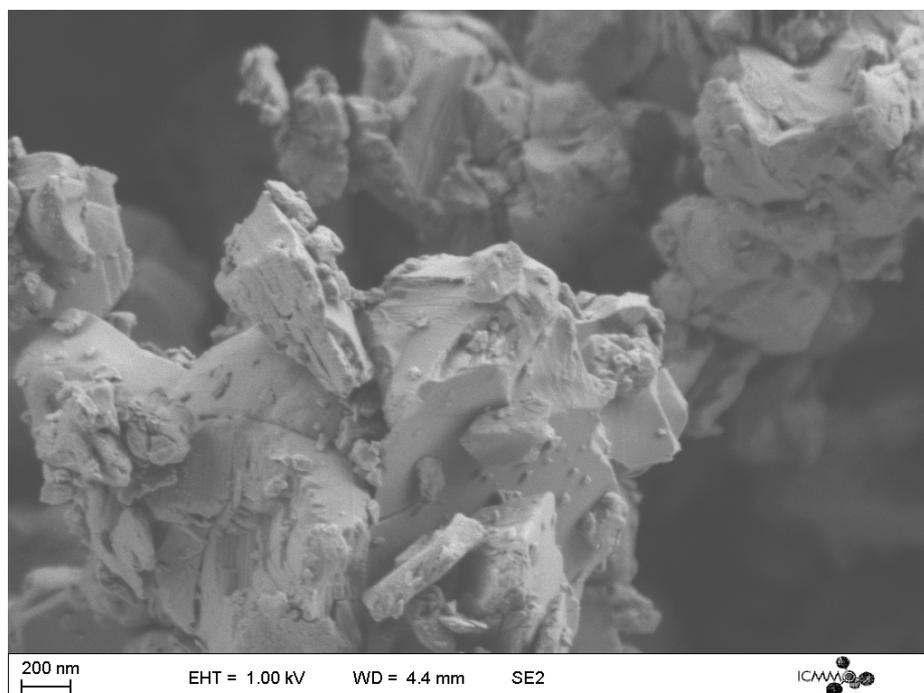


Figure 56 : poudre broyée mécaniquement avant SPS

Les mesures de densité des échantillons ont été regroupées dans le tableau 1. La composition $m=10$ n'a pas été synthétisée, car le composé n'a pas été densifié complètement même à 1150°C et nous avons donc décidé de réduire la gamme à $m=9$.

Tableau 1 : densités mesurées des échantillons phase solide après SPS.

échantillon	m=1	m=2	m=3	m=4	m=5	m=6	m=7	m=8	m=9
Dthéorique	6,22	6,10	6,03	5,98	5,96	5,92	5,87	5,85	5,77
Dexp	6,17	6,08	5,80	5,64	5,72	5,85	5,90	6,07	5,83
% D	0,99	1,00	0,96	0,94	0,96	0,99	1,01	1,04	1,01

Les densités obtenues à la suite du traitement sont comprises entre 94 % et plus de 100 % ce qui permet donc de conclure que le programme utilisé en densification SPS est bien adapté à une densification complète de nos composés (tableau 1). Les valeurs de densité supérieures à 100% peuvent être expliquées par deux raisons : les mesures sont faites au pied à coulisse et les pastilles ne sont pas toujours parfaitement cylindriques. De ce fait, les valeurs manquent

de précision selon les échantillons. De plus, certains échantillons peuvent également contenir des phases secondaires de densité plus élevée comme des composés à valeur de m inférieure à la valeur cible ou des oxydes supplémentaires. Cela peut entraîner une augmentation de la densité apparente et mener ainsi à des valeurs de densité excédant la valeur théorique. Les valeurs théoriques pour des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ à valeurs de m supérieures à 7 ne sont pas connues dans la littérature. D'autres travaux de Kimizuka *et al.* sur les matériaux $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$, iso-structuraux à $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ donnent cependant, des paramètres de mailles pour des valeurs de m allant jusqu'à 19 pour les phases impaires mais seulement $m=4$ pour les phases paires^[139]. En remplaçant le fer par le gallium dans le calcul de la densité, nous avons obtenu les valeurs théoriques des composés étudiés. Cette méthode permet une bonne approximation de ces valeurs dans la mesure où la proportion de gallium pour les hautes valeurs de m est très faible. La variation des paramètres de maille entre les familles de composés devrait ainsi être faible également.

III-2-b-ii) ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

Après avoir effectué les traitements thermiques pour éliminer la contamination par le carbone, les composés ont été analysés par diffraction de rayons X et les résultats obtenus pour les composés à haute valeur de m sont décrits en figure 57. Pour plus de clarté, la comparaison de chaque composition avec les fiches JCPDS est présentée en annexe I. Ces analyses illustrent à nouveau le problème évoqué brièvement lors des premiers tests. En effet, les diffractogrammes pour des valeurs de m supérieures à 6 sont similaires. Il est donc difficile de conclure sur la nature des phases en présence. Pour déterminer la valeur de m dans ce type de composés lamellaires, les pics (0 0 l) sont principalement utilisés.

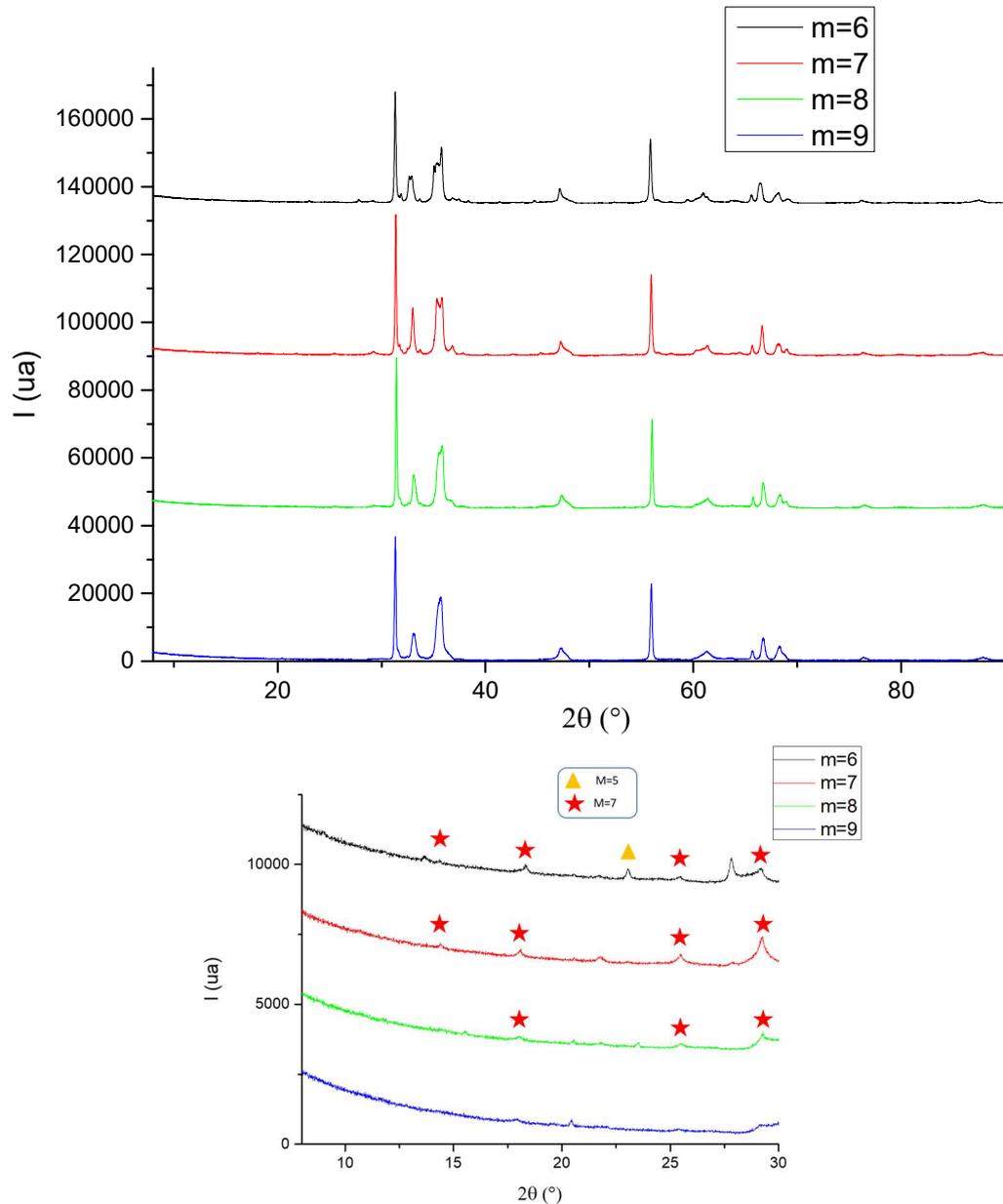


Figure 57: Diffractogrammes sur poudre des composés à valeurs de m élevées + zoom aux bas angles

La position de ces pics est directement reliée à la valeur de c par la loi de Bragg et cette valeur de c augmente avec la valeur de m . Dans le cas de valeurs de m élevées, les pics (001) sont décalés aux bas angles et leur intensité se réduit très fortement à partir de $m=6$. Ce qui explique que les pics ne sont pas ou très peu visibles comparés à la ligne de base. Cependant, le zoom aux bas angles de la figure 57 et le temps de comptage long utilisé ici (6 h de 8° à 90°) permet l'observation de pics d'intensité très faibles donnant accès à certaines informations. Les positions angulaires de ces pics dans l'échantillon $m=7$ correspondent bien à la phase voulue, indiquant par là un composé probablement monophasé, contrairement aux échantillons $m=8$ et $m=6$ où des pics correspondant aux phases $m=7$, $m=5$ sont retrouvés

excluant cette possibilité. Enfin, pour l'échantillon $m=9$, les pics ne permettent pas l'analyse des phases en présence, car leur intensité est trop faible.

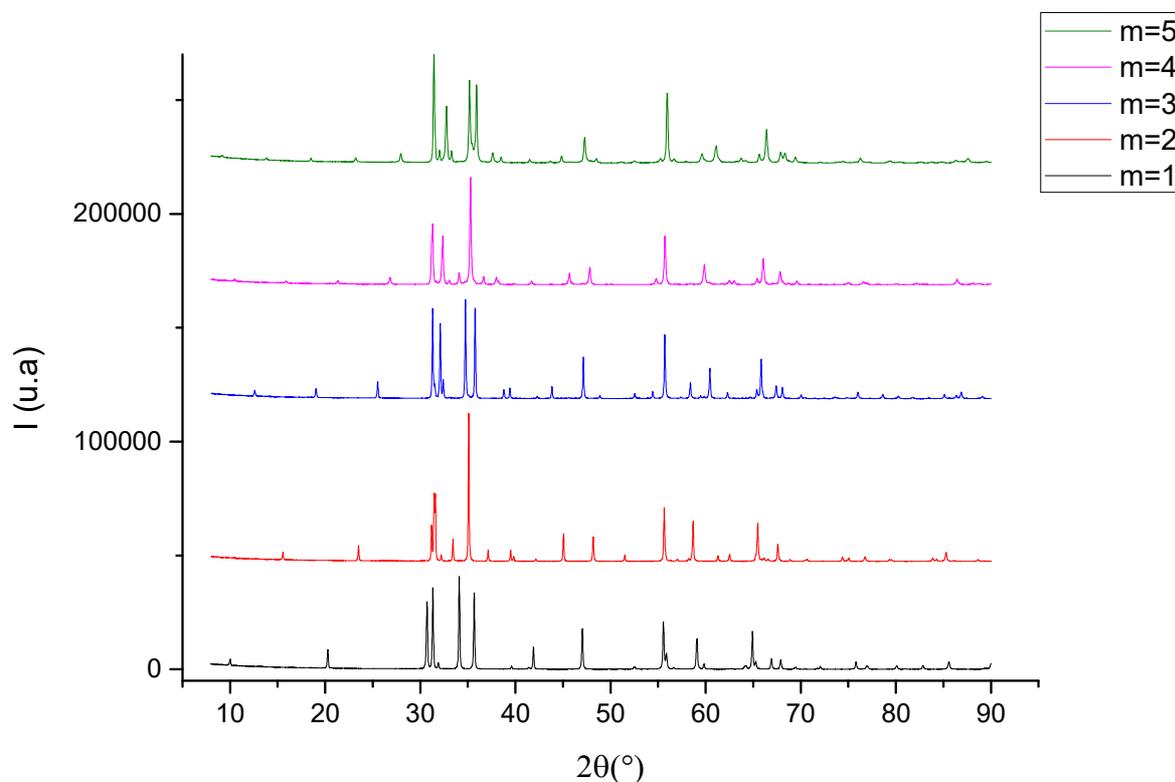


Figure 58 : Diffractogrammes sur poudre des échantillons à basses valeurs de m

Néanmoins, des résultats prometteurs sont obtenus pour les composés à faibles valeurs de m où les analyses en DRX montrent des composés monophasés (fig. 58) et permettent de conclure que cette méthode de synthèse est efficace pour les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$.

III-2-c) RESULTATS ET ANALYSES

Malgré l'obtention de résultats satisfaisants, de nombreux points restent à éclaircir notamment pour les compositions des échantillons à haute valeur de m . De ce fait, plusieurs types d'analyses complémentaires à la diffraction de rayons X ont été réalisées et sont décrites dans cette partie. Pour vérifier les conclusions tirées des diffractogrammes, des affinements par la méthode de Rietveld ont été effectués sur les composés à valeurs de m allant de 1 à 5. Un exemple de ces affinements est proposé en figure 59, les autres sont disponibles en annexe II.

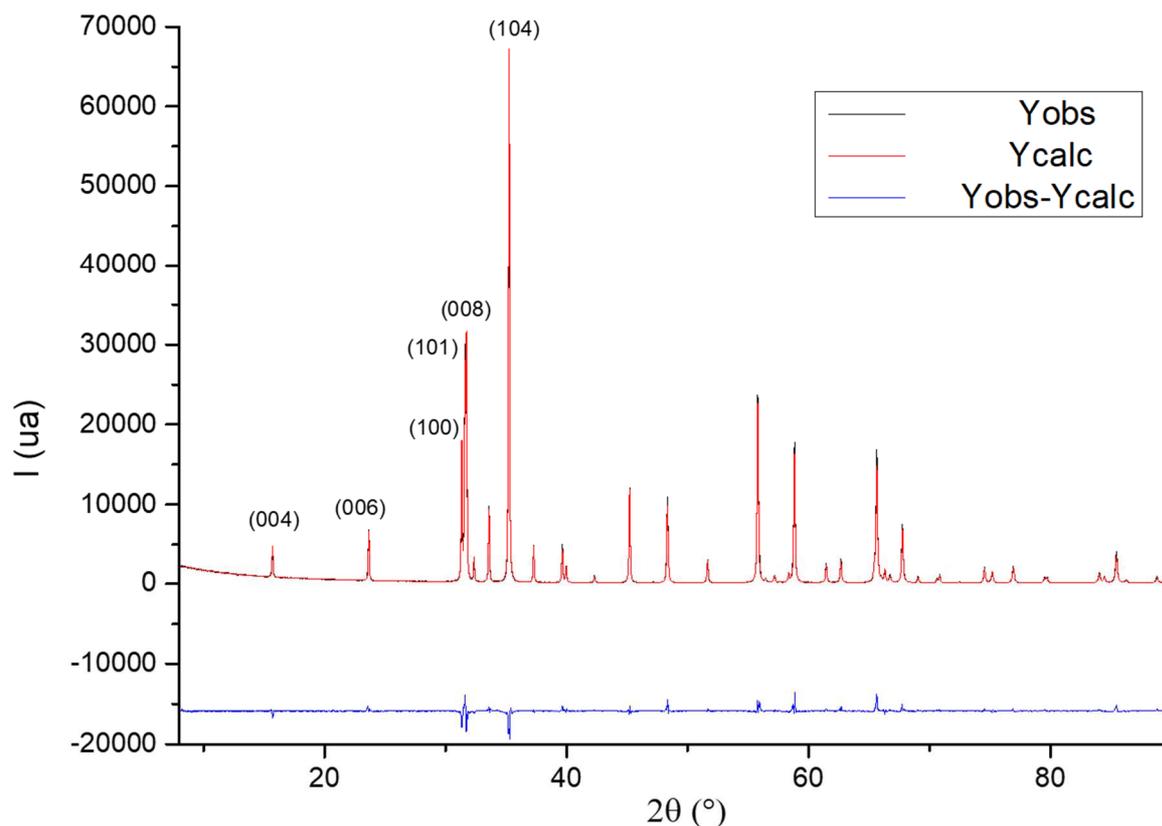


Figure 59 : Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme sur poudre de l'échantillon $m=2$

Les différences relevées entre diffractogramme expérimental et diffractogramme simulé sont très faibles ce qui confirme le caractère monophasé de nos échantillons. De plus, grâce à l'affinement du diffractogrammes de l'échantillon $m=3$, nous avons pu obtenir des informations supplémentaires sur cette phase. En effet, dans la fiche JCPDS 00-040-0253, les pics se situant aux angles $31,6^\circ$ et $32,5^\circ$ ne font pas partie des pics appartenant à la phase $m=3$. Nous les avons ainsi précédemment interprétés comme de l'oxyde d'indium et de zinc résiduel respectivement. Or la simulation du diffractogramme expérimental nous a montré que ces pics sont induits par la diffraction des plans (012) et (104) de la composition $m=3$. Nous avons ainsi pu en déduire que les données dans les fiches JCPDS ont certainement été relevées sur des diffractogrammes comportant des pics de diffraction très larges ne permettant pas la résolution que nous avons obtenu. Les deux pics présents à 30° et à 40° ont donc été regroupés en un seul. L'affinement a permis de rectifier cette interprétation et le composé est donc bien monophasé.

Tableau 2 : Paramètres de mailles obtenus expérimentalement par affinement de Rietveld comparés à ceux de la littérature et facteurs de fiabilité. L'échantillon $m=5$ n'a pu être affiné correctement que par la méthode de LeBail du fait de l'élargissement anisotrope des pics de Bragg

échantillon	a=b exp (Å)	a=b théo (Å) ⁽⁹¹⁾	c exp (Å)	c théo(Å) ⁽⁹¹⁾	Chi ²	Rwp	Rbragg	Rp	Rf
m=1	3,296	3,295	26,04	26,07	8,41	11,1	3,85	8.96	2.33
m=2	3,293	3,292	22,54	22,52	7.29	10,7	6.00	9.32	3.26
m=3	3,290	3,288	41,61	41,56	7.59	10.6	3.85	8.52	2.53
m=4	3,284	3,284	32,94	32,89	13.6	15.2	4.67	12.9	3.01
m=5	3,280	3,280	57,25	57,14	11.6				

L'affinement selon la méthode de Rietveld, dans le cas d'échantillons comportant des valeurs de m supérieures à 6, n'apporte pas d'informations supplémentaires. En effet, les pics étant larges et les diffractogrammes similaires, il est particulièrement difficile d'affiner les paramètres et de conclure sur la nature des phases présentes selon cette méthode. Les paramètres de mailles expérimentaux relevés sont présentés dans le tableau 2 et comparés à ceux de la littérature. L'écart reste faible pour toutes les compositions étudiées et la procédure de synthèse est donc pertinente pour les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ avec m allant de 1 à 5.

Les résultats obtenus par ces synthèses sont très prometteurs et constituent le premier exemple d'obtention de composés de la série $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ denses et monophasés avec une température inférieure à 1200 °C par voie solide. Tous les autres travaux de synthèse par voie solide rapportés à notre connaissance dans la littérature traitent de synthèse en tube de platine ou par un lit de poudre sacrificielle et utilisent des températures supérieures à 1200 °C.

Cependant, beaucoup d'incertitudes demeurent concernant la nature des phases présentes dans les échantillons à hautes valeurs de m . Pour essayer d'apporter plus d'informations sur la composition de ces échantillons, des cartographies par EDS ont été effectuées. Pour que ces acquisitions soient faites dans de bonnes conditions, l'état de surface des échantillons ainsi que leur homogénéité sont vérifiés par microscopie électronique à balayage en mode BSE. Les exemples choisis de ces images en figure 60 montrent une surface homogène sur la totalité de l'échantillon. De nombreux trous sont observés à la surface et proviennent de

l'arrachage des grains lors du polissage. De plus, des images enregistrées sur un échantillon fracturé (fig. 61) mettent en évidence la nature lamellaire des grains, orientés aléatoirement.

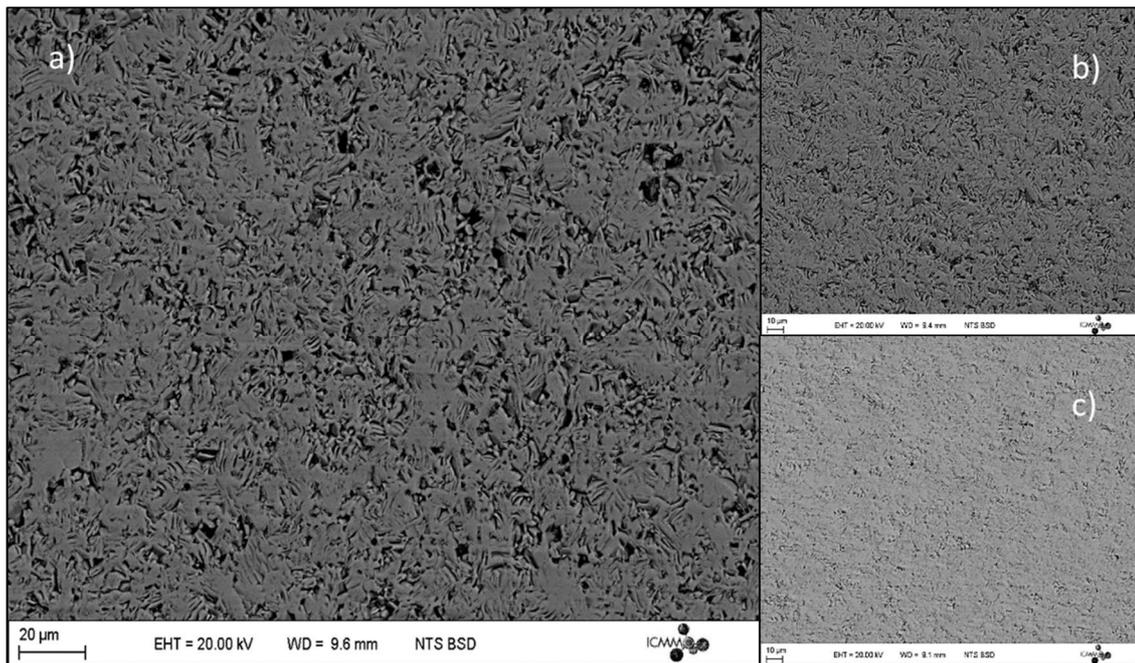


Figure 60 : Images BSE des échantillons sous formes de pastilles polies, a) $m=2$, b) $m=3$, c) $m=8$

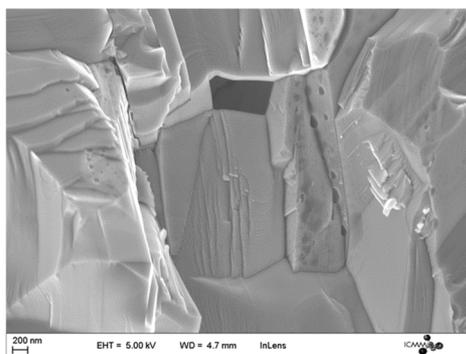
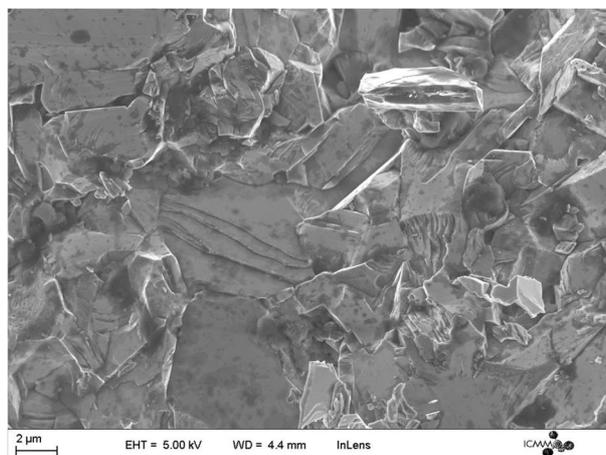


Figure 61 : Images MEB d'un échantillon fracturé

Nous nous sommes avant tout intéressés à l'échantillon $m=8$. Les analyses précédentes en diffraction de rayons X ont décrit cet échantillon comme un mélange de phases, ce qui est cohérent avec la difficulté rencontrée dans la littérature pour synthétiser cette composition. Les principales compositions secondaires présentes devraient être $m=7$ et $m=9$, valeurs de m consécutives à $m=8$. Le contraste chimique élémentaire entre un composé $m=7$ et $m=9$ est très faible et donc difficile à relever par analyse EDX. C'est donc un bon échantillon pour tester ces analyses, car si un contraste est observable dans cet échantillon, des contrastes potentiels dans les échantillons à valeurs de m plus faibles seront visibles. La figure 62 montre des cartographies EDX pour l'indium, le gallium et le zinc, d'une zone de l'échantillon $m=8$. Le contraste chimique correspondant aux variations de gallium et de zinc est quasiment inexistant et peu d'informations peuvent être extraites de leurs cartographies. Cependant, en observant l'image pour l'indium (Figure 62a) des zones claires et plus sombres apparaissent distinctement. La variation est faible, mais l'indium est l'élément le plus lourd dans ces composés et l'interaction électron/élément sera donc plus importante faisant apparaître un contraste plus intense.

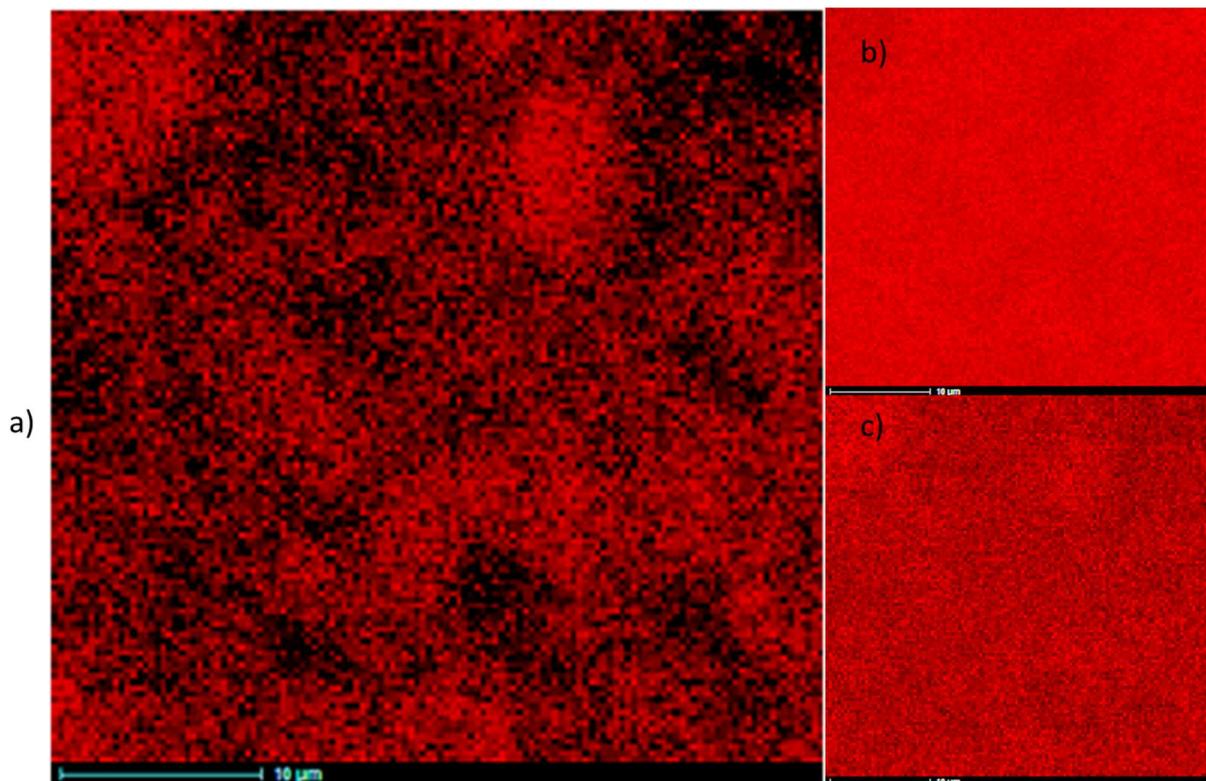


Figure 62 : Cartographies EDX de l'échantillon $m=8$, a) de l'indium, b) du gallium et c) du zinc

Pour connaître la composition de chaque zone, des spectres EDS ont été enregistrés. Pour ceux-ci, aucune référence n'a été utilisée et seules les différences entre les compositions peuvent être analysées. Dans le cas de l'échantillon $m=8$ les pourcentages en indium, en gallium et en zinc pour les zones claires et foncées sont représentés dans le tableau 3a et sont comparées aux différences théoriques entre composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ calculées du tableau 3b.

Tableau 3 : a) Tableau de composition massique de l'échantillon $m=8$ des zones claires et foncées : %R In représente ici la différence relative en indium entre les compositions analysées. b) Tableau des compositions massiques élémentaires des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$: %R In est ici la différence relative en indium calculée entre composés à valeurs de m consécutifs

	Zsombre	Zclaire	Global
P% In	12,97	15,3	13,96
P% Ga	8,47	9,41	8,66
P% Zn	59,27	55,65	57,77
	Cl/Som	m7/9	m6/8
%R In	18	20,25	22,63

	P% In	P%Ga	P%Zn	%R In
m=1	36,58	22,21	20,83	25,92
m=2	29,05	17,64	33,08	20,59
m=3	24,09	14,63	41,15	17,07
m=4	20,57	12,49	46,86	14,58
m=5	17,96	10,90	51,12	12,73
m=6	15,93	9,67	54,42	11,29
m=7	14,31	8,69	57,05	10,14
m=8	12,99	7,89	59,20	9,21
m=9	11,90	7,23	60,98	

La différence relative en indium calculée entre les zones claires et sombres se rapproche de la différence relative théorique entre un échantillon $m=7$ et $m=9$. Cependant, il est très difficile de mettre en évidence la composition $m=8$. Un spectre global de l'image montre une composition moyenne pouvant correspondre à $m=8$, mais c'est également cohérent avec un mélange de phase $m=7$ et $m=9$. De plus, un contraste correspondant seulement à la phase $m=8$ n'a pas pu être relevé. Si la phase $m=8$ était majoritaire, seules des petites parties de l'échantillon seraient contrastées et un contraste « intermédiaire » correspondant à la phase voulue serait observé. Mais ce n'est pas le cas ici. La stabilité thermodynamique du composé $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_8$ est donc questionnée par ces analyses ce qui est en accord avec la littérature où la synthèse de cette composition n'est pas mentionnée.

Cette méthode ayant donné de bons résultats, elle a été appliquée aux échantillons $m=6$ et $m=7$ et les cartographies en indium des deux composés sont présentées en figure 63. Pour les deux échantillons, malgré la diminution de la valeur de m entraînant une différence de composition plus importante entre composés à valeurs de m consécutifs, aucun contraste n'est relevé. De plus, les analyses en diffraction de rayons X pour la composition $m=7$ n'ont

pas mis en évidence de phases secondaires et il est donc probable qu'il soit monophasé. De faibles quantités de phases secondaires sont cependant identifiées dans les diffractogrammes de l'échantillon $m=6$. Cependant, lors de l'analyse par EDX, plusieurs zones ont été sondées et aucun contraste n'a été relevé. Dans ce cas, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'échantillon est monophasé en grande majorité. Seules des analyses en microscopie électronique à haute résolution pourraient confirmer cette hypothèse, et ces analyses n'ont malencontreusement pas pu être menées à bien pour des raisons d'indisponibilité de l'appareil et de manque de temps.

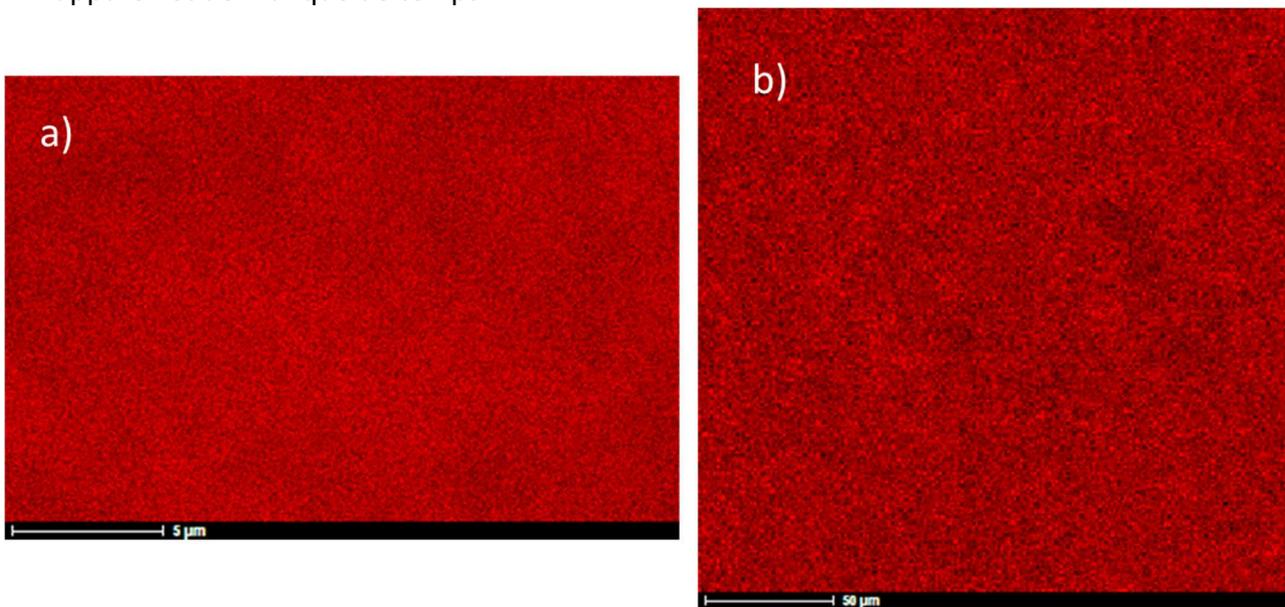
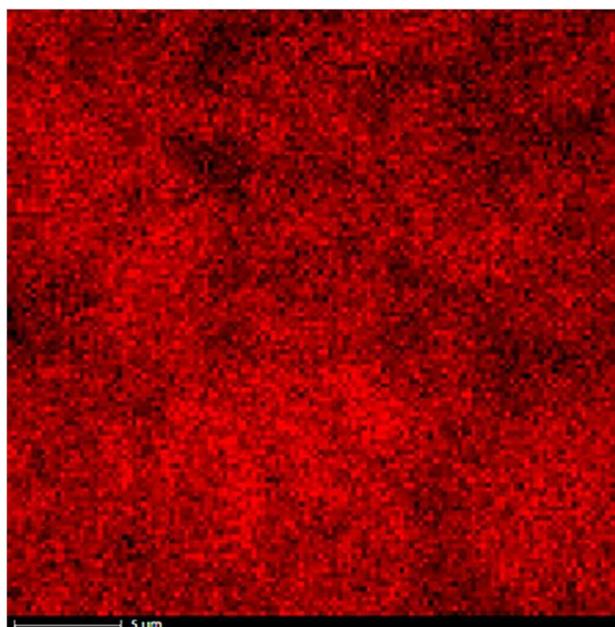


Figure 63: Cartographie EDS de l'indium pour l'échantillon $m=6$ (a) et $m=7$ (b)

Enfin, l'échantillon $m=9$ a été étudié et la cartographie EDX en indium accompagnée du tableau correspondant est donnée en figure 64. À première vue, différentes zones de contrastes sont également présentes dans cet échantillon. Cette observation est inattendue, en considérant les faibles différences de composition entre $m=8,9$ et 10 . Par ailleurs, nous avons expliqué précédemment que les compositions $m=8$ et $m=10$ ne sont pas facile à obtenir et la synthèse du composé $m=9$ monophasé est donc probablement favorisée. Dans le cas présent, les différences de composition mesurées dans les zones claires et foncées de l'image étudiée et présentées dans le tableau sont trop basses et ne peuvent pas représenter un contraste aussi marqué. De plus, ces différences sont également trop faibles pour pouvoir correspondre à des composés à valeurs de m consécutives. Ces résultats indiquent donc que le contraste provient vraisemblablement d'un effet de relief et que l'échantillon étudié semble homogène.



	Zsombre	Zclair	Global
P%In	14,55	14,37	14,05
P%Ga	8,27	7,86	7,5
P%Zn	58,23	58,54	59,32
P%O	18,96	19,22	19,14

Figure 64: Cartographie EDX de l'indium de l'échantillon $m=9$ et tableau de compositions.

Pour regrouper les résultats, on remarque que dans les composés à valeurs de m élevées paires, on retrouve un mélange de phases avec des m consécutifs impairs ($m=8$). Ce résultat n'est pas réciproque puisque des m impairs sont isolés seuls sans aucune trace des compositions paires ($m=7$, $m=9$). Il est donc probable que les composés à m pairs soient moins stables thermodynamiquement que leurs homologues impairs. Si la composition est suffisamment proche des composés à valeurs de m impairs, ces derniers seront donc préférentiellement synthétisés. Or plus la valeur de m augmente, plus les m consécutifs sont proches du point de vue de la composition. Cette hypothèse pourrait permettre d'expliquer la difficulté à élaborer certaines stœchiométries dans la littérature comme par exemple $m=8$ ou $m=10$.

La synthèse a maintenant été optimisée. La conductivité thermique et les autres propriétés thermoélectriques peuvent à présent être mesurées. L'optimisation de la synthèse nous a permis d'obtenir des composés monophasés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ pour des valeurs de m allant de 1 à 9 en excluant $m=8$. Les affinements par la méthode de Rietveld effectués confirment la présence d'une seule phase et les paramètres de mailles obtenus correspondent à ceux de la littérature. De plus, les analyses en EDS nous ont permis de mieux comprendre la composition des échantillons à valeurs de m élevées pour enfin émettre une hypothèse concernant la synthèse difficile de ces compositions.

III-3) CONDUCTIVITE THERMIQUE ET MESURES PHYSIQUES.

À présent, les propriétés thermiques peuvent être mesurées et être liées directement à la valeur de m . L'objectif final est de déterminer la composition pour laquelle la conductivité thermique est minimum et de vérifier l'effet de la complexification de la structure sur l'abaissement de la conductivité thermique. Pour calculer cette conductivité, des mesures de chaleur spécifique sont nécessaires et celles-ci seront également passées en revue. Enfin, d'autres caractérisations physiques, comme la mesure du gap par spectroscopie UV, seront aussi décrites dans cette partie.

III-3-a) CONDUCTIVITE THERMIQUE

III-3-a-i) MESURES PPMS DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

La méthode LFA permet la mesure de la diffusivité thermique et cette grandeur est liée à la conductivité thermique par l'expression suivante :

$$D = \frac{\lambda}{\rho c_p}$$

Équation 21: Relation entre diffusivité et conductivité thermique

Où λ est la conductivité thermique du matériau en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ du composé, ρ la masse volumique en $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$, c_p la capacité thermique massique à pression constante en $\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et D la diffusivité thermique en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. $\text{K}^{[140]}$. Pour obtenir des valeurs de conductivité thermique à partir des mesures LFA, la connaissance de la chaleur spécifique du matériau est donc essentielle. Des mesures de chaleur spécifique ont été réalisées uniquement jusqu'à 400 K, car les appareils à notre disposition ne permettaient pas de mesurer à plus haute température. La figure 65 représente la chaleur spécifique par atome en fonction de la température pour les échantillons $m=2$ et $m=9$. Ces compositions sont choisies pour être éloignées dans la gamme étudiée de façon à encadrer les valeurs de C_p de toute cette gamme. Malgré un grand écart dans la valeur de m , une très faible variation de C_p entre les échantillons ($\leq 2\%$) est observée. Ce résultat était attendu. En effet, la nature chimique et la structure variant peu entre chaque échantillon, il en va de même pour la chaleur spécifique. Ces conclusions permettent de considérer C_p par atome constant pour toute la gamme de

composition et donc de pouvoir extrapoler ainsi ces valeurs aux autres m sans les mesurer. Cependant, les conditions d'utilisation de ces oxydes se situent à haute température ($>500\text{K}$), or les mesures n'ont pas été réalisées au-delà de 400K .

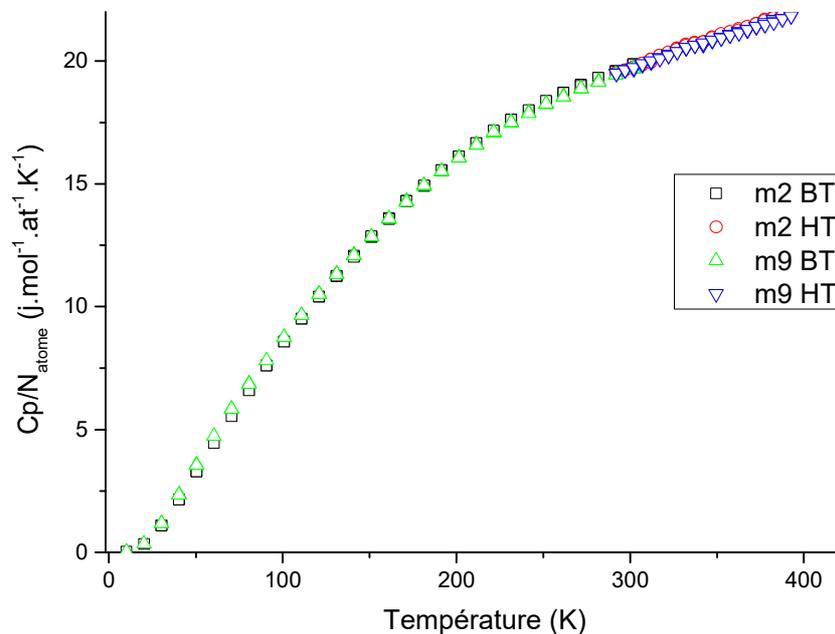


Figure 65 : superposition des courbes de chaleur spécifique en fonction de la température pour $m=2$ et 9 jusqu'à 400K

Dans la littérature, les travaux de Zhang *et al.* décrivent les mesures de chaleurs spécifiques des composés $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ^[141]. Comme cela a été évoqué dans la partie précédente, ces composés sont isostructuraux à $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$, et leurs chaleurs spécifiques devraient donc être assez proches. La figure 65, où se superposent les valeurs des travaux sur $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ et nos mesures, montre ainsi une bonne correspondance des courbes. Il nous est possible en extrapolant, à partir des données à haute température de ces travaux, de calculer la chaleur spécifique par gramme de nos échantillons sur toute la gamme de température. La limite à haute température de la capacité calorifique massique est donnée par la loi de Dulong Petit où C_p tend vers la valeur de $3Nk_B$ à haute température, avec N le nombre d'atomes par unité formulaire. Cependant, cette valeur est une approximation et la limite de $3Nk_B$ est valable uniquement pour la capacité calorifique à volume constant comme le montre les équations de Debye. La mesure effectuée ici est celle de la capacité calorifique à pression constante (C_p) et celle-ci est systématiquement supérieure à C_v d'après la relation de Mayer appliquée aux solides (équation 22).

$$C_p - C_v = TV\chi_T(P\beta)^2$$

Équation 22: Relation de Mayer liant les coefficients de compressibilités aux capacités calorifiques

Où χ_T est le coefficient de compressibilité positif pour un corps stable et β le coefficient de compression isochore. La limite de Dulong petit est représentée sur la figure 66 par une droite en pointillé et les mesures de C_p pour InFeZnO_4 excèdent donc largement cette limite. L'augmentation linéaire de C_p avec la température cohérente avec la loi de Mayer est retrouvée sur la figure.

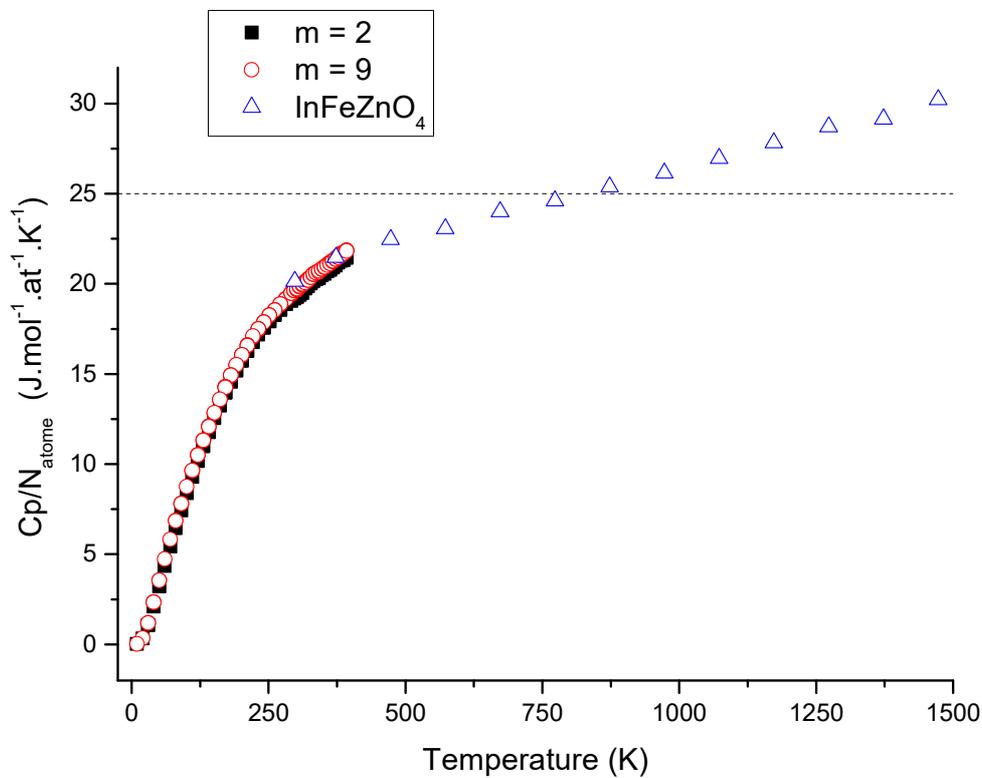


Figure 66 : Mesures expérimentales de la chaleur spécifique superposées aux mesures pour les composés $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$

III-3-a-ii) MESURES LFA

Le protocole expérimental pour les mesures par Laser Flash a été décrit dans la partie technique expérimentale en chapitre 2. Le coating graphite n'est ici pas utilisé au-dessus de 500°C et les valeurs brutes de diffusivité thermique sont corrigées par un coefficient déterminé par extrapolation sur toute la gamme de température. Les mesures obtenues sont regroupées en figure 67 où la conductivité thermique est tracée en fonction de la température pour toutes les compositions.

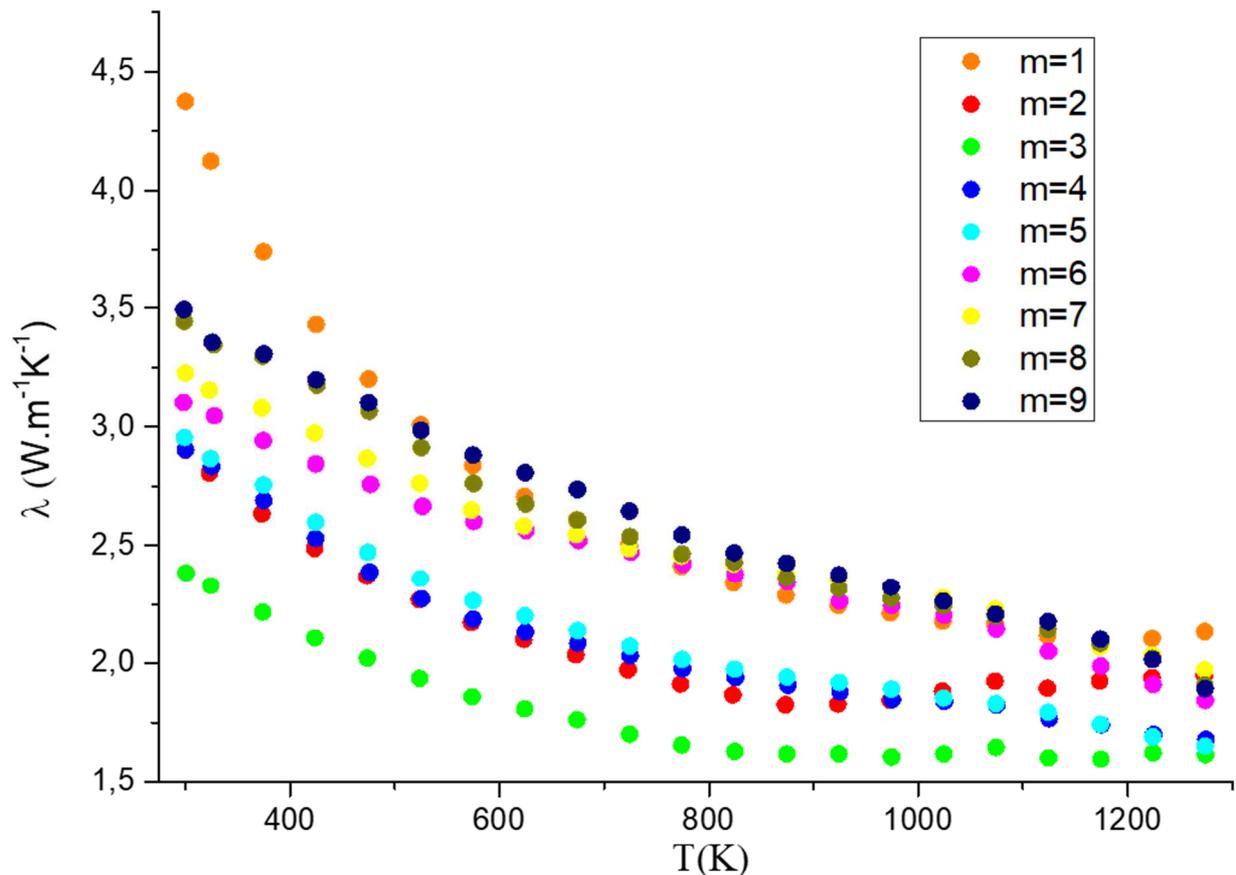


Figure 67: mesures de conductivité thermique pour les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ avec des valeurs de m comprises entre 1 et 9

Pour toutes les valeurs de m , les courbes semblent suivre une pente attendue de type $1/T$ jusqu'à 900 K environ. Dans ces composés, qui sont des semi-conducteurs à large gap, la conductivité électrique est très faible. La conductivité thermique électronique, correspondant au mouvement des porteurs de charges majoritaires dans le matériau, est donc ici négligeable devant la conductivité thermique de réseau. Celle-ci est régie par la propagation des phonons dans le matériau au travers de leurs modes de vibration optiques ou acoustiques. Or, pour des gammes de températures allant de l'ambiante jusqu'à haute température les mécanismes

principaux de diffusion de phonons sont les processus Umklapp. Un processus de ce type consiste en une interaction de deux phonons participant à la propagation de l'énergie thermique (fig. 68). Si le vecteur résultant de cette interaction possède une norme excédant les limites de la zone de Brillouin, un processus Umklapp est possible créant un phonon de vecteur d'onde dans le sens opposé au vecteur résultant. La norme de ce vecteur est proportionnelle à la partie de l'énergie hors de la zone de Brillouin.

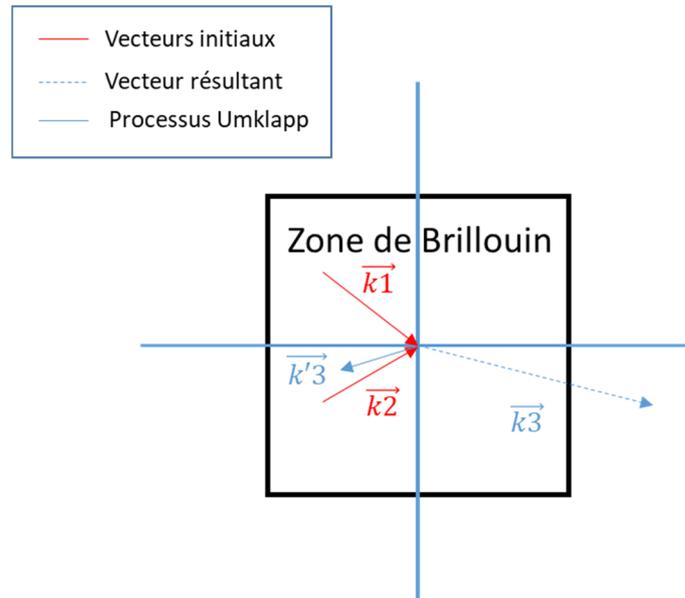


Figure 68 : schéma du processus Umklapp

Ce processus de création de phonon s'opposant au flux thermique limite le libre parcours moyen des phonons et donc également la conductivité thermique de réseau. De plus, l'augmentation de la température permet le peuplement de modes de vibrations phononiques de plus haute énergie ce qui favorise grandement ces processus Umklapp. De ce fait, l'expression du libre parcours moyen des phonons en prenant en compte ces phénomènes permet la compréhension de la variation en $1/T$ de la conductivité thermique observée (eq 23)^[13].

$$\Lambda \sim \frac{20aT_M}{\gamma^2 T}$$

Équation 23: expression du libre parcours moyen des phonons en prenant en compte les processus Umklapp^[13]

Où T_M est la température de fusion de l'échantillon, γ le coefficient de Grüneisen et a le paramètre de maille de la structure étudiée. En revanche, l'évolution après 900 K des valeurs de conductivité thermique est assez difficile à expliquer. En effet, aucun comportement commun à tous les échantillons n'est observé. Plusieurs ruptures de pentes sont remarquées avec une augmentation de la conductivité thermique dans certains cas ($m=1$ et $m=2$) et une diminution pour les autres. Les mécanismes régissant ces évolutions ne sont, à ce jour, pas compris, mais plusieurs hypothèses peuvent être émises les concernant. La mesure par Laser Flash Analysis est faite sous atmosphère inerte, de ce fait, la création de lacunes d'oxygène est favorisée, spécifiquement à haute température. La création de ces lacunes engendrerait une hausse de la partie électronique de la conductivité thermique augmentant ainsi la conductivité thermique globale. Cette augmentation n'est cependant pas retrouvée dans tous les échantillons et la plupart de ceux-ci voient leurs valeurs de conductivité thermique baisser et la raison de cette baisse n'est pas évidente. On a pu observer dans les parties précédentes que la présence d'une atmosphère inerte combinée à du graphite est liée à une dégradation rapide des échantillons. Bien que l'analyse DRX des composés après LFA n'ait pas révélé de telles dégradations, une dégradation de surface sur une épaisseur très fine est susceptible de modifier légèrement les mesures comme cela est observé ici. Aucune de ces hypothèses n'a été vérifiée et d'autres mesures seraient nécessaires pour comprendre la systématique de ce phénomène.

Concernant les mesures, des valeurs de conductivité thermique basses allant de $2,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $1,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sont relevées pour toutes les compositions. À titre de comparaison, les valeurs de conductivité thermique des TCO à température ambiante et à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sont regroupées dans le tableau 4. Une nette diminution due à l'effet de la complexification de la structure sur la conductivité thermique est ici bien visible. Une valeur minimum type des composés $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ est de l'ordre de $3,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [86] et nous avons donc constaté une diminution de la conductivité thermique de réseau de 50 % avec nos composés.

Tableau 4: Tableau de comparaison des conductivités thermiques totales

Matériaux	λ à 300K ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	λ à 1273 K ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
$\text{ZnO}^{[62]}$	≈ 50	≈ 10
$\text{In}_2\text{O}_3^{[68]}$	≈ 10	≈ 5
$\text{In}_2\text{O}_3\text{ZnO}_m$ ($m=3,4$) ^[86]	$\approx 3,5$	≈ 3
$\text{InGaO}_3\text{ZnO}_m$ ($m=3$)	$\approx 2,4$	$\approx 1,6$

En présence de plaquettes et de l'application d'une pression uniaxiale, un phénomène d'orientation préférentielle des grains peut être présent, ce qui peut donc être le cas de nos échantillons $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ densifiés par SPS. Cette orientation peut mener à des effets d'anisotropie des propriétés thermiques et électriques et nécessite, dans le cas d'une orientation trop importante, des mesures supplémentaires hors du plan de pressage. Le degré d'orientation de nos pastilles a donc été évalué par diffraction des rayons X et par l'estimation du facteur de Lotgering. La technique consiste à calculer la proportion de l'intensité appartenant aux pics (0 0 l) par rapport à l'intensité totale des pics du diffractogramme effectué dans la direction de pressage. En comparant cette proportion (P) à celle d'un échantillon de référence non orienté sous forme de poudre (P_0) par l'expression fournie en équation 24, on obtient une valeur du facteur de Lotgering^[142] (L).

$$L = \frac{P - P_0}{1 - P_0}$$

Équation 24: équation de Lotgering

Au vu de cette expression, L est compris entre 0, la situation la moins texturée, et 1 celle qui l'est le plus. Le calcul sur des échantillons $m=2$ et $m=5$ pour représenter toute la gamme étudiée tout en ayant des pics (0 0 l) visibles ont permis d'obtenir des valeurs similaires correspondants à environ 0,12. Cette valeur dénote une très faible orientation visible sur les diffractogrammes, mais trop faible pour avoir un impact conséquent sur les mesures de conductivité thermique.

L'évolution de la conductivité thermique en fonction de m passe par un optimum pour la valeur de $m=3$ et se stabilise pour des valeurs de m supérieures à 6. Cette tendance est observée dans la figure 69 pour laquelle les valeurs de conductivité thermique sont représentées en fonction de la valeur de m pour une température fixée à 500 °C . La composition $m=8$ a été précédemment analysée comme un mélange de phases, de ce fait la mesure relevée ne constitue pas la valeur réelle de conductivité thermique d'un composé $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_8$. La température choisie pour cette figure permet de représenter toute la gamme avec une température moyenne, mais cette tendance est présente sur l'entièreté de la gamme.

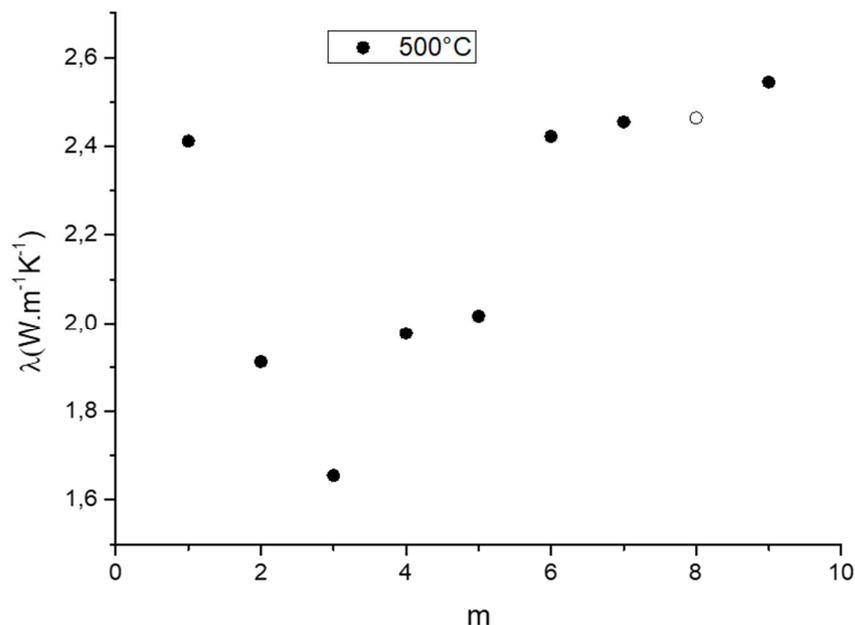


Figure 69: Mesures de conductivité thermique à 500 °C en fonction de la valeur de m

Ce passage par une composition optimum était prévisible. En effet, plus la valeur de m augmente, plus la structure cristalline du matériau se complexifie et favorise une conductivité thermique faible. Cependant, en calculant la densité d'interfaces en fonction de la valeur de m à partir des structures cristallines^{[94],[95,96,98]}, (avec une interface étant définie comme la zone de contact entre deux types de polyèdres de coordination différents selon l'axe c), une diminution de la densité d'interface est observée à partir de $m=2$ (fig. 70). Or, la création d'interfaces favorise la réduction de la conductivité thermique comme le montre particulièrement les travaux de Xin Liang *et al.* sur les composés $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ^[69]. La modélisation de la conductivité thermique sur la gamme de température allant de la

température ambiante jusqu'à 800°C montre l'apparition d'une résistance thermique de Kapitza générée par la création d'interfaces entre les plans InO_2^- et le reste de la structure^[69]. La conductivité thermique dépend donc majoritairement de la création d'interfaces dont le nombre ne varie pas avec la température. De ce fait, l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la composition devrait être similaire sur toute la gamme de température ce qui est le cas pour nos mesures.

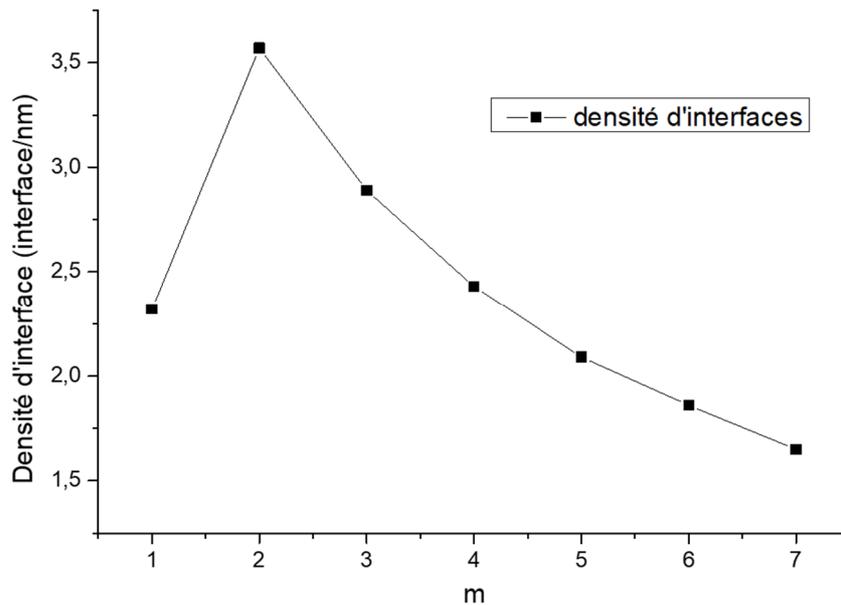


Figure 70 : évolution de la densité d'interfaces en fonction de la valeur de m dans les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

D'autre part, l'augmentation de la proportion en oxyde de zinc dans le composé signifie également l'accroissement de la proportion en éléments légers dans le matériau. La vitesse du son, et donc les vitesses de groupe des phonons, étant plus élevée pour des éléments légers, la conductivité thermique aura tendance à augmenter avec la proportion en zinc. Un compromis optimal entre ces effets s'obtient dans la gamme étudiée et est identifié comme le composé $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$. Une anomalie dans cette évolution est cependant présente pour la valeur de conductivité thermique $m=5$. Les valeurs de conductivité thermique de cet échantillon sont presque égales à celle de la composition $m=4$ et ne suivent donc pas la tendance. Pour être tout à fait certain que cette observation n'est pas due à une erreur sur un échantillon, la mesure a été refaite à plusieurs reprises sur des échantillons différents pour obtenir le même résultat. De plus, la même tendance est visible sur la courbe pour $m=6$ et $m=7$ où la valeur de conductivité thermique pour $m=7$ est plus faible. Pour expliquer ces

différences dans les valeurs, il est possible de s'intéresser aux différences entre les échantillons, et plus particulièrement aux changements de compositions.

Nous avons déjà noté une difficulté à synthétiser les composés aux valeurs de m paires comparativement aux impaires avec comme exemples typiques, précédemment cités, $m=8$ ou encore $m=10$. Les composés à valeurs de m paires cristallisent dans un groupe $P6_3/mmc$ contrairement aux m impairs de groupe $R-3m$. Ce changement de structure pourrait expliquer la différence dans les valeurs relevées ici, mais également dans la stabilité thermodynamique, visiblement moindre, des composés à m pairs. Néanmoins, ces explications ne sont que des suppositions et des études supplémentaires seraient nécessaires afin de les confirmer. L'étude d'un plus grand nombre d'échantillons de compositions paires et impaires pour vérifier ces différences, ou le calcul des spectres de phonons dans les différentes structures pourraient notamment permettre d'obtenir d'avantage d'informations.

En conclusion, les mesures de conductivité thermique ont souligné : un optimum pour la composition $m = 3$ et un possible effet de la parité de cette valeur de m . La prochaine étape consistera en l'optimisation du facteur de puissance pour la composition optimum par insertion de dopants. L'impact de la complexification de structure sur la conductivité thermique est cependant bien présent pour toutes les compositions étudiées avec des valeurs relevées très faibles comparées à d'autres matériaux de la littérature. Pour avoir une vision plus complète des propriétés de ces matériaux des caractérisations supplémentaires ont été ensuite menées à bien.

III-3-b) DILATOMETRE ET MESURE DU GAP PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Afin de pouvoir utiliser les composés étudiés dans des milieux industriels, des connaissances poussées des propriétés sur ces matériaux sont nécessaires. Dans ce but, des mesures de gap électronique par spectroscopie UV-visible et de dilatométrie sont effectuées en fonction de la composition afin de déterminer l'incidence de celle-ci sur ces propriétés.

III-3-b-i) MESURES PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Lors de l'élaboration des différents composés, des variations de couleurs dans les échantillons étaient assez visibles. Avec l'augmentation de la valeur de m , la couleur est passée du blanc, pour des valeurs de m faibles, au jaune de plus en plus foncé jusqu'au vert, la couleur observée lors d'un cas isolé pour la valeur $m = 10$. Le gap optique est donc variable en fonction de la composition. Les mesures effectuées sur nos échantillons ont permis le tracé des graphiques $A/S = f(E)$ en figure 71 qui permettent de confirmer un changement du gap optique. En effet, un décalage des courbes vers des valeurs énergétiques plus faibles, s'éloignant de celle de ZnO avec l'augmentation de la valeur de m est observé. Les valeurs des gaps optiques des matériaux ont été déterminées grâce à la méthode de Tauc.

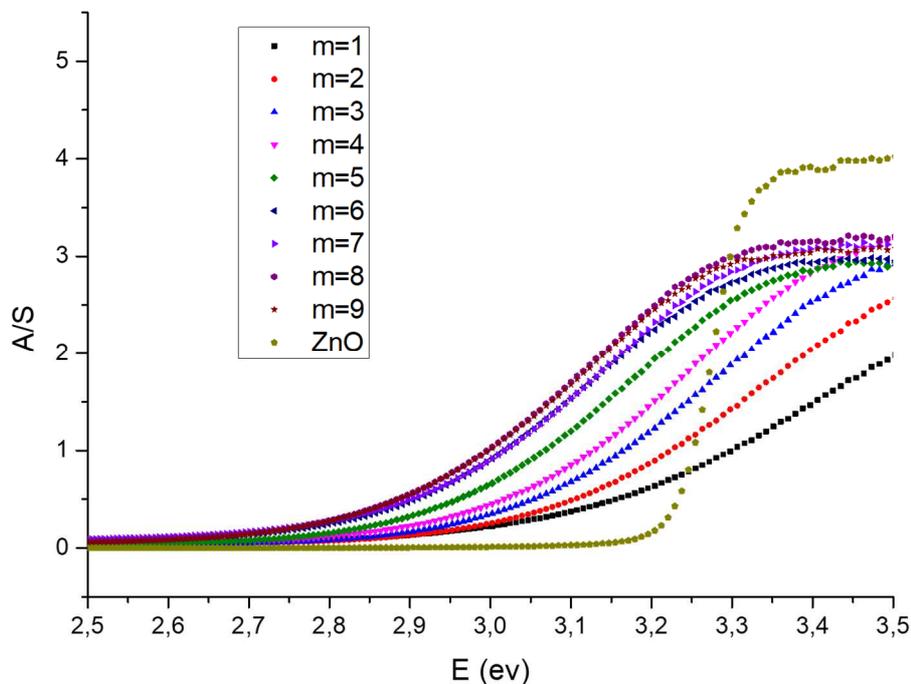


Figure 71 : Courbes $A/S = f(E)$ pour les différents composés à valeurs de m étudiés avec ZnO comme référence (Zoom sur la zone d'absorbance)

Une diminution linéaire du gap avec la valeur de m est visible sur la figure 72. Ces résultats sont plutôt inattendus, car avec l'augmentation de la valeur de m , la structure comporte une proportion d'oxyde de zinc plus importante. On s'attendrait donc à ce que le gap évolue vers celui de ZnO d'une valeur de 3,3 eV, mais la tendance inverse est ici observée. L'évolution de couleur décrite précédemment s'éloigne du blanc qui correspond à ZnO pour aller vers un jaune très foncé. ZnO est un composé qui absorbe dans le domaine du proche ultra-violet. En diminuant le gap, le domaine d'absorption est déplacé vers le domaine du visible et l'absorption de la lumière blanche devient possible. Les observations de couleurs de plus en

plus prononcées avec l'augmentation de m sont donc cohérentes avec une diminution de la valeur du gap.

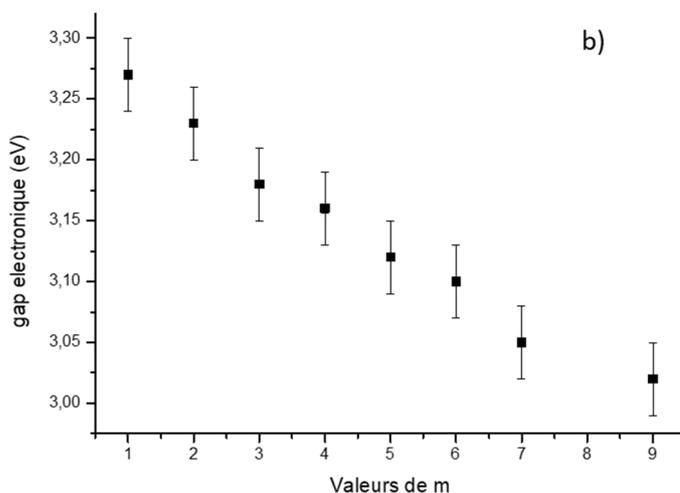
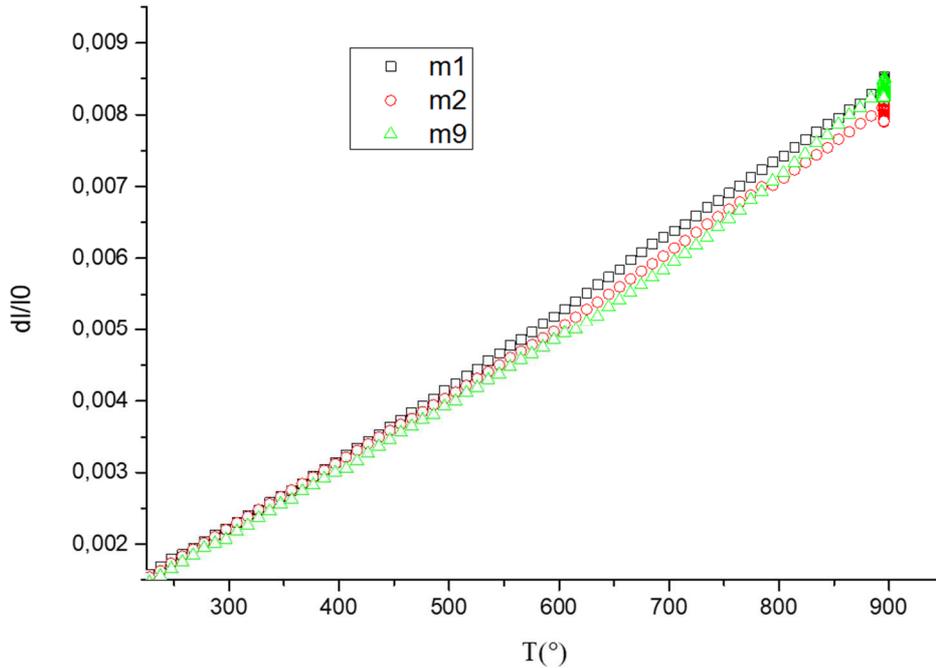


Figure 72 : gaps électroniques des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

III-3-b-ii) DILATOMETRIE

Pour élaborer un module thermoélectrique, deux branches de matériaux de type p et n respectivement sont utilisées. Elles sont reliées par contacts électriques pour former le module final, et de forts gradients thermiques sont impliqués lors de son utilisation. Ces fortes variations de température vont entraîner la dilatation et la contraction consécutives du matériau. Si les coefficients de dilatation des deux matériaux, ainsi que de ceux utilisés pour les contacts électriques, sont très différents, le module peut subir de fortes déformations ou des fissures dans l'assemblage ce qui risque donc de le rendre inutilisable très rapidement. C'est pourquoi, il est intéressant d'étudier les coefficients de dilatation de nos matériaux $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ en fonction de la valeur de m . Des mesures de dilatométrie ont donc été effectuées et sont présentées en figure 73. Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, seuls les composés en bordure de gamme sont mesurés (ici $m=1, 2, 9$). Les courbes étant très similaires et aucune tendance ne pouvant être relevée sur cette figure, le coefficient de dilatation est donc indépendant de la composition. Celui-ci est mesuré à partir de la pente de ces courbes et prend une valeur de 10^{-5} K^{-1} . La valeur relevée est standard et peut s'accorder à beaucoup de matériaux usuels en thermoélectricité, mais aussi à ceux utilisés pour les contacts électriques dans les modules.


 Figure 74 : courbes de dilatométrie sur les échantillons $m=1$ $m=2$ et $m=9$

Cependant, ces matériaux étant lamellaires, la présence d'une anisotropie de la dilatation en fonction de la direction est probable. Pour évaluer cette anisotropie, des mesures de diffractions de rayons X en température ont été réalisées. Les diffractogrammes obtenus ont été ensuite affinés par la méthode de Le Bail qui permet l'obtention des paramètres de maille. Deux échantillons de composition à m faibles ($m=2$, $m=5$) et de groupe d'espace distincts sont ici étudiés pour être le plus représentatif possible de la gamme de composition prise en compte tout en permettant un affinement correct des diffractogrammes. Le tracé des paramètres de maille affinés en fonction de la température est représenté en figure 74 et les diffractogrammes correspondants sont fournis dans l'annexe III.

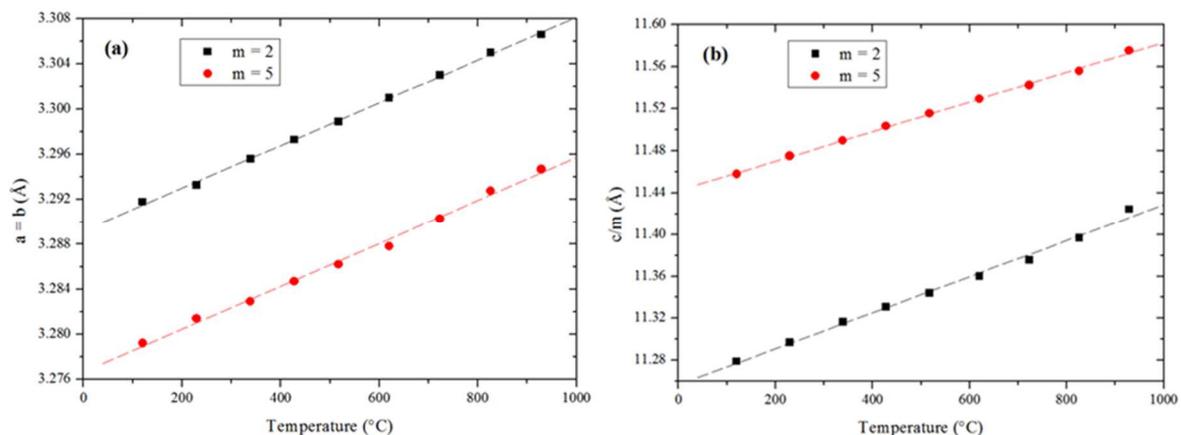


Figure 73 : Tracé des paramètres de mailles affinés en fonction de la température

Les paramètres de mailles augmentent linéairement avec la température ce qui est cohérent avec une courbe de dilatation classique. Les coefficients de dilatation sont ensuite calculés à partir de ces données et sont égaux dans le cas de a et b à $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $m=2$ et $m=5$ respectivement. Dans le cas de c cette dilatation est plus importante et équivalente à $1,52 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour $m=2$ et $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour $m=5$ soit un facteur multiplicatif variant de 2,1 pour $m=5$ à 2,7 pour $m=2$ entre a/b et c. Une anisotropie de dilatation est donc présente avec la dilatation selon l'axe c plus de deux fois plus importante. Afin de comparer ces valeurs à celles obtenues en dilatométrie, les coefficients de dilatation linéaire ont également été calculés. Les valeurs de $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et de $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $m=2$ et $m=5$ respectivement relevées concluent sur un bon accord entre les deux méthodes.

III-4) CONCLUSION PARTIELLE

Les synthèses par voie solide ont permis l'élaboration des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ monophasés pour la quasi-totalité de la gamme étudiée. Cependant, grâce aux analyses par diffraction des rayons X et par EDS, nous avons pu évaluer une difficulté dans la synthèse du composé $m=8$. Cette composition a été analysée comme un mélange des phases $m=7$ et $m=9$. L'explication de ces résultats pourrait être une stabilité thermodynamique plus faible pour les composés à valeurs de m paires. Cette méthode de synthèse a permis l'obtention de composés denses, à un coût bien inférieur aux synthèses classiques en tubes de platines scellés à très haute température décrites dans la littérature. L'inscription de cette synthèse dans une démarche industrielle est donc beaucoup plus facile et améliore les possibilités d'utilisation de ce type de matériaux. Cependant, le temps de traitement thermique nécessaire au retrait du carbone diffusé dans l'échantillon lors de la densification SPS (168 h) rend le procédé de synthèse assez long. La réduction de cette durée est ce qui a motivé les études des synthèses en solution qui seront décrites en partie IV.

Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées sur tous les échantillons et un optimum en la valeur de $m=3$ a été déterminé. Les résultats obtenus sont encourageants car la valeur de $1,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ trouvée est 2 fois inférieure à la valeur optimale trouvée dans les travaux portant sur $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$. La différence entre les valeurs paires et impaires de m est de nouveau visible dans les valeurs de conductivité thermique. En effet, des valeurs de conductivité thermique aussi basses que celles mesurées dans $m=4$ et $m=6$ sont relevées dans

les compositions $m=5$ et $m=7$ respectivement. Les différences de structure entre valeurs de m paires et impaires assurent donc également un rôle sur la conductivité thermique obtenue. Cependant, ces affirmations sont des hypothèses et doivent être analysées plus en détail pour pouvoir les confirmer. Une étude sur un plus grand nombre d'échantillons, ou des calculs des spectres de phonon sur des compositions paires et impaires pourraient permettre d'en savoir plus sur ces différences. Enfin, les mesures de dilatométrie donnent des valeurs moyennes correspondant à de nombreux matériaux utilisés en thermoélectricité et pour les contacts électriques. Des analyses en diffractions de rayons X en température ont permis d'étudier la variation des paramètres de mailles et de comparer les résultats obtenus à ceux en dilatométrie. Une anisotropie de dilatation selon l'axe c est observée, mais les coefficients de dilatation linéaire calculés à partir de ces données sont similaires à ceux obtenus par les mesures de dilatométrie. Ces conclusions laissent envisager des applications possibles dans des modules thermoélectriques pour ces matériaux. L'évaluation du gap optique de ces composés par la méthode de Tauc a également été réalisée et permet d'identifier une diminution du gap avec la valeur de m de 3,27 eV pour $m=1$ à 3,02 eV pour $m=9$.

Chapitre IV :

TRAVAUX SUR LES COMPOSES $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ISSUS DES SYNTHESES PAR VOIE SOL-GEL.

IV-1) INTRODUCTION

Bien que la synthèse de nos composés par voie solide ait donné des résultats prometteurs, cette méthode a également montré des limites. L'obtention de composés denses n'est possible qu'avec l'utilisation de la méthode SPS à de hautes températures (1150° C). Des temps de recuit importants sont nécessaires pour retirer le carbone diffusé dans l'échantillon lors de la densification, et le temps total de synthèse s'allonge d'autant plus. Une des raisons à l'utilisation de températures de densification aussi élevées est la taille micrométrique des grains avant la densification (voir chapitre III-2-a). Or, la vitesse de densification est inversement proportionnelle au carré de la taille des grains^[143]. L'utilisation de poudres très fines devrait permettre de réduire fortement la température de densification. Cela pourrait permettre, dans le meilleur des cas, de se passer de la densification par SPS, ou de réduire la température de son utilisation. C'est pour cette raison que nous nous sommes tournés vers les synthèses par voie liquide et l'élaboration de nanoparticules.

Différentes méthodes de synthèses en solutions sont décrites dans la littérature comme cela a été présenté dans le chapitre 1. Plusieurs méthodes ont été testées lors de ces travaux, notamment une méthode par coprécipitation qui sera présentée brièvement dans la partie suivante, mais les résultats les plus répétables et prometteurs ont été obtenus par une méthode dérivée de la synthèse sol-gel Pechini. Le principe de ce procédé de synthèse a été décrit dans le chapitre des techniques expérimentales et les résultats obtenus par cette méthode seront décrits dans cette partie. De façon identique aux synthèses par voie solide, la première étape a consisté à optimiser la méthode de synthèse au travers de caractérisations comme la diffraction de rayons X, la microscopie électronique, mais également des mesures

de densités. Nous décrivons ensuite un phénomène d'orientation préférentielle observé particulièrement dans les échantillons sol-gel avec l'utilisation de cartographies EBSD. Enfin, les mesures de conductivité thermique réalisées sur ces composés seront présentées et comparées à celles obtenues sur les échantillons en phase solide.

IV-2) OPTIMISATION DES SYNTHÈSES

IV-2-a) SYNTHÈSE POLYOLS

Comme nous l'avons évoqué précédemment, plusieurs travaux dans la littérature traitent de synthèse par coprécipitation de nanoparticules d'oxydes. Cependant, seule la composition InGaZnO_4 a été étudiée et a été obtenue à l'aide de traitements thermiques à des températures supérieures ou égales à 1100 °C [106],[107,108]. Nous nous sommes donc également intéressés à ces types de synthèses avec la méthode polyols.

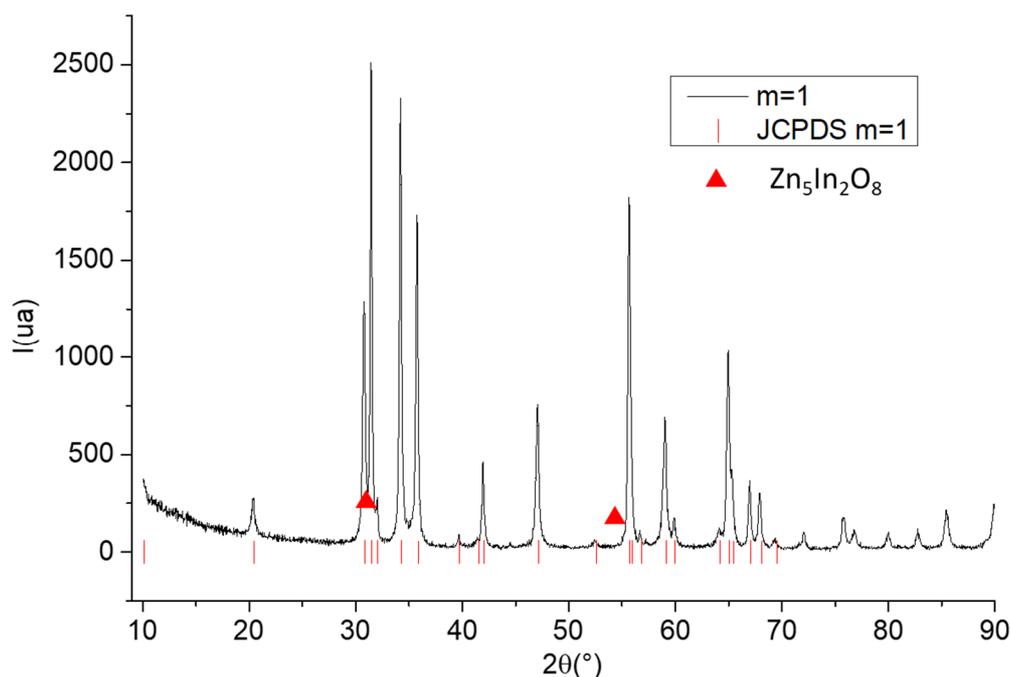


Figure 75 : échantillon $m=1$ polyols après 900 °C pendant 12h

Les précurseurs utilisés dans le cadre de cette étude sont le nitrate d'indium, le nitrate de gallium et l'acétate de zinc portés à 180 °C dans 80 ml d'éthylène glycol pour des durées variables de 5 h à 8 h. Une fois la précipitation par sursaturation des nanoparticules effectuée, elles sont récupérées par centrifugation, séchées à 70 °C dans une étuve et traitées

thermiquement à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 h. Une première analyse par diffraction de rayons X a été réalisée sur les échantillons à cette étape et un exemple pour la composition $m=1$ est donné en figure 75.

Sur ce diffractogramme, le composé $m=1$ est obtenu en très grande majorité, et seules quelques traces du composé $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ sont présentes à ce stade de la synthèse. À notre connaissance, c'est la température la plus basse ayant permis l'obtention d'un composé monophasé. Les résultats obtenus pour cette synthèse sont donc prometteurs. Afin de vérifier la taille des nanoparticules après le traitement appliqué, des images en microscopie électronique à balayage ont été effectuées et l'une d'elle est présentée en figure 76.

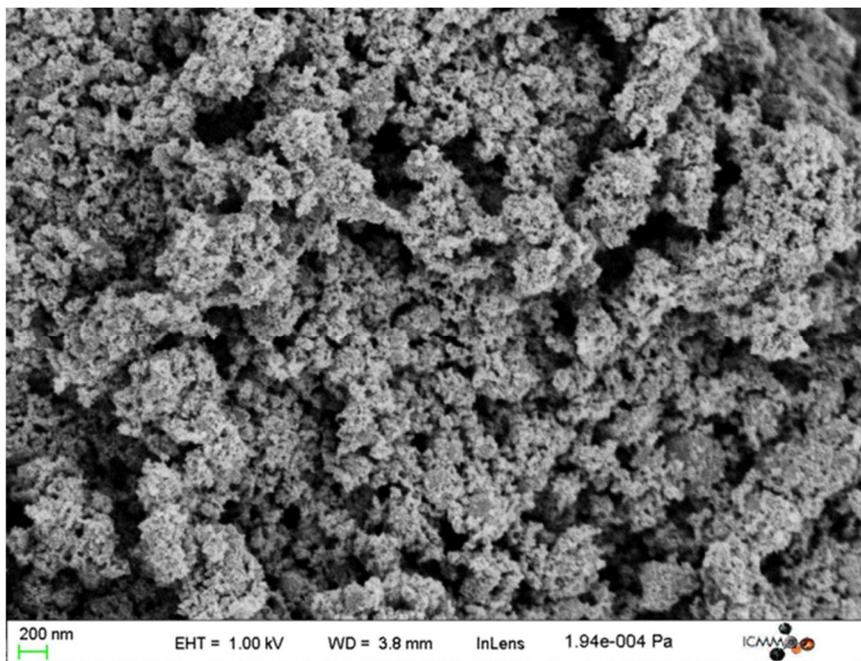


Figure 76 : Image Meb des poudres polyols après traitement thermique à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12h

Malgré un traitement de $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 h, une faible taille moyenne des nanoparticules est conservée et avoisine la cinquantaine de nanomètres. La densification de ces poudres par un frittage conventionnel ou par SPS à des températures plus faibles devrait être favorisée. La possibilité de densifier ces poudres par un frittage conventionnel a été vérifiée par une analyse en dilatométrie effectuée sur un barreau compacté à partir des poudres obtenues par synthèse polyols. Le programme utilisé ici intègre un palier de température à $1250\text{ }^\circ\text{C}$ et la courbe de densification est tracée en figure 77. Malgré l'utilisation d'une température élevée, la dérivée du déplacement n'est toujours pas revenue à la ligne de base à l'application du palier de température. De ce fait, même sous forme de nanoparticules, ces composés ne

peuvent pas être entièrement densifiés par un frittage conventionnel en dessous de 1200 °C. L'utilisation d'autres méthodes de densification comme celles du SPS, utilisée dans cette étude, est donc nécessaire.

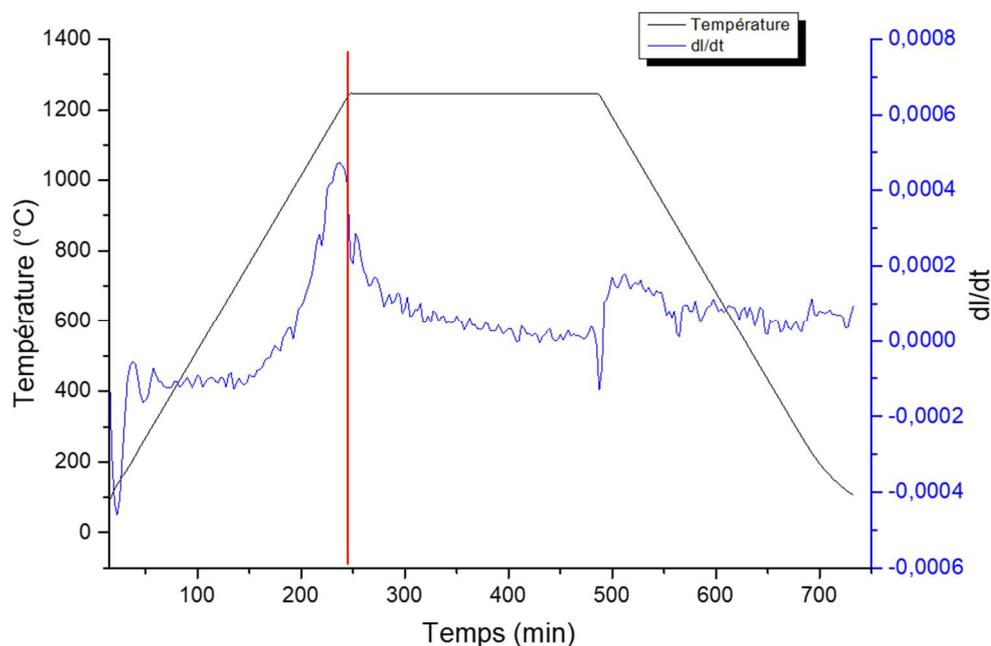


Figure 77 : Courbe de densification d'un barreau $m=1$ élaboré par synthèse polyols

Les tests effectués sur la synthèse polyols avaient pour objectif principal d'évaluer la possibilité de synthétiser des composés monophasés et l'amélioration de la densité des échantillons est donc secondaire dans ce cadre. De ce fait, la méthode SPS n'est pas utilisée ici et les poudres sont compactées sous forme de pastilles et traitées thermiquement à 1100 °C pendant 12 h. L'affinement de Le Bail du diffractogramme final obtenu pour un échantillon $m=1$ est tracé en figure 78. La faible différence entre le diffractogramme simulé et expérimental représente un bon indice pour indiquer le haut taux de pureté du composé. La synthèse polyols a donc également permis d'obtenir des composés monophasés, et ce, sans même utiliser l'étape de densification réactive du SPS.

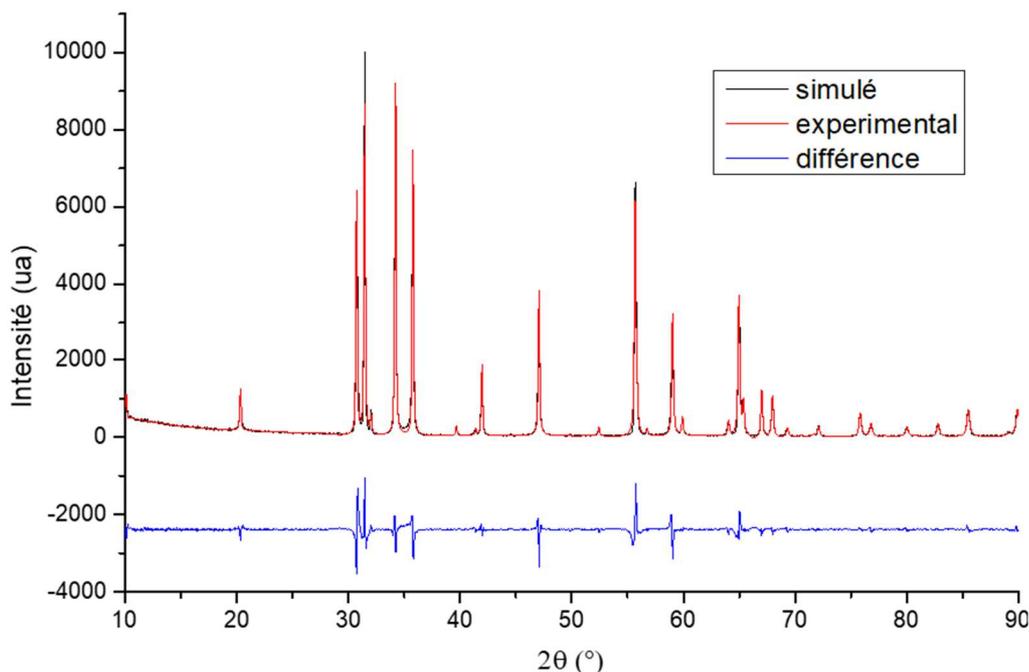


Figure 78 : affinement de le bail d'un échantillon $m=1$ obtenu par synthèse polyols

Cependant, ces résultats dépendent de nombreux paramètres tels que la quantité d'eau ajoutée, le pH, la concentration des précurseurs, le temps et la température de synthèse, la nature des précurseurs ou encore la vitesse d'agitation ce qui rend la synthèse particulièrement difficile à optimiser^[123]. L'élaboration d'une gamme de composition comprise entre $m=1$ et $m=9$ nécessiterait probablement beaucoup de synthèses et, de ce fait, un temps considérable. De plus, l'utilisation de composés sous forme d'acétates ou de nitrates est essentielle dans cette synthèse et quelques précautions concernant leurs utilisations sont nécessaires.

Ces composés sont cristallisés sous la forme $\text{M}(\text{AcO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et possèdent donc une stœchiométrie en eau variable. Pour synthétiser les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$, il est essentiel de peser les proportions exactes en élément métallique afin de limiter l'apparition de phases secondaires. De plus, dans la synthèse polyols, le contrôle de la quantité d'eau joue un rôle essentiel et l'hydratation des précurseurs doit donc être connue^[125]. La connaissance inexacte de la stœchiométrie en eau entraînerait donc une imprécision sur la pesée et des analyses ATG ont donc été réalisées pour déterminer cette stœchiométrie. Un exemple de ces analyses est représenté en figure 79.

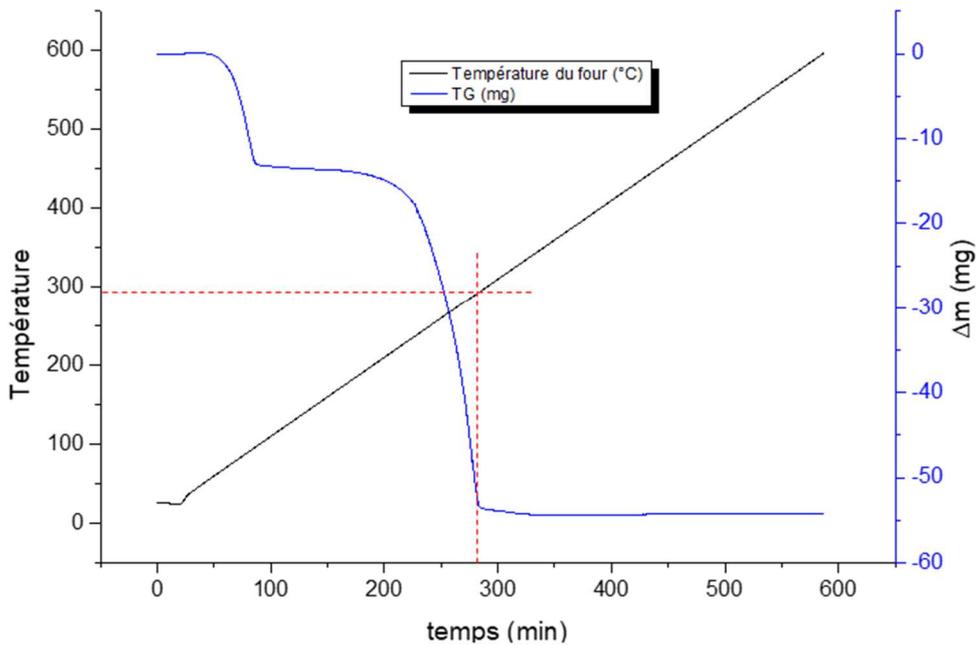


Figure 79 : ATG de l'acétate de gallium

Deux pics de perte de masse sont présents : un situé aux alentours de 100-110 °C correspond à la température d'ébullition de l'eau, et un second à plus haute température (200-250 °C) correspond à la décomposition des acétates. Les composés obtenus à l'issue de ces analyses ATG ont été analysés par diffraction de rayons X et correspondent aux oxydes binaires des métaux étudiés (oxyde de gallium, d'indium et de zinc). La méthode utilisée ici pour connaître la stœchiométrie en eau consiste à calculer la quantité de matière d'oxyde restante. Cette quantité est conservée dans l'acétate de départ et permet de calculer x la stœchiométrie en eau à partir de l'expression suivante :

$$n_{\text{ZnAc}} = \frac{mT}{(M_{\text{Zn}} + (M_{\text{AC}} * 2) + xM_{\text{H}_2\text{O}})}$$

Équation 25 : calcul de la stœchiométrie en eau en ATG

Dans laquelle mT est la masse pesée au départ, n_{ZnAc} la quantité de matière calculée et M correspond aux masses molaires des différents constituants. La même démarche est adoptée pour le nitrate de gallium et d'indium. Deux mesures ont été effectuées, avec 1 mois et demi d'intervalle, de façon à vérifier la stabilité de la stœchiométrie en eau dans des conditions de stockage des pots sous atmosphère ambiante. Le tableau 5 regroupe ces mesures et permet de constater que cette stœchiométrie varie fortement, particulièrement dans le cas du nitrate

de gallium ou x est doublé durant cette période. Les premières pesées furent effectuées peu de temps après les analyses ATG de façon à obtenir la stœchiométrie la plus précise possible.

Tableau 5 : évolution de la stœchiométrie en eau dans les composés hydratés à 1 mois et demi d'intervalle

Composés	x_1	x_2
$\text{Zn}(\text{AcO})_2, x\text{H}_2\text{O}$	1,63	2,41
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$	5,19	10,1
$\text{In}(\text{NO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$	4,96	7,49

L'utilisation de tels composés rend donc imprécise non seulement la stœchiométrie en éléments métalliques, mais aussi la proportion en eau introduite dans le mélange. Or, cette dernière doit également être connue avec précision pour ces synthèses. Nous avons donc choisi de synthétiser notre gamme d'échantillons avec la synthèse sol-gel qui nous a semblée plus robuste. Néanmoins, c'est la première fois, à notre connaissance, que ces composés sont synthétisés à d'aussi basses températures (à partir de 950 °C). Nous avons observé des résultats similaires pour la composition $m=3$, mais le temps d'optimisation nécessaire à l'élaboration de cette composition a été important. La recherche d'une méthode de synthèse plus robuste pour élaborer nos séries d'échantillons nous a menés à choisir la synthèse sol-gel, dérivée de la méthode Pechini, dont le principe est décrit dans le chapitre II-1-b).

IV-2-b) SYNTHESE SOL-GEL

L'objectif de cette partie est d'étudier plus en détail les possibilités de la synthèse sol-gel pour déterminer si cette méthode est plus adaptée à l'élaboration d'une série complète d'échantillons que la synthèse polyols.

Pour la synthèse sol-gel Pechini, l'objectif consiste à obtenir une solution d'ions métalliques pour que ceux-ci forment des complexes chélatants avec l'acide citrique. De ce fait, les précurseurs utilisés dans cette synthèse sont sous forme métallique pour contourner les éventuels problèmes de stœchiométrie déjà rencontrés avec des précurseurs hydratés. Les métaux sont dissous dans 6 ml d'acide nitrique concentré dans un bécher de 250 ml chauffé à une température approximative de 60 °C sans contrôle de température. Le gallium est

introduit en premier en poursuivant par l'indium et terminant par le zinc, respectant un ordre croissant de solubilité dans l'acide nitrique. Les ions métalliques sont ensuite complexés par de l'acide citrique en large excès (4 fois la quantité de matière totale des ions métalliques). Pour que cette complexation soit totale, un pH d'une valeur supérieure à 2 est nécessaire pour permettre la déprotonation des fonctions acides de l'acide citrique. De l'eau distillée est donc ajoutée à la solution (20 ml) ainsi que quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde d'ammonium concentrée (28%) jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH légèrement supérieure à 2 (contrôle par papier pH) Le bécher est ensuite placé à 40 °C et sous agitation magnétique pendant 30 minutes après solubilisation de l'acide citrique pour assurer la complétion de la réaction de complexation. La température est mesurée dans le bain d'huile et non dans le mélange directement, car la formation du gel dans les étapes suivantes forcerait le retrait de la sonde. Pour conserver un environnement de mesure constant, la sonde est donc introduite directement dans le bain d'huile.

De l'éthylène glycol en excès, équivalent à deux fois la quantité d'acide, est ajouté à la solution et la température du bain est augmentée à 60 °C pendant 1 h 30 pour s'assurer de nouveau que l'avancement maximal de la réaction est atteint. Les étapes d'évaporation de l'eau et de formation du gel sont atteintes par une augmentation de température à 90 °C pendant 1 h, puis à 110 °C pour la même durée. Une fois le gel formé, les composés organiques sont éliminés par calcination pour obtenir le produit final. Plusieurs traitements thermiques sont effectués pour réaliser cette étape. La température est augmentée à 130 °C pendant 1 h, puis à 140 °C pendant 30 minutes et enfin à 150 °C pendant 30 minutes. Le gel est ensuite calciné dans un four à décomposition pendant 2 h à 150 °C puis 2 h à 350 °C pour former un solide noir très poreux témoin de la présence de composés carbonés (fig. 80).

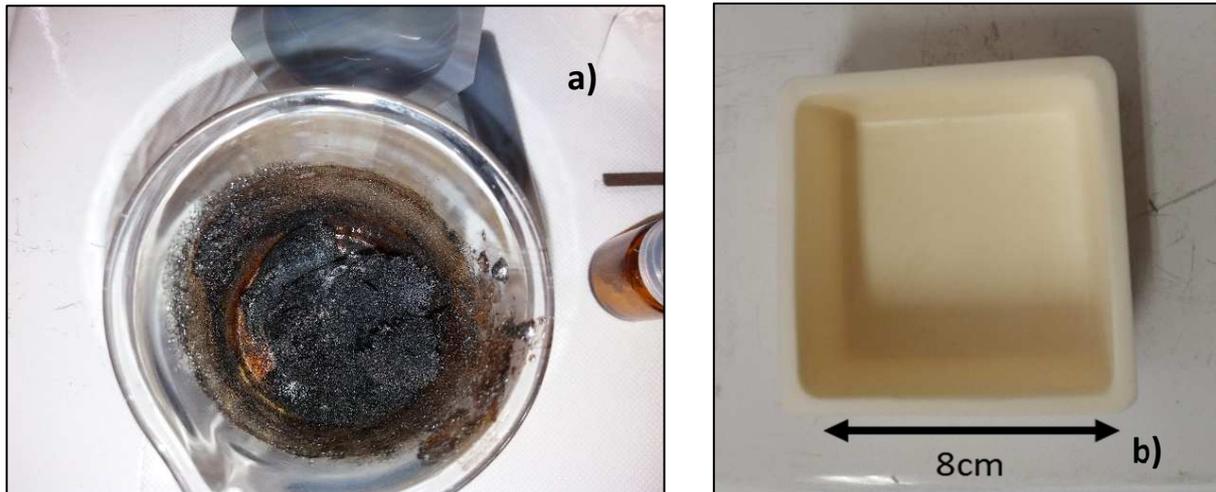


Figure 80 : a) Gel de synthèse calciné, b) Nacelle large en alumine.

La dégradation de ces composés s'effectue à des températures plus importantes encore. Le gel est ainsi récupéré et broyé, la poudre obtenue est étalée au maximum dans une nacelle en alumine très large pour que l'accès à l'oxygène dans celle-ci soit homogène. La connaissance du traitement thermique final à appliquer est essentielle à la synthèse de composés denses. En effet, dans la partie traitant des synthèses polyols, il a été conclu que, même avec la synthèse de nanoparticules de petite taille, la densification naturelle nécessitait une température trop importante. De ce fait, la technique de densification par SPS est également utilisée pour les synthèses sol-gel. Or, la densification par SPS est rapide et la pression ainsi que la température sont très élevées dans l'enceinte. Si le recuit pré SPS appliqué est insuffisant, les composés organiques restants seront décomposés et piégés au cœur de la pastille. Les recuits post SPS permettant de retirer le carbone diffusé dans l'échantillon sont appliqués pendant de longues durées avec un flux d'air et provoqueront, de ce fait, la volatilisation de ces composés piégés. La volatilisation de ces composés sera nécessairement accompagnée d'une dégradation drastique de la densité des échantillons. Un exemple de ce phénomène est donné en figure 81 où une pastille a été densifiée et recuite à partir de poudres comprenant des composés organiques mal décomposés. Un gonflement important de la pastille est visible et la densité de cet échantillon est donc insatisfaisante.



Figure 81 : Pastille dégradée par volatilisation (bulles apparentes)

À l'inverse, une température ou une durée trop importante pour le traitement de la poudre avant SPS entraînerait la croissance cristalline des grains. L'intérêt de travailler avec des nanoparticules permettant d'abaisser la température de densification serait perdu. C'est pourquoi la majeure partie des travaux d'optimisation des synthèses sol-gel ont porté sur ce traitement thermique.

Afin d'obtenir plus d'informations sur les températures de décomposition des échantillons, des mesures par thermogravimétrie ont été réalisées. Les échantillons analysés proviennent du gel calciné à 350 °C pendant 2 heures et broyé. Le programme de mesure intègre un palier de 4h à 700 °C, qui augmente ensuite à 1000 °C pour un palier court de 30 minutes, et une vitesse de chauffe de 300 °C/h est appliquée sur tout le programme. Les températures et les durées de traitement sont choisies pour correspondre avec certains des premiers tests effectués par synthèses sol-gel.

D'après la figure obtenue (fig. 82), après 4 h à 700 °C, la perte de masse n'est toujours pas nulle indiquant la volatilisation incomplète des composés organiques. De plus, l'analyse dans le four ATG est réalisée dans un milieu idéal avec une quantité de poudre minime et une température homogène dans l'enceinte. Les conditions ne demeurent pas les mêmes dans le four à décomposition et des durées et températures supérieures sont nécessaires. Cependant, l'effet d'une augmentation de durée ou de température du traitement thermique sur la taille des particules doit être analysé afin de pouvoir conserver des tailles nanométriques à la suite du traitement. Dans ce but, des échantillons provenant du gel calciné une première fois ont été préparés en variant les températures de secondes calcinations. Les températures choisies sont 600, 700, 750, 800, 850 et 900 °C de façon à encadrer les températures utilisées lors de tests précédents.

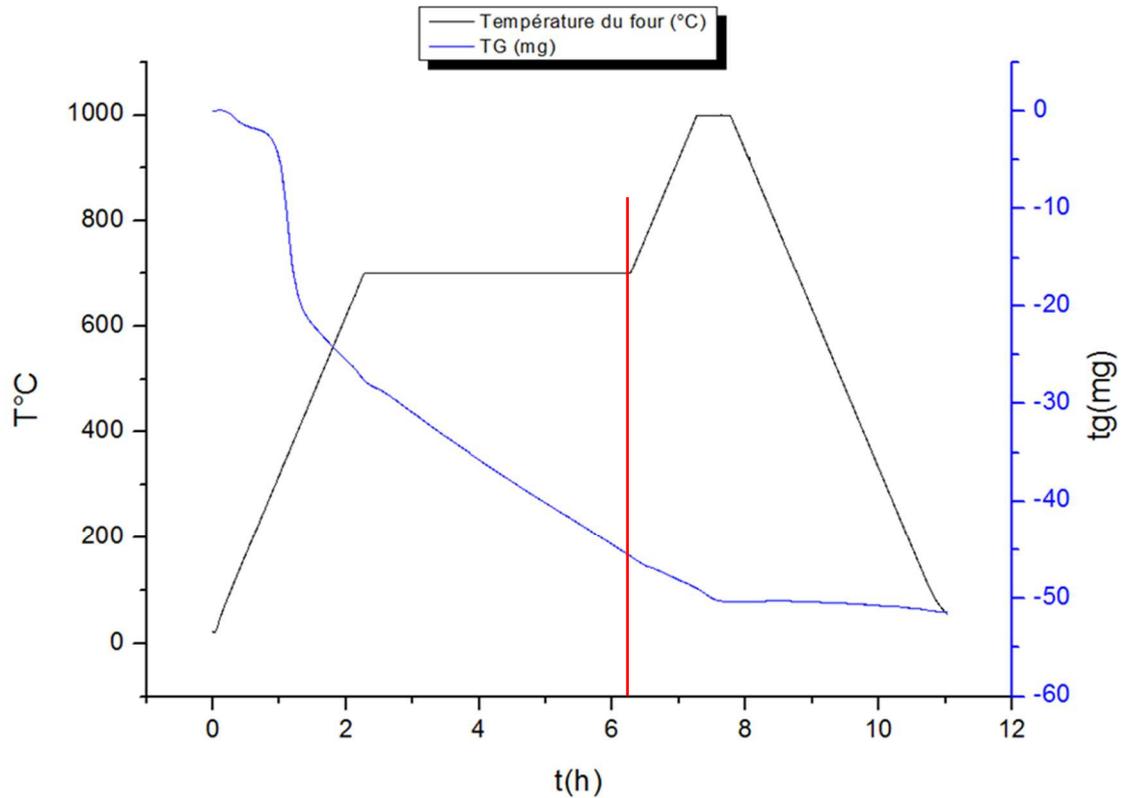


Figure 82 : ATG du gel après première calcination

Dans un premier temps, une comparaison des pics principaux des composés analysés par diffraction des rayons X est effectuée et représentée en figure 83. Plusieurs informations sont présentes sur ces diffractogrammes et peuvent être interprétées comme suit : avant 700 °C, les pics à 31° et 35° sont larges et le pic présent à 33° est à peine visible, la taille des grains est donc faible. Cependant à partir de 700 °C, un affinement et une croissance des pics précédemment cités est observée. Puis, l'affinement se poursuit avec l'accroissement de la température indiquant que la croissance cristalline est importante dans cette gamme de température. Les pics sont cependant toujours assez larges et les grains ont donc toujours une taille réduite.

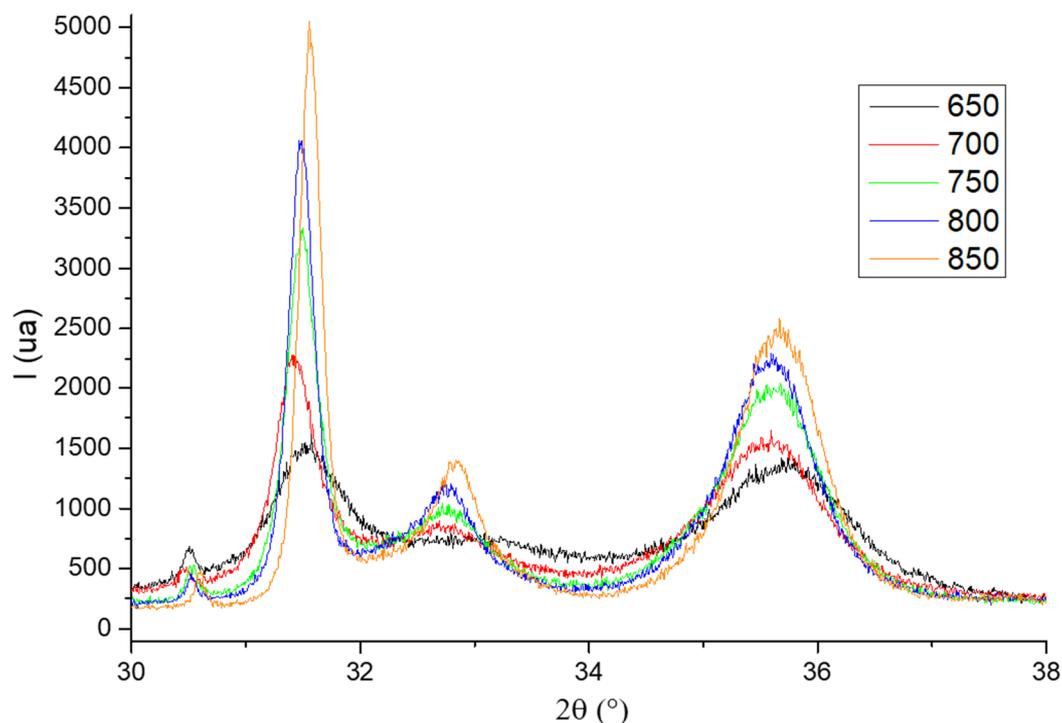
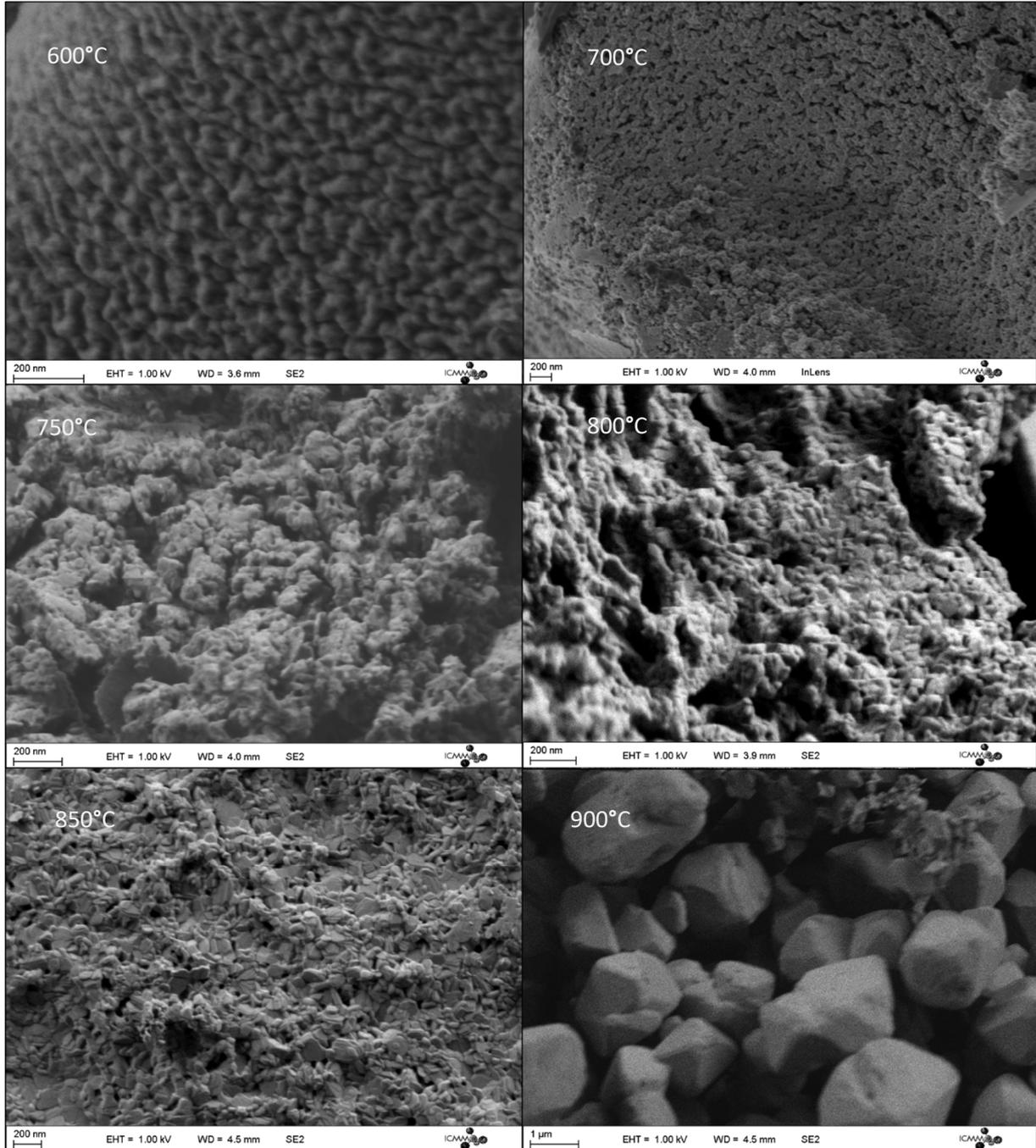


Figure 83: diffractogrammes de la poudre sol-gel d'un échantillon $m=5$ calciné une seconde fois à des températures variables

Néanmoins, augmenter fortement la température ou la durée du traitement induirait une croissance importante des grains comme le montre ces diffractogrammes. Au vu de ces deux analyses, le traitement idéal devrait se trouver entre 750 et 800 °C pour non seulement éliminer tous les produits organiques, mais également permettre de conserver une taille relativement fine des nanoparticules. Estimer la taille des nanoparticules par diffraction des rayons X reste cependant un outil qualitatif de faible précision. Pour obtenir des valeurs plus précises et conclure de manière plus fiable sur le traitement à appliquer, des images en microscopie électronique sur les mêmes échantillons ont été enregistrées et analysées par un logiciel de traitement d'image. Des conclusions cohérentes avec celles relevées en diffractions des rayons X sont obtenues à partir des images de la figure 84. La taille des particules avant et jusqu'à 800 °C reste relativement faible et leur augmentation avec la température est également faible. L'augmentation de la taille par palier de température devient plus rapide entre 800 et 850 °C et se multiplie par 20 entre 850 et 900 °C pour atteindre des tailles de grains micrométriques. Une grande disparité de tailles de particules est présente à toutes les températures. C'est particulièrement le cas pour le dernier échantillon où des grains de l'ordre de 2 ou 3 μm sont présents tout comme des grains beaucoup plus petits se mesurant en centaines de nanomètres. D'après les analyses par microscopie électronique et par diffraction

de rayons X, la gamme de température optimale pour appliquer un traitement thermique serait donc située entre 750 et 800 °C pour ne pas beaucoup modifier la taille des particules. Des durées variant entre 8 h et 10 h à ces températures devraient être également suffisantes pour décomposer tous les composés organiques présents.



Température °C	600	700	750	800	850	900
Taille moyenne (nm)	26	28	33	43	65	1200

Figure 84: Images MEB des poudres Sol gel d'un échantillon $m=5$ après une seconde calcination à des températures variables avec le tableau des tailles moyennes de grains relevées.

Une fois la température connue, des analyses supplémentaires ont été effectuées pour comprendre le déroulement des différentes étapes de calcinations. Dans ce but, des analyses en spectroscopie infra-rouge ont été réalisées sur un échantillon calciné une première fois à $350\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h et un second recuit à la température choisie de $775\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 h.

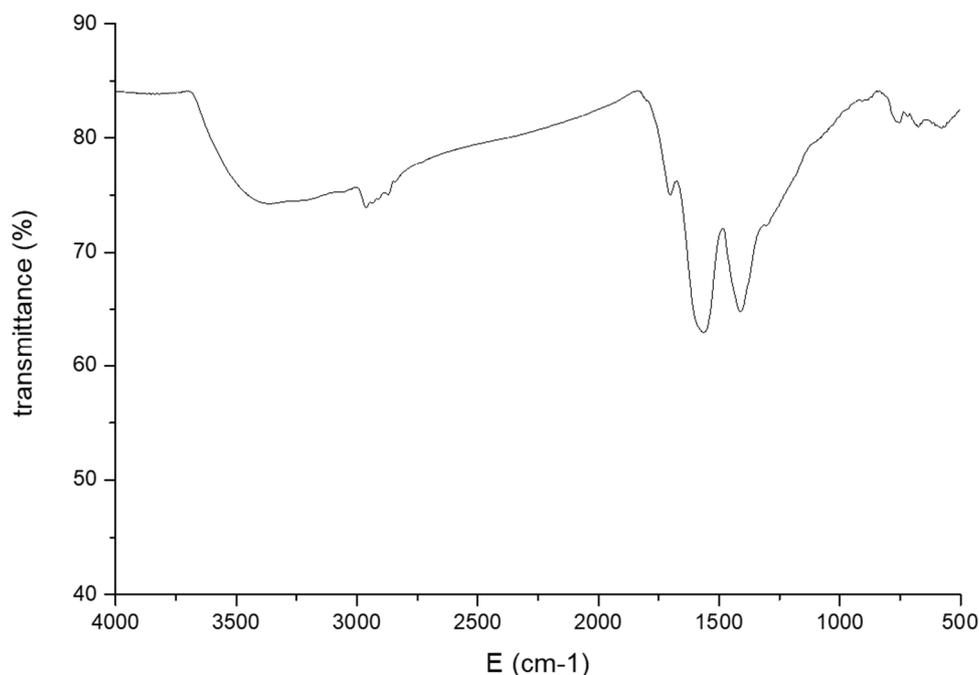


Figure 85 : spectre infrarouge avant la seconde calcination

Sur le spectre avant la seconde calcination de la figure 85, quelques pics sont facilement attribuables. La large bande présente de 3500 à 3000 cm^{-1} est caractéristique d'élongations des liaisons O-H liées et les nombreuses faibles bandes de 2900 à 2800 cm^{-1} correspondent à des élongations de liaison C-H. Les bandes situées à 1695 , 1560 et 1410 cm^{-1} sont caractéristiques de déformations de liaisons C=O pouvant appartenir à des groupements fonctionnels divers^[144].

Lors de cette synthèse, des composés polyalcooliques réagissent avec des polyacides complexant les ions métalliques pour créer ainsi des esters et un réseau à l'échelle de la solution. La première calcination permet d'évaporer complètement les traces d'eau et de décomposer une partie des produits organiques, mais à ce stade, une grande quantité de ces derniers est toujours présente. La présence des pics attribuables à des vibrations de ces composés ou de dérivés n'est donc pas surprenante. La bande à 1700 cm^{-1} peut être attribuée à l'élongation de la liaison C=O dans un ester ou dans un acide carboxylique^[144]. Cependant, deux bandes fortes comme celles à 1560 cm^{-1} et à 1410 cm^{-1} semblent correspondre à

l'élongation dans un acide carboxylique ionisé^[145]. Or, l'ionisation des fonctions carboxyliques en composés carboxylates est nécessaire à la complexation des ions métalliques par l'acide citrique et leur présence est donc indispensable lors de la synthèse. Les attributions effectuées ici sont cependant difficiles à vérifier puisque les bandes d'élongations des liaisons C-O dans les esters ou dans les acides carboxyliques situées habituellement entre 1200 et 1300 cm^{-1} ne sont pas identifiables sur le spectre.

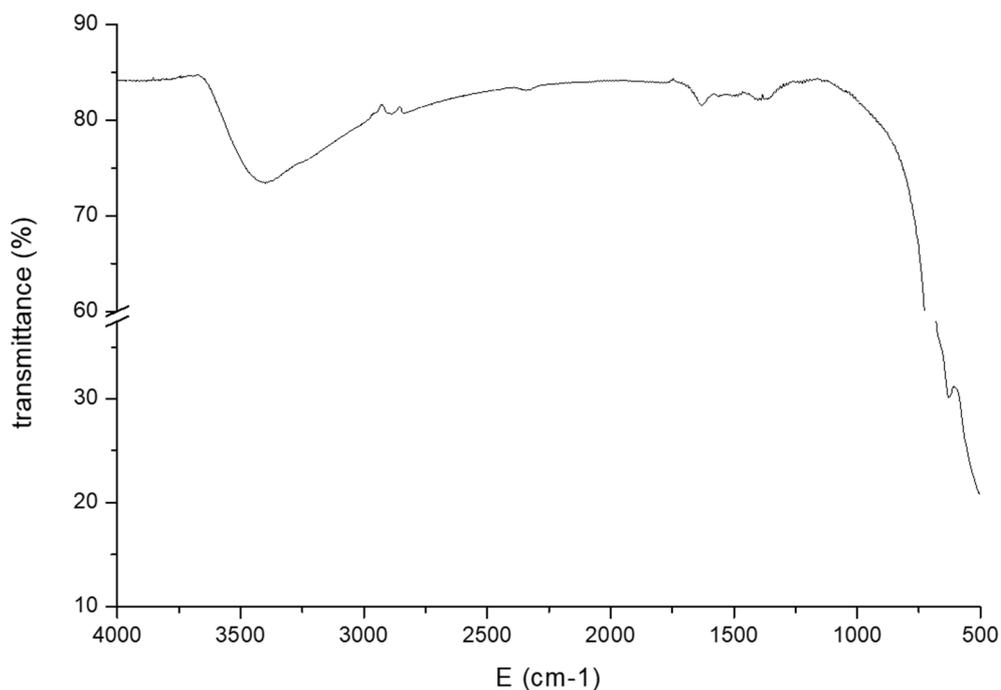


Figure 86 : Spectre infrarouge après la seconde calcination

Avec l'augmentation de la température de recuit comme nous l'avions présenté précédemment, les produits carbonés se décomposent et une poudre d'oxydes se forme par réaction de condensation. Ce processus est visible sur le spectre infrarouge de la poudre après la calcination finale en figure 86 où toutes les bandes correspondant aux esters, aux acides carboxyliques, et aux liaisons C-H ont quasiment disparu. La bande large relevée de 3500 à 3000 cm^{-1} attribuée aux liaisons O-H à haute énergie est toujours présente et une autre bande très large est apparue aux très faibles énergies entre 750 et avant 500 cm^{-1} où un pic défini est distingué à 631 cm^{-1} . Pour obtenir un outil de comparaison et vérifier la provenance de ces bandes, les spectres IR des oxydes de gallium, d'indium et de zinc ont été mesurés et représentés en annexe IV. Trois pics sont présents pour l'oxyde d'indium à 604 , 564 et 539 cm^{-1} et un pic large à 678 cm^{-1} pour l'oxyde de gallium. L'oxyde de zinc présente quant à lui une

bande large autour de 450 cm^{-1} . Ces relevés semblent correspondre avec la position de la bande large dans le gel après calcination, particulièrement dans le cas du pic large de l'oxyde de gallium et de zinc. Le pic du gallium pourrait être attribué au pic visible dans la bande à 631 cm^{-1} . Cependant, les intensités sont bien plus faibles que pour la bande observée dans le gel et des recherches ont été nécessaires pour confirmer ces attributions. De nombreux travaux dans la littérature s'intéressent aux spectres infrarouges des nanoparticules d'oxydes d'indium et de gallium ce qui nous a permis d'identifier ces bandes^{[146],[147,148]}.

La bande large de 3500 à 3000 cm^{-1} est toujours attribuée à des liaisons O-H pouvant provenir des molécules d'eau adsorbées à la surface des particules d'oxydes^[144]. Cette hypothèse est confirmée par l'observation de bandes très faibles correspondant à des déformations des liaisons O-H liées à 1638 et 1380 cm^{-1} . Celles-ci sont également présentes dans les spectres d'oxydes de référence. Les nanoparticules d'indium et de gallium possèdent des bandes d'étirement de la liaison M-O situées entre 750 et 400 cm^{-1} et leur intensité élevée est cohérente avec nos mesures^{[146],[147,148]}. De plus, dans le spectre de référence de GaO, un pic se détache de cette bande large vers 660 cm^{-1} et nous l'avons donc attribué au pic visible à 630 cm^{-1} sur nos échantillons.

Au vu de ces analyses, la calcination permet de passer d'un mélange d'esters, d'acides carboxyliques et probablement d'hydroxydes à une poudre d'oxyde finale caractérisée par les larges elongations M-O aux faibles énergies. En revanche, la composition exacte des poudres n'est pas déterminée, et il nous est impossible de conclure avec des analyses DRX et IR si, dès ce stade, les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ sont formés. En effet, l'analyse de nanoparticules en diffraction de rayons X élargit fortement les pics et rend l'identification des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ difficile. Pour permettre de confirmer ou infirmer cette formation. Des mesures en microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) peuvent permettre d'identifier les phases présentes et leur état de cristallinité. En effet, l'observation d'objets de l'ordre du nanomètre permise par la microscopie électronique en transmission donne accès à la visualisation des plans atomiques présents dans les nanoparticules. De ce fait, en analysant les clichés obtenus, il est possible de déterminer quels composés sont formés à cette étape de la synthèse. Dans le cas des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$, une variation considérable de masse atomique est présente entre les plans InO_2^- et les plans $(\text{GaZn}_m)\text{O}_{m+1}$, et un contraste assez marqué devrait donc être visible sur les clichés de microscopie. En mesurant la distance entre

les plans InO_2^- directement sur l'image et en la reliant au paramètre c , la nature des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ présents est déterminée. Des observations de ce type ont déjà été effectuées dans la littérature et ont prouvé l'efficacité de la microscopie en transmission pour déterminer la nature des phases présentes dans l'échantillon^{[149],[150,110,112,82,69,73]}.

Pour vérifier si ces plans atomiques correspondent à des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$, la distance entre les plans InO_2^- dans les structures des différentes compositions de la famille homologue doivent être connues. Pour un composé a valeur de m paire, la maille est décomposée en deux empilements $(\text{GaZn}_m)\text{O}_{m+1}$ enchaînés le long de l'axe c et séparés par un plan InO_2^- , la distance entre deux plans est donc équivalente à $1/2c$. En revanche, pour un composé à valeur de m impaire, trois de ces empilements se suivent selon l'axe c et sont également séparés par une couche InO_2^- . De ce fait, la distance inter-planaire est équivalente à $1/3c$. Le tableau 6 regroupe les paramètres de mailles des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ pour des valeurs de m allant de 1 à 9 et les distances inter-planaires correspondantes.

Tableau 6 : Paramètre de maille c et espacement interplanaire théorique entre plans InO_2^- pour les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

Composition	c (Å) ^[98]	espacement(Å)
$m=1$	26	8,6
$m=2$	22,5	11,2
$m=3$	41,6	13,9
$m=4$	32,9	16,4
$m=5$	57,2	19,1
$m=6$	43	21,5
$m=7$	72,8	24,2
$m=9$	88,3	29,4

Des acquisitions en TEM ont été effectuées sur des échantillons $m=1,4,7,9$ provenant des synthèses sol-gel à la suite du traitement à 775 °C pendant 10 h de façon à obtenir une représentation effective de la gamme étudiée. L'objectif ici est de vérifier l'avancement de la formation des composés à ce stade de la synthèse en fonction de la composition des échantillons. Des clichés représentatifs de l'échantillon $m=1$ et $m=4$ sont présentés et analysés en figure 87 et 88 respectivement. Malgré la dispersion dans l'éthanol de la poudre, la plupart des particules analysées sont regroupées sous forme d'agrégats qui peuvent rendre difficile l'interprétation d'une image. Néanmoins, sur ces images, de nombreux contrastes

s'apparentant à des plans atomiques sont présents et la distance entre ces plans est mesurée. Pour l'échantillon $m=1$, des distances correspondant aux composés $m=1$, $m=2$, mais également $m=3$ sont présentes. La synthèse permet donc l'élaboration de particules de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ dès l'application d'une calcination de 775°C pendant 10 h. Cependant, l'échantillon n'est pas monophasé et peut être également composé d'autres oxydes rendus difficilement visibles par la présence d'agrégats. Cette observation est renforcée dans l'échantillon $m=4$ où des espacements correspondant aux composés $m=3$, $m=4$ et $m=5$ sont présents. De plus, la visualisation d'espacements correspondant au composé cible $m=4$ est beaucoup moins fréquente que dans le premier échantillon. Cette remarque est cohérente avec la littérature qui dénote une plus grande difficulté à synthétiser les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ monophasés avec l'augmentation de la valeur de m ^[98].

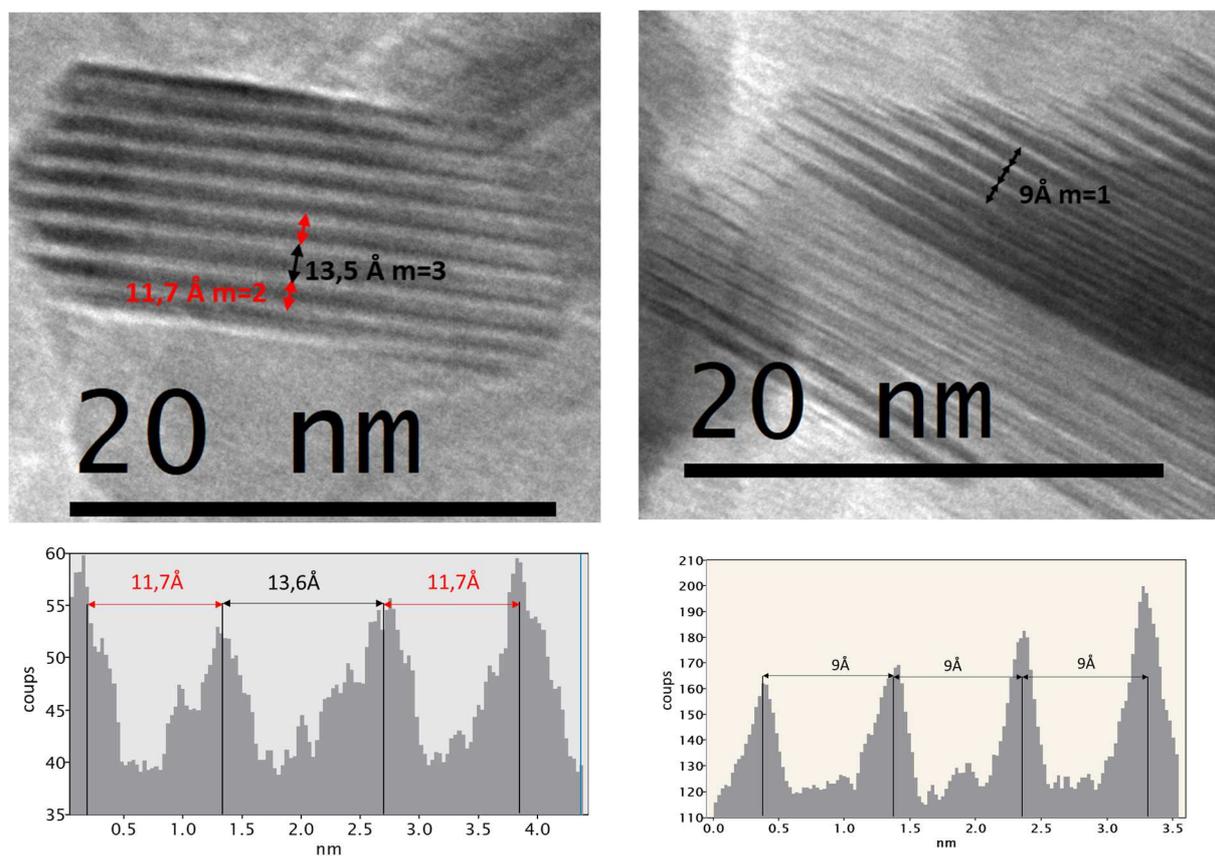


Figure 87 : Images TEM de l'échantillon $m=1$ en poudre élaboré par synthèse sol-gel et recuit à 775°C pendant 10 h

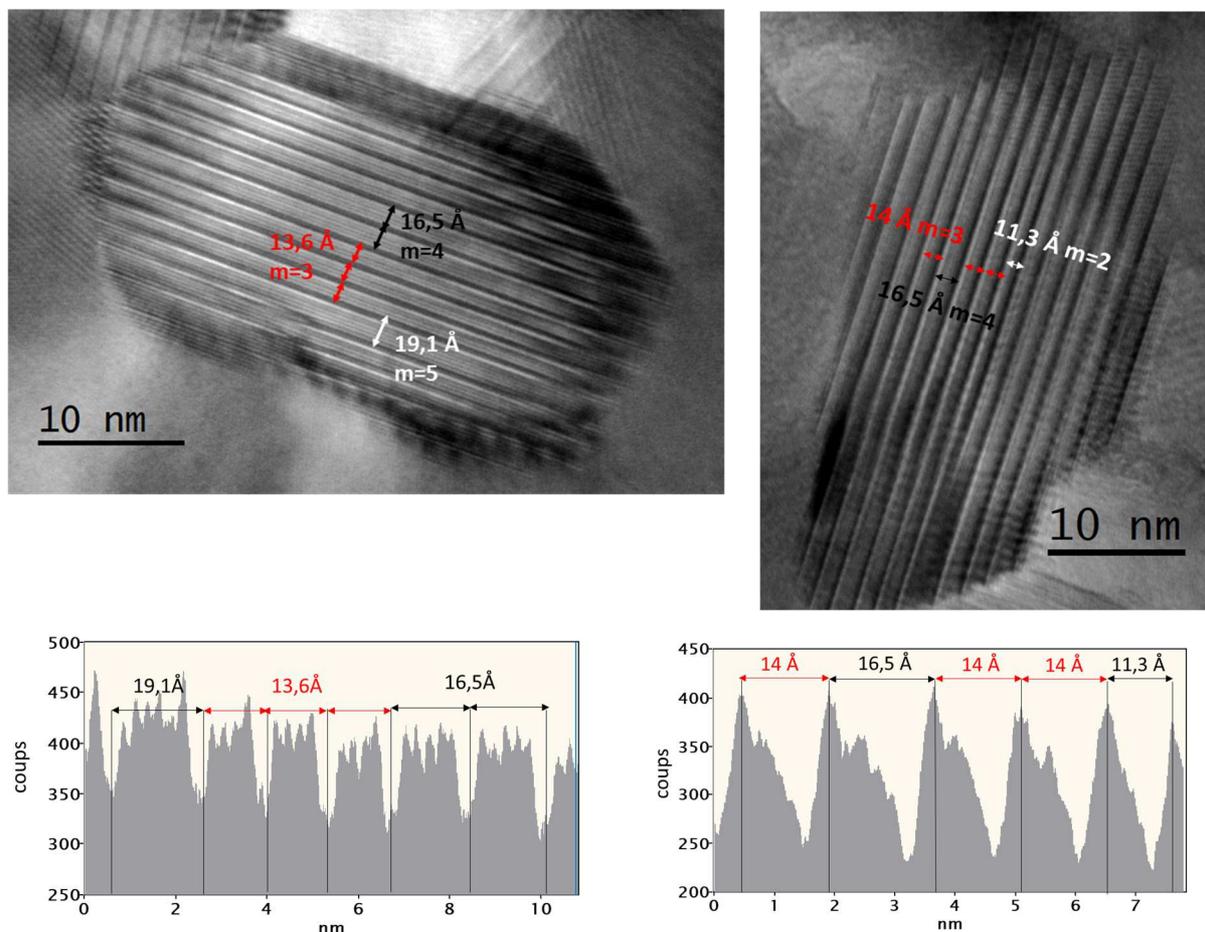


Figure 88: Images TEM de l'échantillon $m=4$ en poudre élaboré par synthèse sol-gel et recuit à 775°C pendant 10 h

Les clichés des échantillons $m=7$ et $m=9$ représentant des composés à valeur de m beaucoup plus élevée confirment cette tendance (fig.89). En effet, de nombreux espacements différents sont retrouvés dans l'échantillon $m=7$ et beaucoup moins de particules contenant des espacements réguliers sont relevées. Ainsi, des mesures correspondant à des composés $m=5$, $m=6$; $m=7$ et $m=9$ sont observées et peu d'espacements sont de même longueur sur une même particule. Dans certains cas, le contraste des images n'a pas permis de faire correspondre, sur les histogrammes, des pics d'intensité à des espacements. De ce fait, les espacements ont été réglés sur le logiciel et reportés manuellement sur l'histogramme correspondant, comme c'est le cas pour les figures 89a et c. Cette différence de qualité d'image peut provenir de multiples origines et notamment du réglage de l'appareil lors de l'observation. Pour les échantillons $m=7$ et $m=9$ cette qualité est plus faible de façon générale.

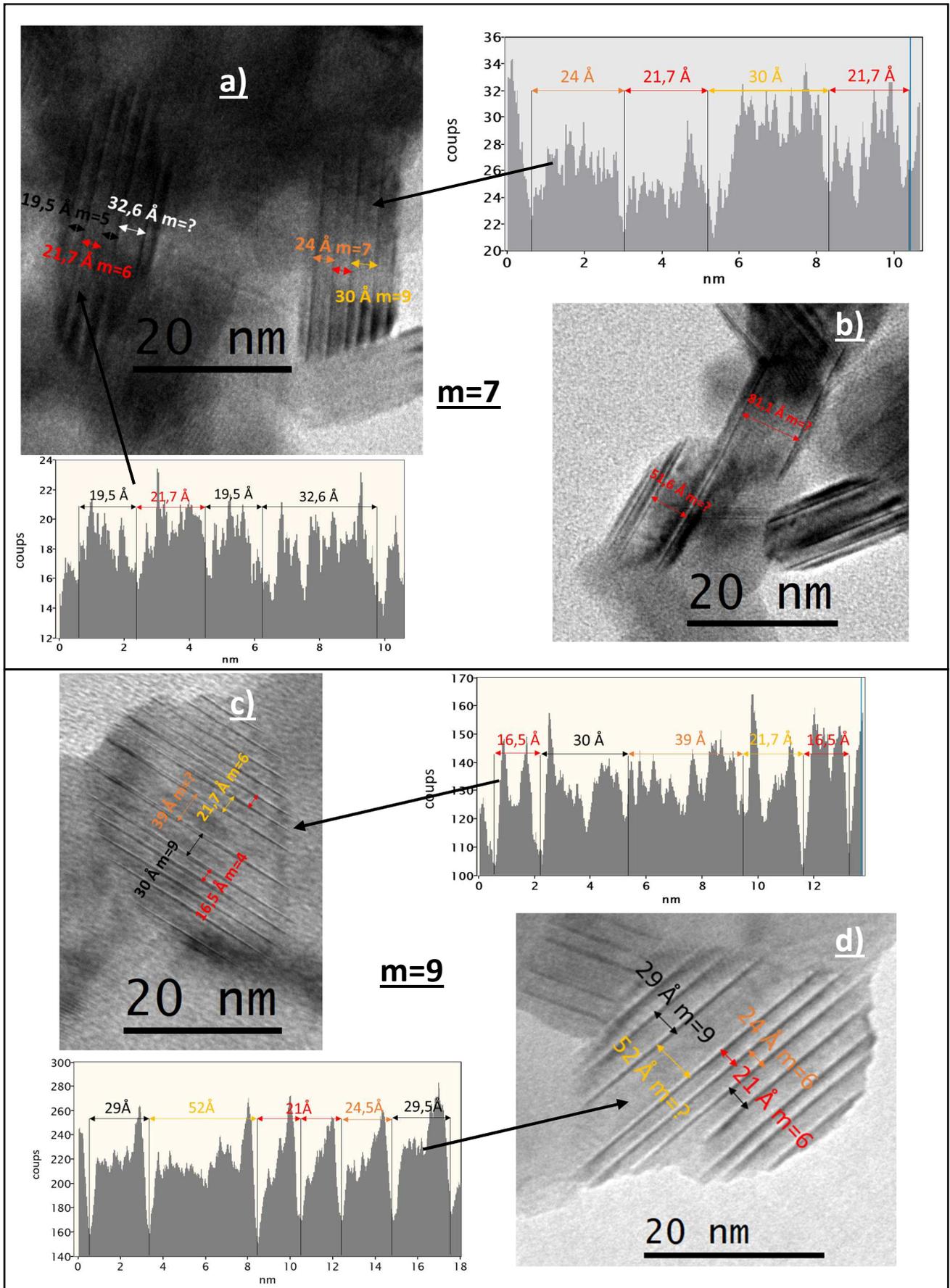


Figure 89 : Images TEM des poudres sol-gel traitées à 775°C pendant 10h avec histogrammes : a,b $m=7$, c,d $m=9$

Dans certaines images comme la figure 89b, des espacements très importants sont présents pouvant aller de 5 à 8 nm en association avec des espacements plus faibles déjà rencontrés. Il pourrait s'agir de composés aux valeurs de m très élevées qui se forment par l'abondance croissante en oxyde de zinc en augmentant la valeur de m ciblée par les synthèses ($m=7$). Ces espacements larges étant associés, dans la même particule ou dans une particule proche, à des composés à valeurs de m plus faible, l'équilibrage au travers d'une réaction de diffusion permettrait probablement d'obtenir le composé $m=7$ monophasé. L'état de la réaction présentée ici n'est donc probablement pas à son avancement maximal, mais des espacements correspondants à la phase $m=7$ sont déjà observables. C'est également le cas pour l'échantillon $m=9$ ou une diversité importante d'espacements sont mesurés comme $m=4, 5, 7$, mais aussi $m=9$. Des espacements importants en relation avec des espacements plus faibles sont également rencontrés et des conclusions similaires à celles tirées de l'échantillon $m=7$ peuvent donc être avancées.

L'étude de ces images nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de synthèse des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ et de déterminer leur présence dès le second traitement thermique appliqué (775°C 10h).

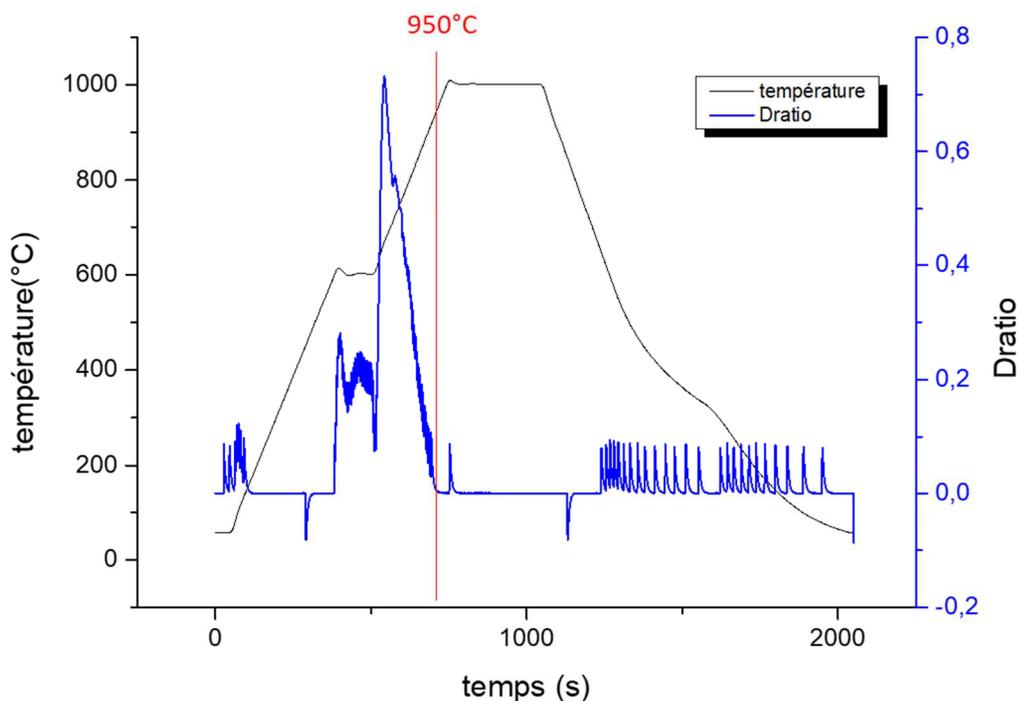


Figure 90 : courbe de densification de l'échantillon $m=4$

Afin de déterminer le traitement optimal pour la densification, des tests de densification par SPS ont été effectués. Des températures de 775 °C pendant 8 h sur des échantillons $m=4$ et $m=6$ et de 750 °C pendant 10 h sur un échantillon $m=2$, ont ainsi été testées. Sur les courbes de densification de ces échantillons (fig. 90), la température de palier utilisée est de 1000 °C et le pic de densification débute à 600 °C pour se terminer à la température de 950 °C. Une densification complète est confirmée par la fin du pic de densification à 950 °C et la diminution de la taille des grains par l'utilisation de synthèses sol-gel a provoqué une réduction de près de 200 °C de la température de densification. De plus, réduire la température de densification a également induit une diffusion du carbone plus modérée dans les échantillons. De la même façon que pour les synthèses en phase solide, la durée du recuit permettant le retrait du carbone a été estimée par la disparition de la couleur noire du graphite à la surface et au cœur de l'échantillon ainsi que par des mesures de résistivité au voltmètre. La durée optimale du traitement thermique a été estimée à 72 h à 1100 °C sous flux d'air contre 168h en phase solide, ce qui représente une très forte diminution du temps de recuit et montre une nouvelle fois l'intérêt de travailler avec de fines particules.

Les densités mesurées à l'issue de ces tests sont de l'ordre de 100 % et 98 % par rapport à la densité théorique pour les échantillons $m=4$ et $m=2$ respectivement, et les deux types de traitements sont donc adaptés à une densification de nos échantillons. Pour l'échantillon $m=6$, la densité relevée n'est que de 95 % mais, comme nous l'avons évoqué dans la partie précédente, les mesures peuvent être imprécises en fonction de la forme de la pastille. De plus, une densité de 95 % est suffisante pour une utilisation dans des modules thermoélectriques. Cependant, pour s'assurer de n'obtenir que des composés à densités élevées, nous avons choisi la température la plus élevée de 775°C et augmenté légèrement la durée à 10 h pour élaborer les compositions restantes de la gamme étudiée.

Une fois le processus de synthèse avant SPS optimisé, une série complète d'échantillons a été synthétisée et le tableau des densités obtenues après SPS est présenté en tableau 7.

Tableau 7: Densités des échantillons de la série finale

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
dthéo	6,22	6,1	6,03	5,98	5,96	5,92	5,87	5,85	5,83
dexp	5,9	6,09	6,1	6,08	5,87	5,65	5,92	5,85	5,8
drel	94,80%	99,80%	101%	101%	98,40%	95,40%	100,80%	100%	99,40%

Toutes les densités sont mesurées à la suite du traitement post SPS de 72 h à 1100 °C et sont supérieures ou égales à 95 % de la densité théorique. Ici encore, le programme de calcination et de densification est bien adapté à la synthèse des échantillons $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Ces échantillons ont ensuite été analysés par diffraction de rayons X sur poudre pour évaluer la possibilité d'obtenir des composés monophasés par cette synthèse. Les résultats obtenus sont regroupés en figure 91.

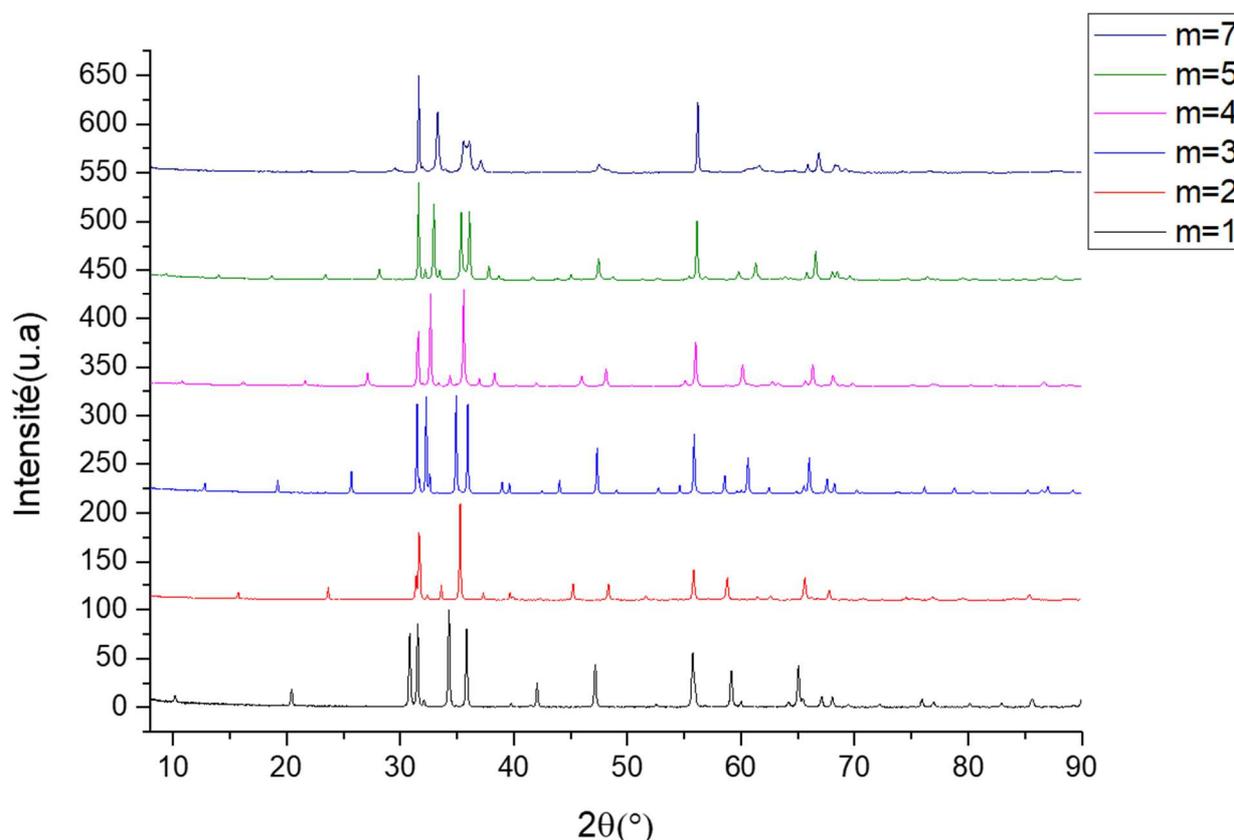


Figure 91 : diffractogrammes à long temps d'acquisition sur poudre des échantillons sol-gel

Hormis les compositions à hautes valeurs de m qui ne peuvent pas être analysées uniquement par DRX ($m=6,8,9$), tous les composés sont monophasés. De plus, même les pics (0 0 l) du composé $m=7$ sont visibles ici permettant d'affirmer que cet échantillon est probablement monophasé. Cependant, une observation inhabituelle est apportée par l'analyse du diffractogramme $m=8$. Sur celui-ci, dans la figure 92, les mêmes pics attribuables à la phase $m=7$ apparaissent également avec une intensité suffisante pour être clairement identifiables. Une quantité importante de composé $m=7$ est donc présente dans l'échantillon $m=8$ et les longs temps d'acquisition sur poudre ont permis de le confirmer. Ces observations renforcent

l'idée, précédemment évoquée lors des analyses EDS de la phase $m=8$ élaborée en phase solide, que le composé $m=8$ est majoritairement un mélange des phases $m=7$ et $m=9$.

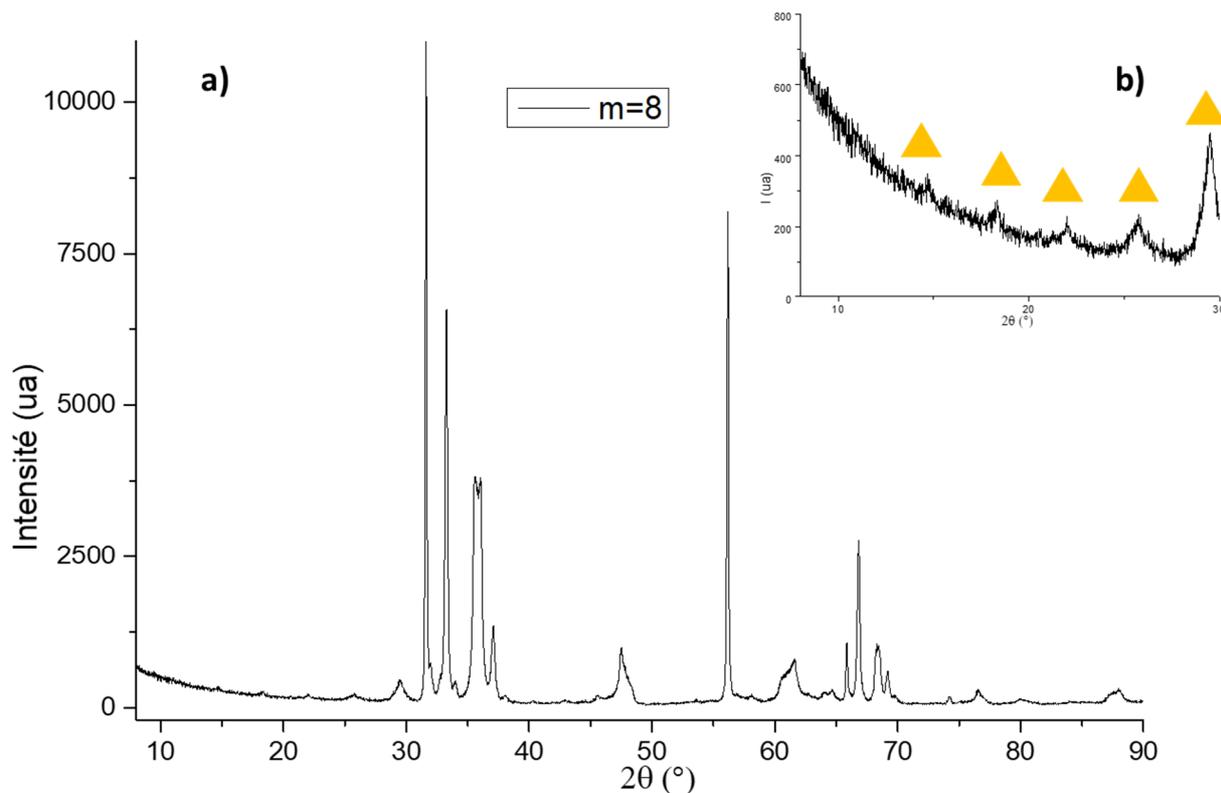
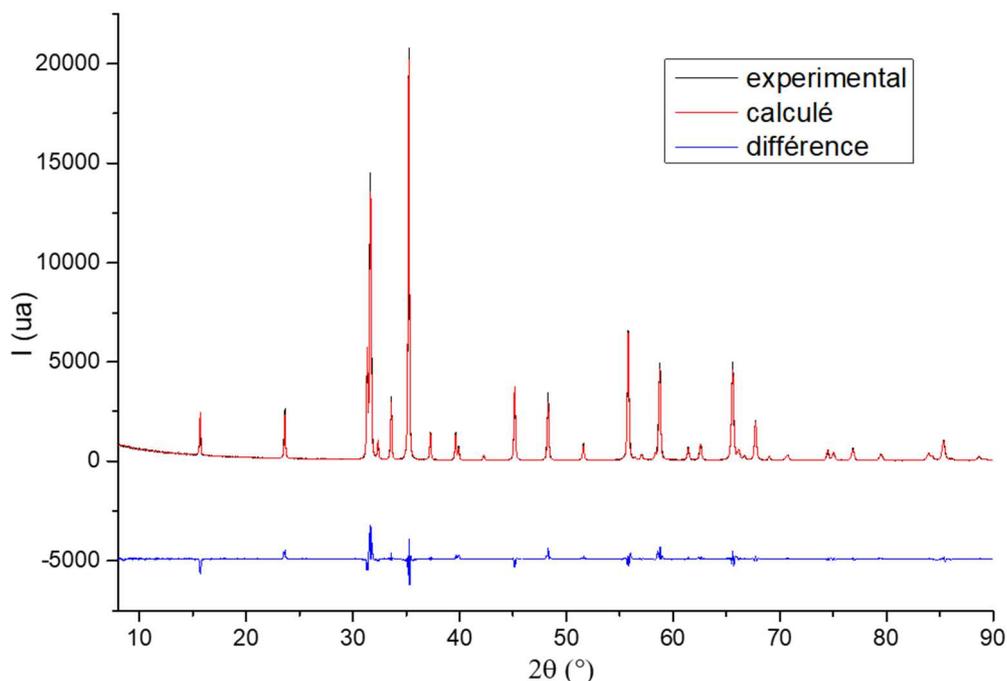


Figure 92 : diffractogramme du composé $m=8$

Les diffractogrammes des échantillons $m=6$ et $m=9$ ne sont pas présentés ici, car leurs analyses ne permettent pas de conclure sur les compositions de ces échantillons de la même façon que dans le cas des synthèses par voie solide. Pour confirmer le caractère monophasé des échantillons étudiés, des affinements par la méthode de Rietveld ont été réalisés sur les diffractogrammes des composés aux valeurs de m allant de 1 à 5. Une faible différence entre diffractogramme simulé et expérimental est obtenue comme le montre l'exemple en figure 93 accompagné du tableau résumant les paramètres de mailles trouvés par cette méthode et les facteurs de fiabilité. La correspondance avec les précédents travaux en phase solide et la littérature est très bonne et permet de confirmer la pertinence de l'utilisation de la méthode sol-gel dans ces composés.



échantillon	a=b exp (Å)	a=b théo(Å) ⁽⁹¹⁾	c exp(Å)	c théo(Å) ⁽⁹¹⁾	Chi ²	Rwp	Rbragg	Rp	Rf
m=1	3,297	3,295	26,12	26,07	2,51	21.4	11.6	17.8	9.11
m=2	3,292	3,292	22,54	22,52	5.23	14.8	6.90	12.3	5.03
m=3	3,291	3,288	41,61	41,56	6.95	18.9	12.0	16.7	8.09
m=4	3,285	3,284	32,94	32,89	8.31	19.9	9.50	17.7	6.11
m=5	3,282	3,280	57,23	57,14	12.6				

Figure 93 : affinement de Rietveld du composé $m=2$ et tableau récapitulatif des paramètres de mailles obtenus par ces affinements avec les facteurs de reliabilité

Afin d'obtenir plus d'informations sur les composés à haute valeur de m , des mesures en microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur les poudres finales de composés $m=8$, $m=9$, mais également $m=1$ utilisé comme référence. Quelques images de ces analyses sont présentées en figure 94 et donnent un aperçu du problème dans les compositions à haute valeur de m .

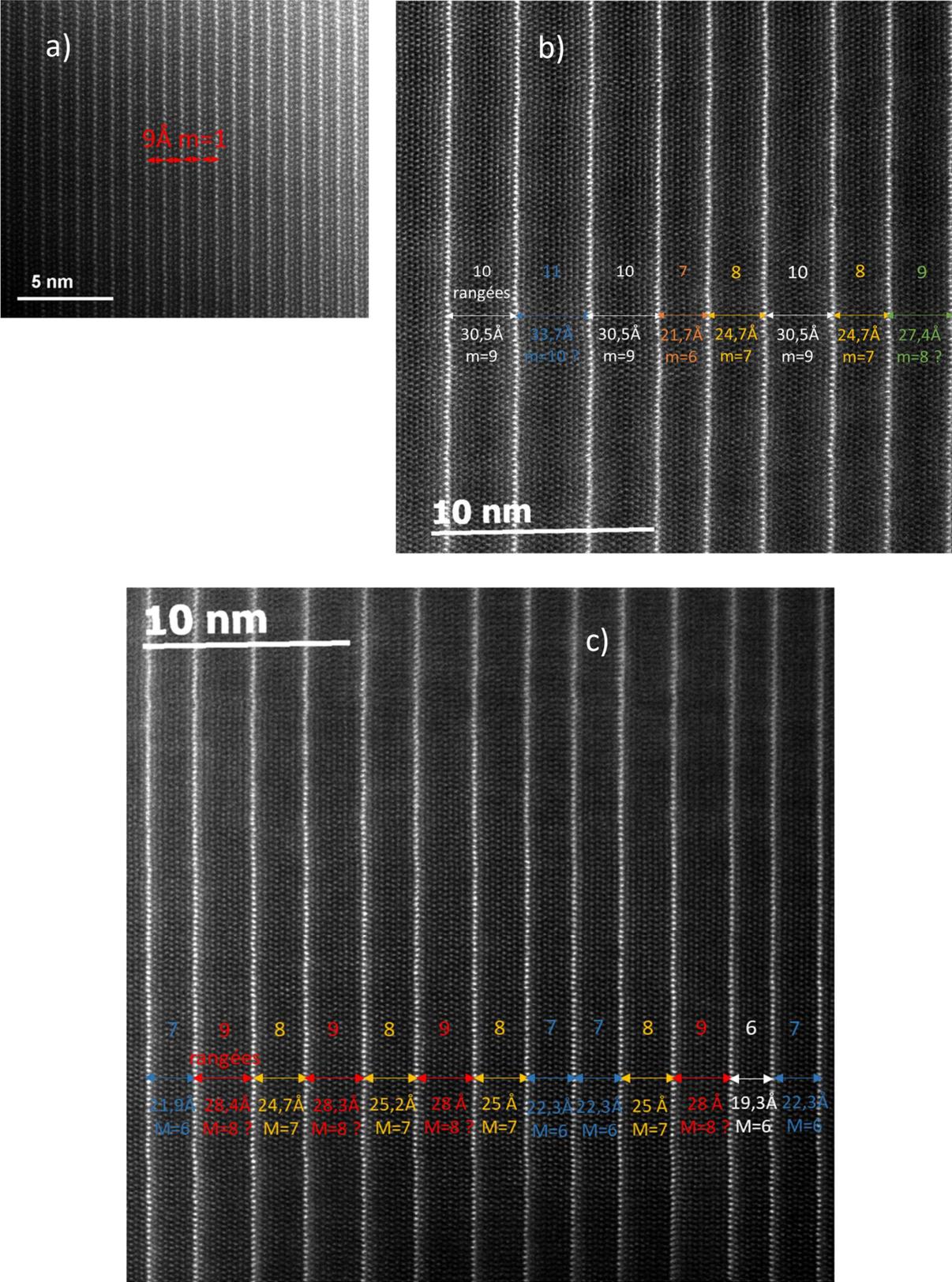


Figure 94 : Images MET des poudres Sol-gel finales : a) $m=1$, b) $m=9$, c) $m=8$

Dans ces images la résolution des images est suffisante pour visualiser les rangées d'atomes. De ce fait, compter le nombre de rangées d'atomes est suffisant pour déterminer la valeur de m du composé $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ correspondant. Dans l'échantillon $m=1$ les espacements et le nombre de rangées sont parfaitement réguliers et correspondent à la composition InGaZnO_4 . L'analyse d'un composé monophasé est en accord avec les analyses par diffraction de rayons X et montre donc l'efficacité de la synthèse sol-gel pour ces matériaux. Cependant, dans le cas des échantillons $m=8$ et $m=9$, les espacements ne sont pas réguliers et correspondent, pour la plus grande partie, à des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ proches de la valeur ciblée. Ainsi, dans le composé $m=9$ des espacements attribuables à des compositions $m=9,10,8,7$ et 6 sont présents. Une grande diversité est également rencontrée dans l'échantillon $m=8$ avec la présence d'espacements $m=8,7,6$ et 5 . Dans les deux échantillons, la composition $m=8$ est retrouvée et l'espacement est assez récurrent dans l'échantillon $m=8$. Contrairement à ce qui a été supposé lors des synthèses par voie solide, la composition $m=8$ existe et il est possible de la synthétiser. Cependant, l'échantillon est composé d'une grande quantité de composé $m=7$ et d'autres phases et ces observations sont cohérentes avec le diffractogramme de l'échantillon $m=8$ présenté en figure 92. De plus, si cette même diversité est présente dans les échantillons élaborés par voie solide, la visualisation par EDS du contraste correspondant à $m=7$ et $m=9$ est également cohérente. Afin de vérifier ces affirmations, des mesures TEM supplémentaires sur les composés $m=8$ et $m=9$ élaborés par voie solide seraient nécessaires. Ces expériences n'ont pas été réalisées par manque de temps et de disponibilité de l'appareil, mais pourront constituer une perspective intéressante à ces travaux. Enfin, l'échantillon $m=9$ est composé d'un grand nombre de phases et la plupart d'entre elles ne sont pas discernables en DRX ce qui peut correspondre avec nos précédentes observations. Avec ces images, il est possible d'affirmer que les composés à haute valeurs de m par voie sol-gel ($m=8$ et $m=9$) ne sont pas monophasés contrairement à InGaZnO_4 . Étant donné le grand nombre de phases présentes dans chaque échantillon, la synthèse de composés monophasés $m=8$ et $m=9$ semble très difficile. Ces résultats rappellent les images obtenues par Labégorre et al.^[72] ou Guilmeau et al.^[73] qui notaient des espacements variés en présence d'une petite quantité d'indium dopé dans l'oxyde de zinc. La situation ici est assez semblable puisque la quantité d'indium et de gallium est très faible comparativement au zinc pour des valeurs de m élevées. De plus la difficulté croissante à synthétiser les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ avec l'augmentation de la valeur de m est retrouvé dans plusieurs des travaux de la littérature^[94]. Il n'est donc pas

surprenant de rencontrer des difficultés pour la synthèse de composé à haute valeurs de m ($m=8,9$) particulièrement en utilisant des températures aussi basses (1100 °C).

La synthèse sol-gel a permis l'obtention d'une gamme large de compositions, monophasées et denses en utilisant des températures inférieures à 1200 °C . En réduisant la taille des grains composant la poudre, la température de densification a été diminuée de plus de 200 °C . Un gain de temps considérable est ainsi induit dans le traitement à appliquer pour le retrait du carbone. De plus, certaines phases ont pu être identifiées sur les images TEM dès 775 °C et l'élaboration des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ par l'utilisation de nanoparticules à températures bien plus faibles est possible. Cependant, les images par MET de certains échantillons à haute valeurs de m ($m=8, m=9$) ont révélé un mélange de phases et souligné l'existence d'espacements planaires correspondants à la phase $m=8$. Pour poursuivre ces travaux, des analyses par MET sur tous les échantillons élaborés par phase solide et par voie sol-gel seraient nécessaires afin de confirmer et de conclure sur la composition finale des échantillon $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

IV-3) ORIENTATION PREFERENTIELLE ET MICROSCOPIE

Lors des synthèses sol-gel, une orientation préférentielle selon l'axe c a été remarquée, sur les échantillons sous forme de pastilles, avec l'accentuation de l'intensité relative de pics (0 0 l). Pour visualiser cette tendance, les diffractogrammes sol-gel sur pastille et sur poudre sont comparés entre 30 et 36 ° sur la figure 95. Comparé à la référence donnée par l'analyse sur poudre, le rapport d'intensités relatives entre les pics (0 0 l) et les autres pics indexés, est exacerbé en les rendant pratiquement seuls visibles. La tendance est également visible dans l'échantillon $m=7$ où des pics de 0 à 30° sont observables facilement, ce qui n'est pas le cas dans les échantillons poudres ou par voie solide.

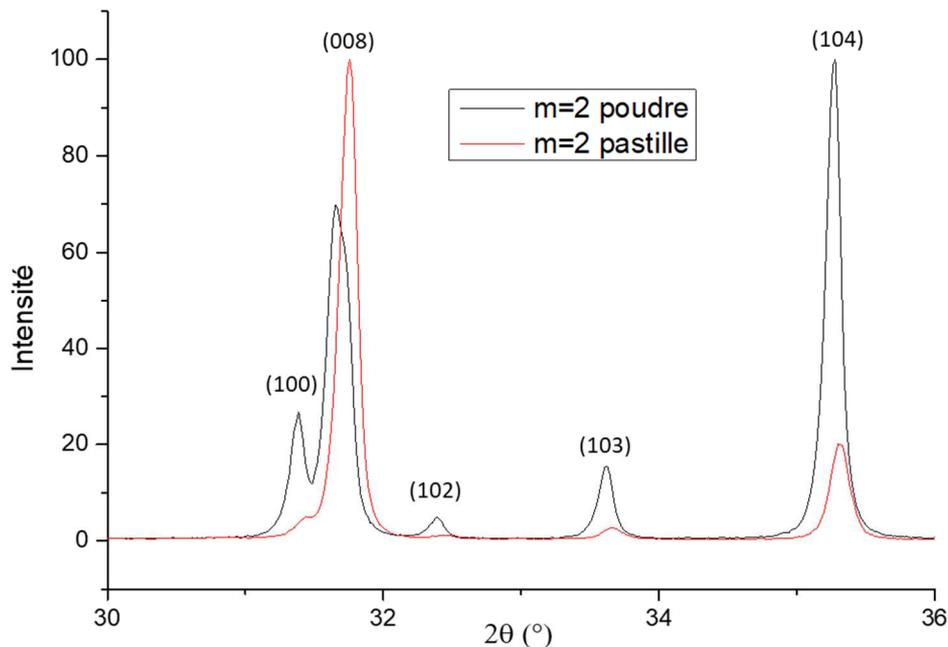


Figure 95 : comparaison des diffractogrammes d'un échantillon sol-gel $m=2$ en pastille et en poudre

Afin de préciser l'ordre de grandeur de cette orientation, des calculs de facteurs de Lotgering ont été effectués et ont permis d'obtenir les valeurs présentées dans le tableau 8. Les valeurs relevées ici sont comprises entre 0,3 et 0,6 ce qui est beaucoup plus élevé que dans les cas des échantillons phase solide. Une orientation préférentielle importante, induite par l'utilisation des synthèses sol-gel, est donc confirmée. De plus, les valeurs du facteur de Lotgering augmentent avec la valeur de m . Cette augmentation semble se segmenter en deux sous-groupes correspondants aux valeurs paires et impaires de m . Ainsi, la texturation de

l'échantillon $m=1$ est similaire à celle de $m=2$ comme $m=3$ est similaire à $m=4$. Cette tendance pourrait être liée à l'augmentation de la valeur de c dans les composés.

Tableau 8 : tableau des facteurs de Lotgering pour les échantillons sol-gel

m	1	2	3	4	5
L	0,3	0,31	0,46	0,43	0,61

Dans les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$, les structures cristallines sont lamellaires, et le paramètre c est très grand devant a . En raison de cette anisotropie dans la structure, les nanoparticules de ce type de composés sont souvent synthétisées sous forme de plaquettes. Pour obtenir des composés texturés, les travaux de la littérature sur $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ se servent de particules de sulfate de zinc, sous forme de plaquettes, comme template. Les auteurs appliquent ensuite une pression uniaxiale entre deux traitements thermiques. Or, l'importante pression uniaxiale appliquée lors du SPS sur ces nanoparticules pourrait provoquer l'orientation de celles-ci selon l'axe de pression et induire ainsi une texturation des échantillons. Les images des poudres analysées précédemment en microscopie électronique en transmission (figure 87) montrent des nanoparticules de faible taille possédant une forme allongée et pouvant s'apparenter à des plaquettes.

De ce fait, l'application d'une pression uniaxiale à haute température sur ces plaquettes de petites tailles peut induire une texturation. Des images de la surface de pastilles après traitement thermique ont également été ajoutées pour les comparer à celles des surfaces par phase solide (fig. 96). La surface de l'échantillon présenté est homogène et comporte de nombreux trous dus à l'arrachage de grains par polissage similairement aux échantillons du chapitre 3. Cependant, en zoomant sur un de ces trous, on observe une morphologie différente.

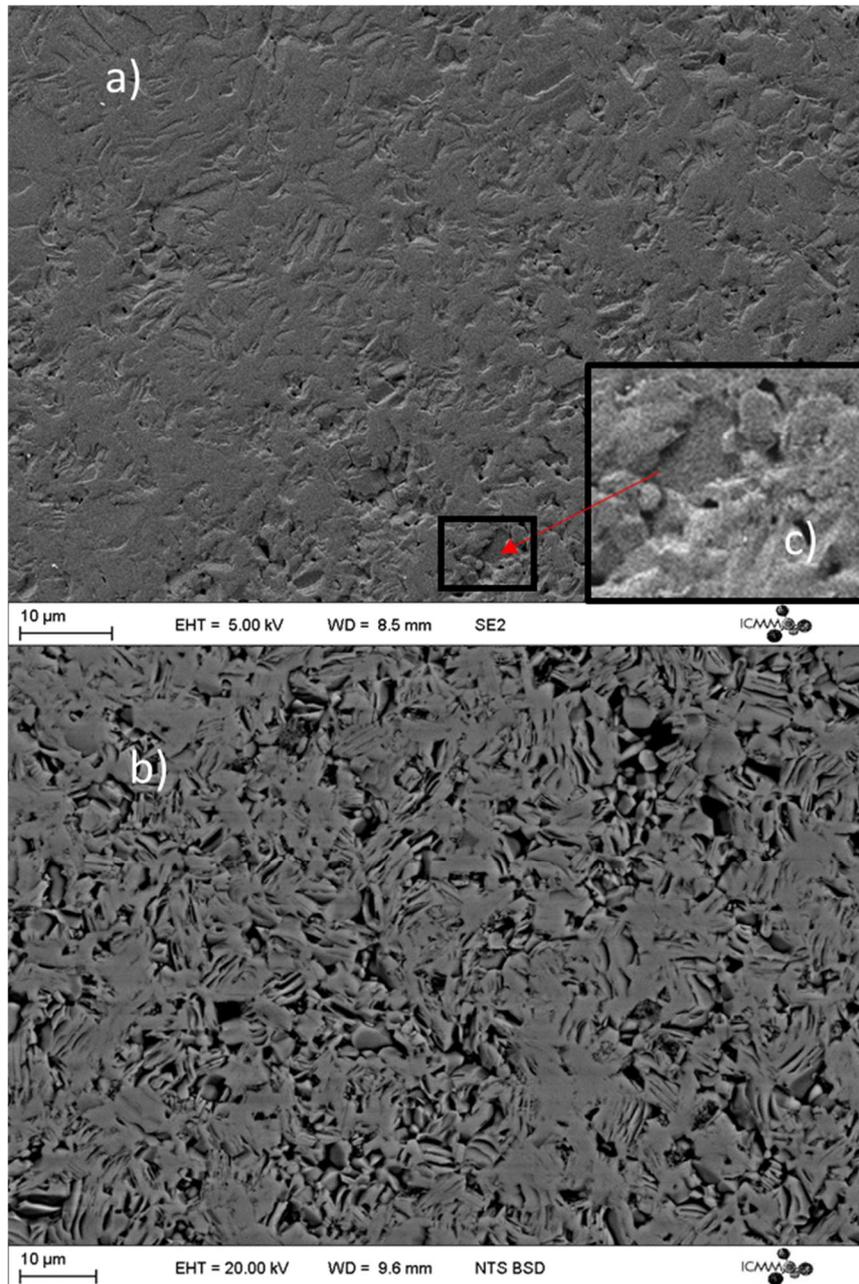


Figure 96 : Images Meb de la surface des pastilles: a) échantillon sol-gel, b) échantillon phase solide, c) zoom sur la marque d'un grain arraché

Au lieu de trous assez profonds aux formes diverses, comme c'était le cas dans le chapitre 3, on retrouve des trous en forme de feuillets ou de plaques de profondeurs assez faibles. Dans le cas de grains orientés aléatoirement, l'arrachage d'un grain à la surface peut créer un orifice profond, comme c'est le cas pour l'échantillon en phase solide. À l'inverse, extraire un grain dans un échantillon texturé donnerait lieu à un trou peu profond en forme de plaquettes comme nous avons pu le voir dans l'échantillon sol-gel. Ces images participent donc à l'analyse de l'effet de la texturation dans les échantillons élaborés par voie liquide.

Afin d'évaluer plus précisément la nature et l'amplitude de la texturation, une série de mesure par EBSD a été effectuée :

- deux mesures sur un échantillon $m=1$ élaboré par synthèse sol-gel avant et après recuit post SPS pour lequel le facteur de Lotgering calculé après SPS vaut 0,3
- une mesure sur un échantillon $m=2$ élaboré par phase solide avec un facteur de Lotgering équivalent à 0,12 pour comparer le degré d'orientation.

Les cartographies associées à ces différentes mesures sont présentées en figure 97 et donnent accès à de multiples informations.

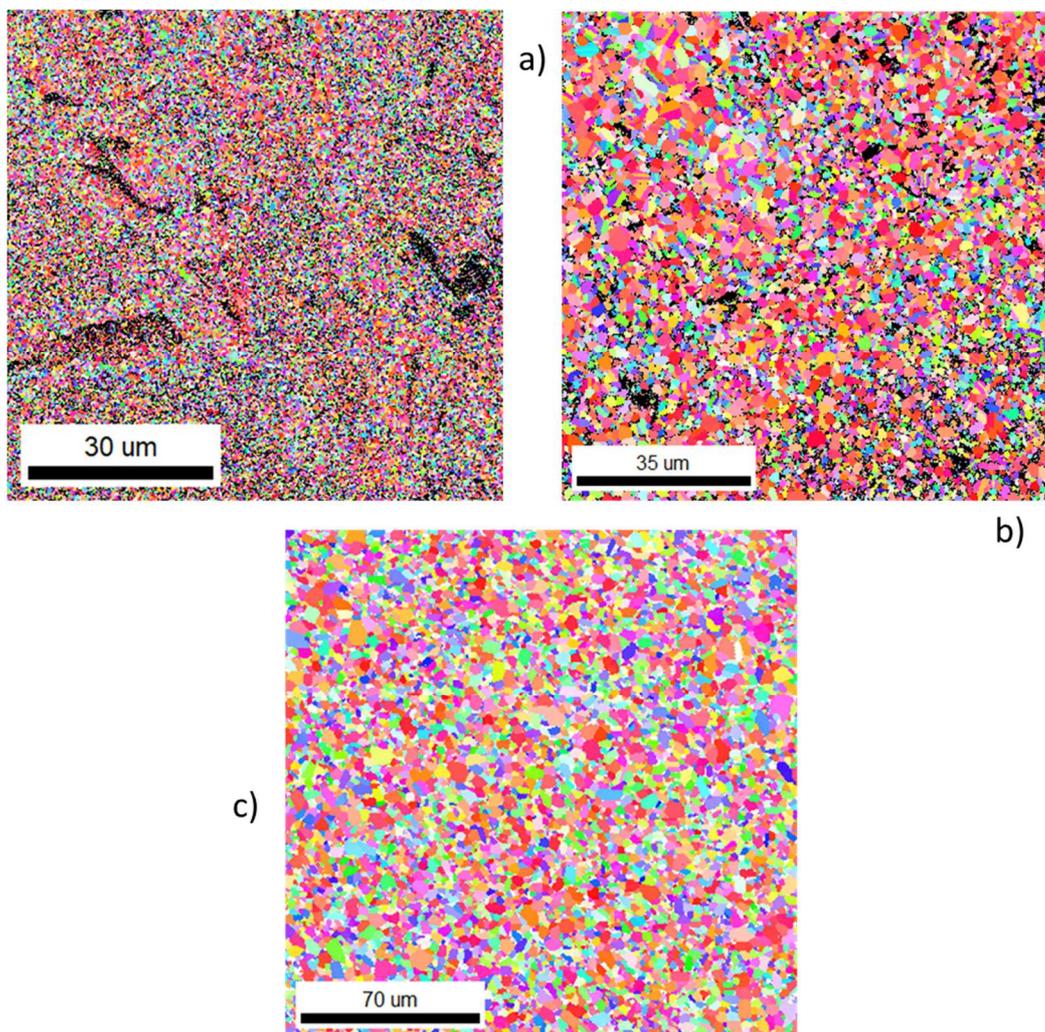


Figure 97 : Cartographies EBSD de trois échantillons : a) $m=1$ sol-gel avant recuit, b) $m=1$ sol-gel après recuit, c) $m=2$ Phase solide

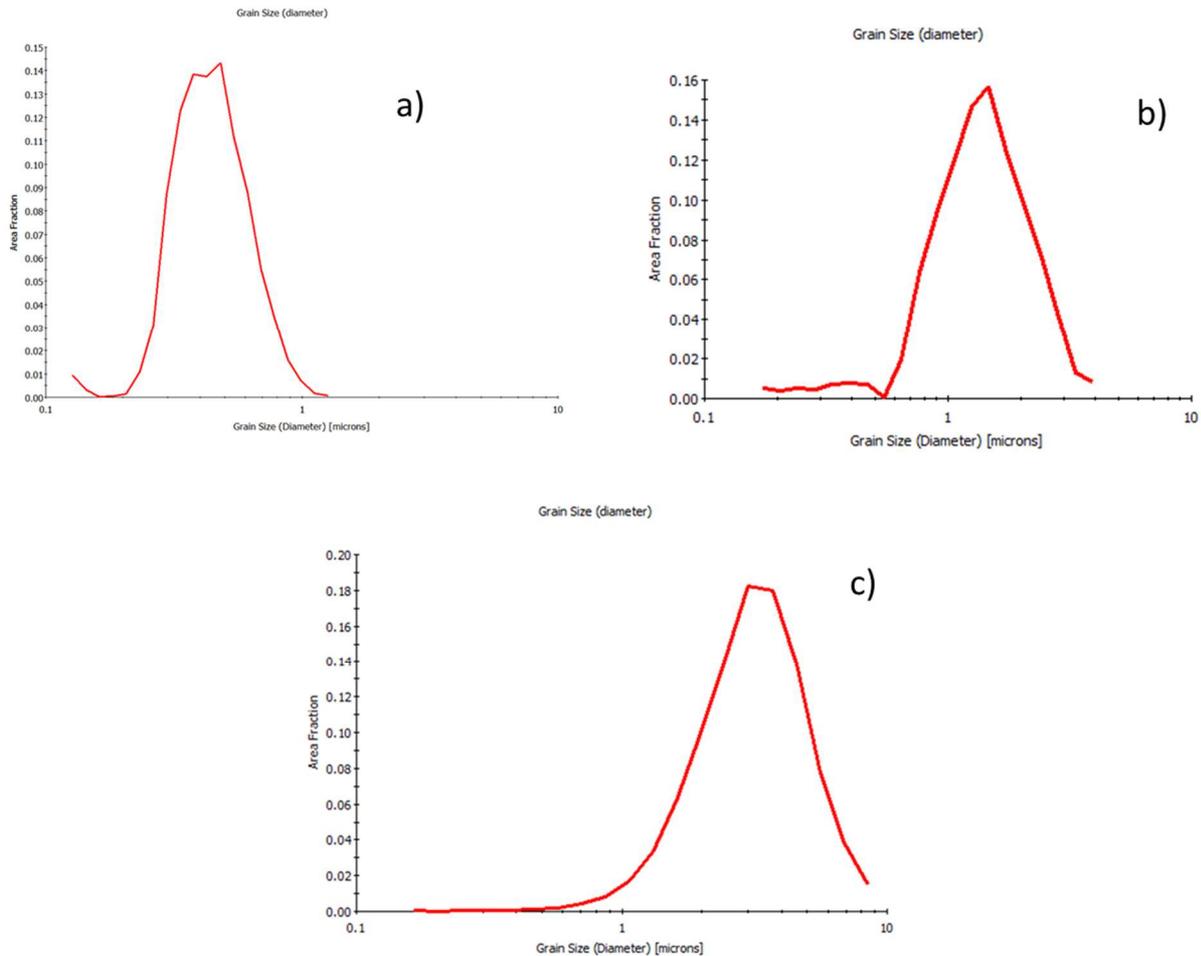


Figure 98 : Histogramme de la taille des grains : a) sol-gel avant recuit, b) sol-gel après recuit, c) Phase solide

La mesure de la taille de chaque grain permet de tracer la courbe de l'effectif des grains en fonction de la taille mesurée et d'estimer la dispersion moyenne de cette taille (fig. 98). Une dispersion importante de la taille est observée et les tailles moyennes relevées sont de $0.5 \mu\text{m}$ et $1.5 \mu\text{m}$ pour les échantillons sol-gel avant et après recuit respectivement. Cette différence est attendue puisqu'un des intérêts du SPS est de densifier rapidement l'échantillon et de conserver sa microstructure. De plus, des traitements thermiques longs à des températures importantes comme ceux appliqués à nos échantillons vont nécessairement induire une croissance cristalline importante. Néanmoins, la taille des particules avant SPS correspond environ à une cinquantaine de nanomètres. Le processus de densification a donc également induit une croissance relativement importante des grains. Enfin, la taille des grains relevée dans les échantillons phase solide est encore plus importante et la moyenne approximative est de $3 \mu\text{m}$. Ici encore, ces observations sont attendues puisque les traitements appliqués

aux échantillons en phase solide sont bien plus longs (168 h) et la taille des grains avant SPS est plus importante.

Les cartographies en EBSD associent chaque orientation granulaire à une couleur particulière. Sur les cartographies de tous les échantillons, la couleur rouge est majoritaire par rapport aux autres couleurs. Cependant, cette majorité semble moins prononcée pour l'échantillon en phase solide où d'autres couleurs se démarquent également, ce qui pourrait indiquer une orientation inférieure aux échantillons sol-gel. La couleur rouge correspond à une orientation selon l'axe (001). Une concentration plus importante de cette couleur dans les échantillons sol-gel confirme bien les observations faites jusqu'ici en diffractions de rayons X et par le calcul des facteurs de Lotgering. Les orientations de chaque grain compilées par le logiciel ont permis d'obtenir les figures de pôles de la figure 99 pour les trois échantillons. Ces figures permettent de regrouper les résultats de la cartographie pour déterminer plus précisément le degré de texturation. En effet, une tâche centrale dans la direction choisie pour la figure de pôle signifie une forte orientation dans cette direction comme détaillée dans le chap II-3-c-i). Une orientation différente de celle choisie serait marquée par des tâches réparties sur le reste de la figure de pôle. La couleur de la tâche est ici liée à la proportion de grains orientés dans cette direction en allant du bleu représentant une concentration faible au rouge représentant une forte concentration. Pour connaître l'amplitude de cette différence, une échelle est calculée liant la couleur à la proportion de grains orientés (fig. 99). Dans le cas des figures de pôle (001) des échantillons sol-gel, un regroupement de tâches rouges se trouvent au centre de la figure de pôle indiquant qu'une part importante des grains présents adoptent une orientation de ce type. Grâce à l'échelle fournie, nous avons pu estimer que cette orientation est autant présente avant recuit qu'après recuit. En effet, la couleur rouge dans l'échantillon avant recuit est attribuée à une valeur de 2,3 impliquant que les grains orientés selon la direction (0 0 1) sont plus de deux fois plus nombreux que ceux orientés dans d'autres directions cristallographiques. Cette valeur est conservée dans l'échantillon après recuit et permet donc de conclure que la texturation est due au processus de densification SPS et n'est pas amplifiée par le recuit.

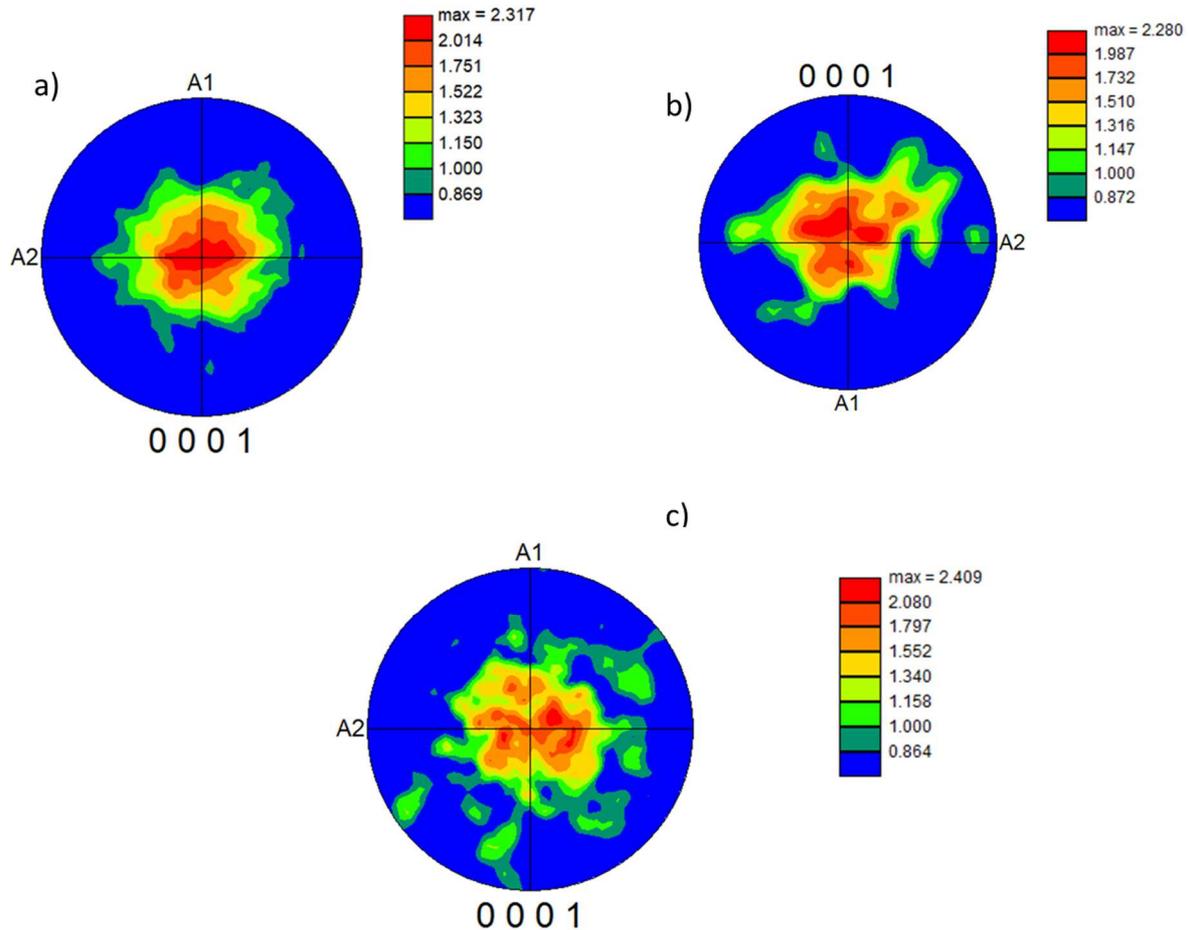


Figure 99 : figures de pôles des échantillons : a) échantillon sol-gel avant recuit, b) échantillon sol-gel après recuit, c) phase solide

Bien que l'échelle de l'échantillon élaboré par phase solide soit similaire à celle des échantillons sol-gel, les taches centrales ont une morphologie différente. En effet, la tache semble plus dispersée et d'une proportion en rouge inférieure à celles des échantillons sol-gel, ce qui indiquerait, ici encore, une orientation inférieure. Ces observations sont cohérentes avec les valeurs des facteurs de Lotgering qui révélaient une orientation très légère pour les échantillons phase-solide (0,12) et un peu plus importante pour un échantillon $m=1$ en synthèse sol-gel (0,30). L'ensemble de ces observations nous permet donc d'affirmer une augmentation certaine du degré de texturation lors de la densification SPS des poudres issues de synthèses sol-gel.

Le procédé Sol-gel permet donc, non seulement d'obtenir des composés denses et monophasés, mais également d'induire une texturation sur les composés en une seule et même étape. Le procédé de texturation peut permettre d'optimiser les propriétés d'un

matériau dans une seule direction et d'améliorer son facteur de mérite dans cette direction. Pour étudier ce phénomène en détail, des travaux supplémentaires en allongeant la durée du pallier de densification SPS et en mesurant de nouveau ces degrés de texturation, pourront être effectués. De plus, les cartographies en EBSD ont été réalisées uniquement sur un échantillon $m=1$ dans lequel les facteurs de Lotgering ont montré une orientation modérée. De nouvelles mesures sur des échantillons aux valeurs de m plus élevées permettraient d'étudier l'augmentation du degré d'orientation des grains avec la valeur de m . Des résultats similaires sur les synthèses des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ en utilisant des températures aussi faibles n'ont pas été rapportés dans la littérature à notre connaissance.

Une fois les composés finaux obtenus, des mesures de conductivité thermique ont été effectuées pour pouvoir comparer les valeurs obtenues à celle des synthèses phases solides et vérifier ainsi si la même évolution de la conductivité thermique en fonction de la composition est obtenue.

IV-4) MESURE DES PROPRIETES THERMIQUES

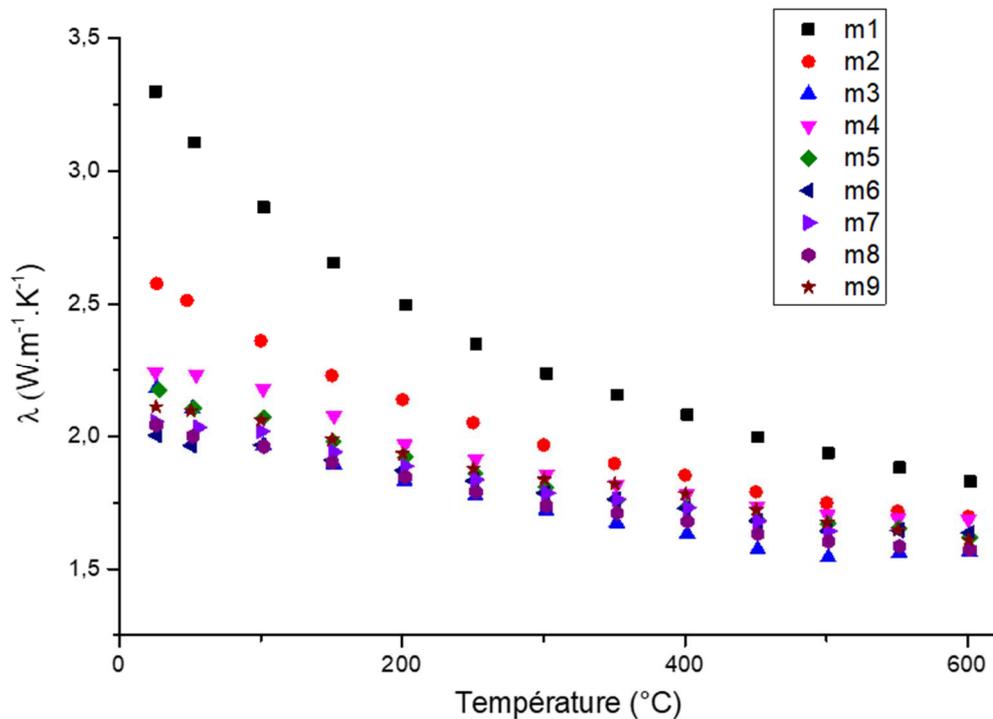


Figure 100 : mesures LFA perpendiculaires au plan de pressage

Les compositions étudiées en synthèse sol-gel étant similaires à celles étudiées en synthèse phase solide, les propriétés mesurées devraient se ressembler fortement. Afin de vérifier cette hypothèse, les mesures perpendiculaires au plan de pressage ont été réalisées sur toutes les compositions synthétisées et les résultats obtenus sont présentés en figure 100. La figure ne présente pas les mesures après 600 °C, car la création de lacunes d'oxygène lors de la mesure a entraîné l'augmentation de la valeur de conductivité thermique mesurée dans certains échantillons. L'amplitude de cet effet n'est cependant pas la même pour tous les échantillons et il est donc difficile d'analyser les données pour des températures supérieures à 600 °C. Des valeurs de conductivité thermiques faibles sont relevées pour ces composés avec une conductivité thermique allant 2 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1,5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 600 °C. L'ordre de grandeur des mesures relevées est similaire à celui obtenu par voie solide. Cependant, l'écart de conductivité thermique entre les compositions a été fortement diminué dans ces échantillons comme le montre la figure 101.

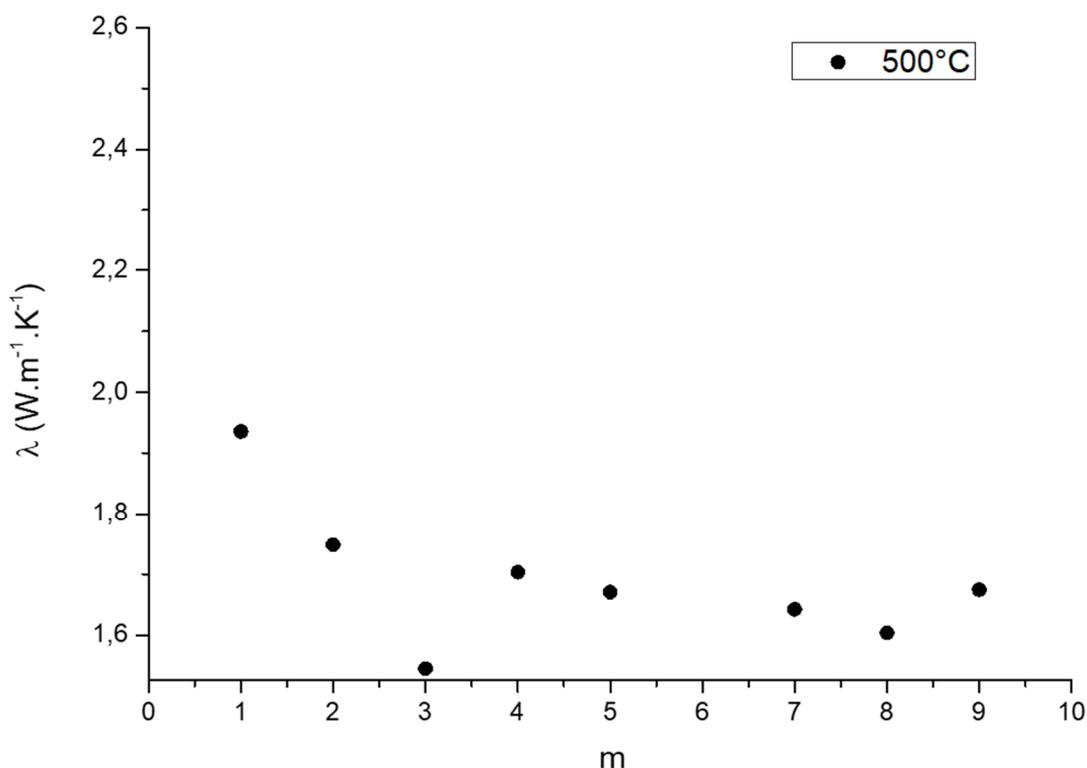


Figure 101 : Conductivités thermiques des échantillons sol-gel $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ à 500°C

Les écarts de conductivité thermique entre la composition optimale ($m=3$) et celle possédant la valeur la plus élevée ($m=1$) est de 0,4 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ en synthèses sol-gel contre près de 1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les synthèses par voie solide. De plus, dans le cas présent, Les valeurs de conductivité thermique des composés $m=7$, $m=8$ et $m=9$ ont fortement diminué et sont égales ou

inférieures aux compositions $m=4$ et $m=5$. Nous pouvons supposer que cet effet est causé par la présence d'une texturation plus importante qui aurait tendance à diminuer la conductivité thermique de toutes les compositions dans la direction perpendiculaire au plan de pressage. L'écart des valeurs relevées entre les compositions serait donc fortement réduit. La composition $m=3$ est cependant toujours celle possédant la conductivité thermique la plus faible et confirme le choix de travailler sur cette composition pour l'insertion de dopants. Concernant l'allure générale des courbes de conductivité thermique, la dépendance en $1/T$ est toujours marquée pour les échantillons jusqu'à 600°C .

Nous avons observé précédemment une forte texturation sur nos échantillons. Il serait donc intéressant d'étudier l'effet de cette texturation sur les propriétés. Comme nous l'avons brièvement décrit dans la partie traitant des travaux de la littérature sur les composés $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ texturés, il existe une possible anisotropie des propriétés thermiques et électriques plus particulièrement dans le cas de composés lamellaires. Les propriétés thermiques et électriques doivent être mesurées dans la même direction pour pouvoir obtenir une valeur de facteur de mérite ayant un sens physique. De ce fait, il est nécessaire de connaître les propriétés d'un composé dans les 3 directions de l'espace. Si les propriétés sont isotropes, une seule mesure dans l'une des directions est suffisante pour rendre compte des propriétés thermiques d'un matériau. Pour vérifier l'anisotropie ou l'isotropie de nos échantillons, en revanche, deux mesures de conductivité thermique sont indispensables : une première mesure perpendiculaire au plan de pressage et une seconde parallèlement au plan de pressage. Ainsi, la conductivité thermique serait connue dans la direction de texturation, mais également dans les autres directions.

La méthode par LFA utilisée dans ces travaux permet d'utiliser des porte-échantillons adaptés aux échantillons de forme cylindrique de 10 et 8 mm de diamètre ou de forme carrée de 8 mm de côté. Les échantillons synthétisés précédemment ont une épaisseur moyenne de l'ordre de 2 à 3 mm et la mesure dans le plan de pressage est donc impossible pour ceux-ci. Afin de mesurer les propriétés dans la direction du plan de pressage, une épaisseur de l'ordre du centimètre est nécessaire. Des épaisseurs importantes pour chaque échantillon nécessiteraient de grandes quantités de poudre et des temps de préparation beaucoup plus longs. De plus, la préparation d'une pastille dense de 10 mm de diamètre pour 10 mm d'épaisseur est difficile du point de vue des contraintes lors de la densification. La démarche

suivie dans ces travaux a donc été de préparer un échantillon unique avec un moule plus grand de 15 mm de diamètre et d'une épaisseur de 1 cm de composition $m=3$. Cette composition a été choisie, car elle a été déterminée dans les chapitres III et IV comme celle permettant d'obtenir les valeurs de conductivité thermique les plus basses. Un carré de 10 mm pourrait être ensuite découpé dans la pastille pour mesurer la conductivité thermique dans le plan de pressage. L'impact du changement de direction de mesure sur les propriétés dans nos échantillons texturés pourra ainsi être estimé. Cet essai a été réalisé, mais la densification d'une quantité de poudre élevée a entraîné un déplacement important et très rapide des pistons lors de la densification. De ce fait, le moule a été détruit lors de la manipulation et le composé perdu. Par la suite, de nouveaux tests avec des vitesses de chauffe plus lentes et des paliers de densifications plus faibles pourront être réalisés et permettre des mesures de conductivité thermique dans le plan de pressage. L'utilisation de moules plus grands ou en carbure de tungstène peut également être envisagée pour parvenir à la densification d'une pastille large.

IV-5) CONCLUSION PARTIELLE

Dans cette partie nous avons synthétisé les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ pour des valeurs de m allant de 1 à 9 grâce à la synthèse par voie sol-gel Pechini. Les analyses par diffraction de rayons X ont permis d'analyser la plupart des composés comme monophasés à l'exception de la composition $m=8$. De plus, les analyses par microscopie électronique en transmission nous ont permis d'observer la formation de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ dès l'application d'une température de 775 °C. À ce stade, les composés ne sont cependant pas monophasés, et plus la valeur de m augmente dans les échantillons plus la diversité des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ présents est grande. Cette conclusion est retrouvée lors de l'analyse d'autres images MET effectuées sur les poudres finales. En effet, de nombreux espacements attribués à une grande diversité de compositions $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ sont observés dans les échantillons $m=8$ et $m=9$, contrairement aux espacements réguliers de l'échantillon $m=1$. De plus, et contrairement aux conclusions tirées des analyses en phase solide, la composition $m=8$ a pu être identifiée dans les deux échantillons et il est donc possible de la synthétiser. Au vu de ces analyses, la synthèse des composés monophasés à haute valeur de m ($m>7$) semble difficile en se limitant à des températures aussi basses (1100 °C). Il serait intéressant dans la suite de ces travaux d'obtenir

des images par MET des autres échantillons sol-gel pour vérifier plus précisément la composition de nos échantillons.

Malgré cela, cette synthèse est, à notre connaissance, un des premiers exemples ayant permis l'obtention de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ monophasés et denses en utilisant une température aussi faible (1100 °C). Lors de la synthèse, un phénomène d'orientation granulaire selon la direction (0 0 1) a été observé et quantifié par les calculs des facteurs de Lotgering et l'analyse des cartographies en EBSD. Les données obtenues en EBSD ont également permis de déterminer l'étape de densification par SPS comme responsable de cette texturation modérée. De nouveaux tests en allongeant le temps des paliers de densification pourront être réalisés, et leurs effets sur la texturation seront analysés. Enfin, les mesures de conductivité thermique ont permis d'obtenir des valeurs d'un ordre de grandeur similaire à celles des échantillons en phase solide. Cependant l'écart de conductivité thermique relevé entre les composés a été fortement diminué et cet effet est supposé en lien avec la texturation relevée. Le composé $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ est toujours celui possédant les valeurs de conductivité thermique les plus basses. C'est pourquoi les essais de dopage de la prochaine partie seront effectués principalement sur cette composition.

Chapitre V :

ESSAIS DE DOPAGES DES MATERIAUX $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

V-1) INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié des procédés de synthèse permettant l'obtention de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ monophasés. Les mesures des propriétés thermiques de ces matériaux ont permis de montrer que la composition $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ est celle possédant la conductivité thermique la plus faible. Ces matériaux sont cependant des semi-conducteurs à grand gap ; un dopage est nécessaire pour améliorer leurs propriétés électroniques et permettre des applications en thermoélectricité. Dans le chapitre I nous avons présenté les composés $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ comme possédant des conductivités électroniques importantes sans dopage grâce à des défauts d'antisite In_{Zn} ^[92] comme source de porteurs majoritaires. Le dopage dans ces composés est donc utilisé pour exercer un contrôle extrinsèque des propriétés électroniques, mais ne donne pas d'améliorations significatives de ces propriétés. Les travaux de Murat *et al.* sur les propriétés électroniques du composé InGaZnO_4 ont également démontré la présence de défauts d'antisite Ga_{Zn} ^[117]. Des propriétés électroniques médiocres sont cependant relevées. En effet, à pression d'oxygène atmosphérique, des lacunes d'indium compensent les porteurs créés par les défauts d'antisite et des valeurs de conductivités électroniques plus faibles sont mesurées^[117]. La recherche d'un dopage efficace, et le contrôle de la concentration de porteurs de charges, sont donc des points essentiels à maîtriser pour améliorer les propriétés thermoélectriques de cette famille de matériaux. La plupart des TCO, composés d'éléments d¹⁰ comme le zinc, le gallium et l'indium, sont dopés électroniquement pour former des semi-conducteurs de type n. Les dopages rencontrés le plus souvent sont ceux de substitution sur le site du zinc par de l'aluminium dans ZnO ^[62] et de l'étain sur le site de l'indium dans In_2O_3 pour former le composé ITO (Indium-Tin Oxide)^[67]. Le but de cette partie de notre étude est de doper électroniquement la composition $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ possédant les meilleures propriétés thermiques. Pour cela, tous les composés

ont été synthétisés par voie solide optimisée avec ajout en proportions stœchiométriques des oxydes correspondant aux dopants choisis.

V-2) DOPAGE PAR SUBSTITUTION DE L'INDIUM PAR UN ELEMENT M^{4+}

Le choix de plusieurs dopants est effectué en sélectionnant des éléments dont les ions métalliques possèdent une charge 4+ pour substituer l'indium ou le gallium (Sn, Zr, Ti, Hf), ou une charge 3+ pour substituer le Zinc (Al). Les premiers dopages ont été réalisés avant l'évaluation de la composition $m=3$ comme optimale d'un point de vue thermique. De ce fait, ces essais regroupent l'étude des phases $m=5$, se trouvant au centre de la gamme étudiée, et $m=3$ la composition optimale d'un point de vue thermique. Par analogie avec In_2O_3 , les premiers essais se sont portés sur le dopage du site de l'indium par de l'étain.

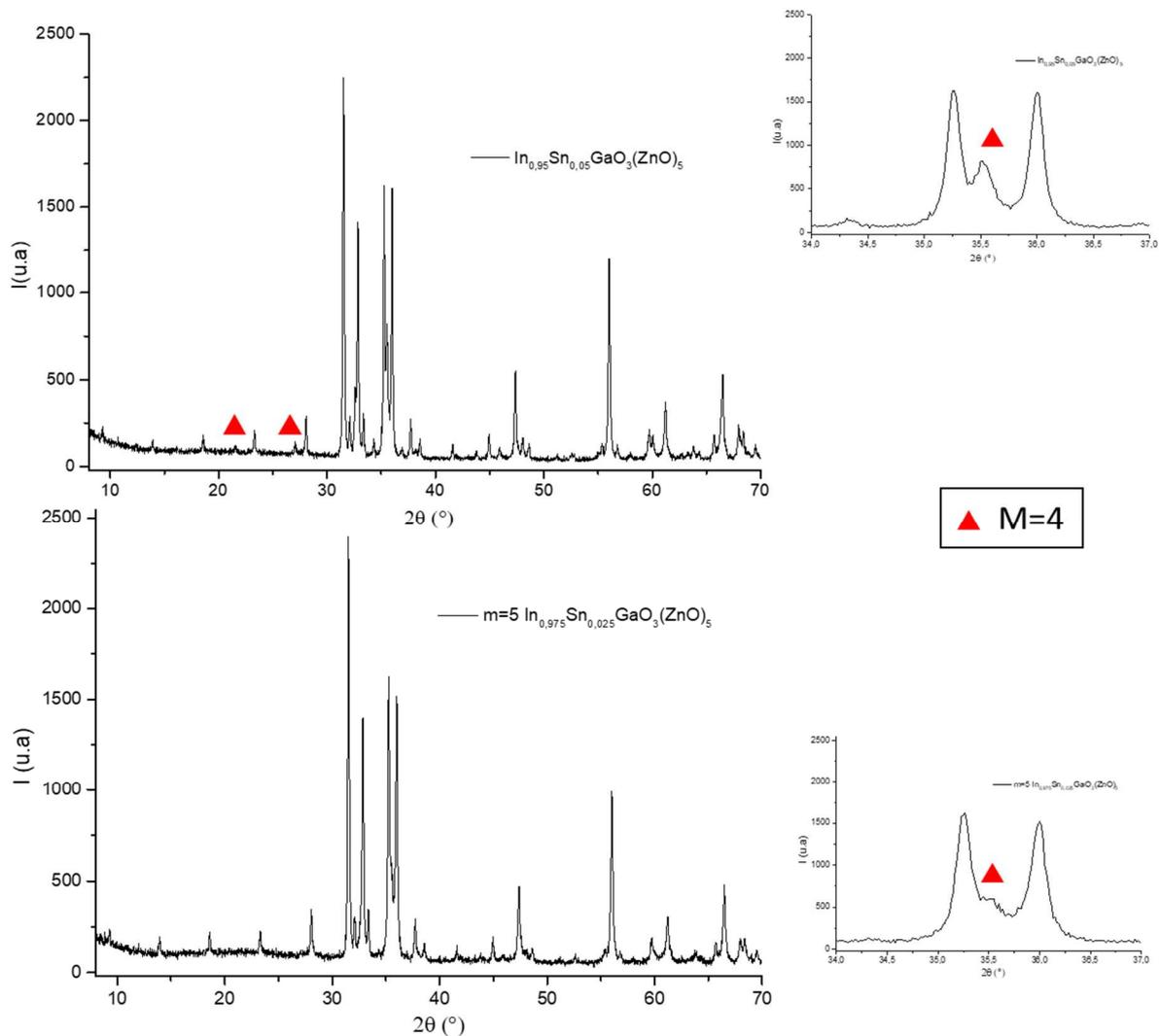


Figure 102 : Diffractogrammes des composés $m=5$ dopé à l'étain à 1,25 et 5% comportants la phase $m=4$ comme phase secondaire

Pour vérifier l'effet de ce dopage, deux compositions $\text{In}_{0.9875}\text{Sn}_{0.0125}\text{GaO}_3(\text{ZnO})_5$ et $\text{In}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{GaO}_3(\text{ZnO})_5$ correspondant à 1,25% et 5% de dopage atomique en étain ont été synthétisés. Ces compositions ont été choisies car elles devraient induire des concentrations de porteurs de charges de $9,2 \cdot 10^{19} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-3}$ et $3,7 \cdot 10^{20} \text{ e}^- / \text{cm}^{-3}$ respectivement si l'étain substitue seulement l'indium. Les diffractogrammes obtenus après le recuit final sont présentés en figure 102. Dans les deux diffractogrammes, des pics attribuables au composé $m=4$ sont présents. De plus, les pics attribuables à cette phase secondaire sont plus visibles et intenses pour une composition de 5% en étain. On peut donc supposer, à partir de ces observations, que le dopage est responsable de l'apparition de la phase secondaire. Si l'étain ne substituait pas le site de l'indium, la quantité d'indium serait trop faible pour former uniquement le composé $m=5$. Néanmoins, ce défaut d'indium serait lié à l'apparition d'une phase secondaire de composition $m=6$ et non pas $m=4$ qui correspond à un surplus d'indium par rapport à la quantité de zinc.

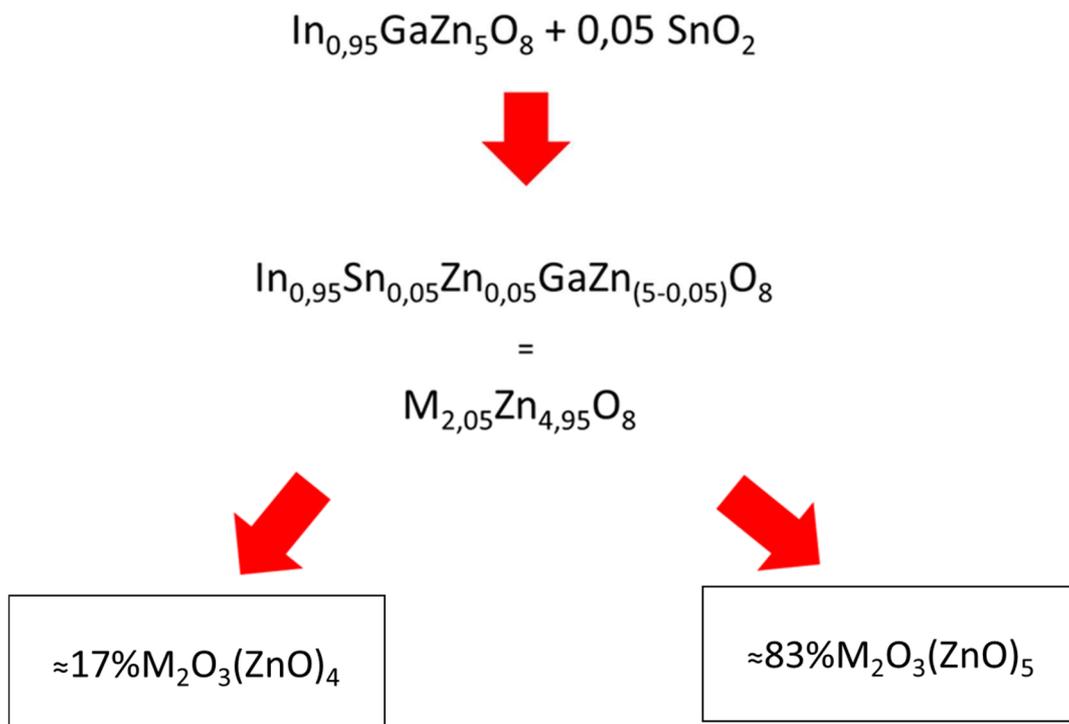


Figure 103 : Schéma de Synthèse de cosubstitution de l'indium par l'étain et le zinc

Un nouveau composé a été récemment synthétisé dans la littérature où la totalité de l'indium est cosubstitué isolélectriquement par du zinc et de l'étain^[121]. La co-substitution peut être liée dans notre cas à l'observation de la phase secondaire $m=4$. En effet, si du zinc est

également utilisé pour substituer l'indium, sa quantité diminue, ce qui peut mener à la synthèse de composés à valeurs de m inférieures comme schématisé sur la figure 103

Aucune phase secondaire à base d'étain n'est repérée sur le diffractogramme et l'intensité des pics correspondant à la phase $m=4$ est élevée. Un mécanisme de ce type est donc cohérent avec les analyses en DRX. D'après les tables de Shannon (tableau 9), le rayon de l'indium(III) dans une configuration octaédrique est de 79pm contre 74pm et 69pm pour le zinc(II) et l'étain(IV) respectivement. Cette substitution pourrait donc être détectée par le calcul des paramètres de mailles avec la méthode d'affinement de Le Bail. Des affinements ont donc été réalisés sur tous les échantillons et les résultats sont regroupés dans le tableau 9. Dans le cas présent, des différences significatives de paramètres de maille ne sont pas relevées. L'hypothèse de la cosubstitution n'est donc pas confirmée, mais nous semble plausible pour décrire l'apparition de cette phase secondaire.

Tableau 9 : Tableaux regroupant les paramètres de mailles obtenus par affinement de Le Bail sur les échantillons en poudre et tableaux des rayons ioniques de Shanon et Prewitt^[151]

échantillon	a/b (Å)	c (Å)
$\text{In}_{0,975}\text{Sn}_{0,025}\text{GaO}_3(\text{ZnO})_5$	3,281	57,22
$\text{In}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{GaO}_3(\text{ZnO})_5$	3,281	57,22
$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$	3,280	57,25
$\text{In}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{GaO}_3(\text{ZnO})_3$	3,288	41,64
$\text{In}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{GaO}_3(\text{ZnO})_3$	3,283	41,65
$\text{In}_{0,95}\text{Hf}_{0,05}\text{GaO}_3(\text{ZnO})_3$	3,286	41,61
$\text{In}_{1,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3(\text{ZnO})_3$	3,296	41,65
$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$	3,290	41,61

élément	Rayon (pm) (VI)
In^{3+}	79
Ga^{3+}	62
Zn^{2+}	74,5
Al^{3+}	53
Hf^{4+}	71
Ti^{4+}	60,5
Sn^{4+}	69
Zr^{4+}	72

Un nouveau test de dopage à l'étain de 5 % sur le composé $m=3$ a été réalisé et le diffractogramme de ce composé est présenté en figure 104. Des résultats similaires aux précédents sont relevés, et le composé $m=1$ est, une nouvelle fois, identifiable. L'hypothèse de la cosubstitution Sn/Zn est donc d'autant plus probable. Pour vérifier cette hypothèse, des tests supplémentaires faisant varier le taux de dopant et des analyses par EDX pour repérer les différents constituants dans le matériau seraient nécessaires. Cependant, dès les premières mesures de résistivités effectuées au voltmètre, nous avons pu constater que le dopage n'a pas permis d'augmenter suffisamment la conductivité électronique. Les analyses pour vérifier les hypothèses sur la localisation du zinc dans la structure n'ont donc pas été poursuivies pour concentrer nos efforts sur la recherche de nouveaux dopants.

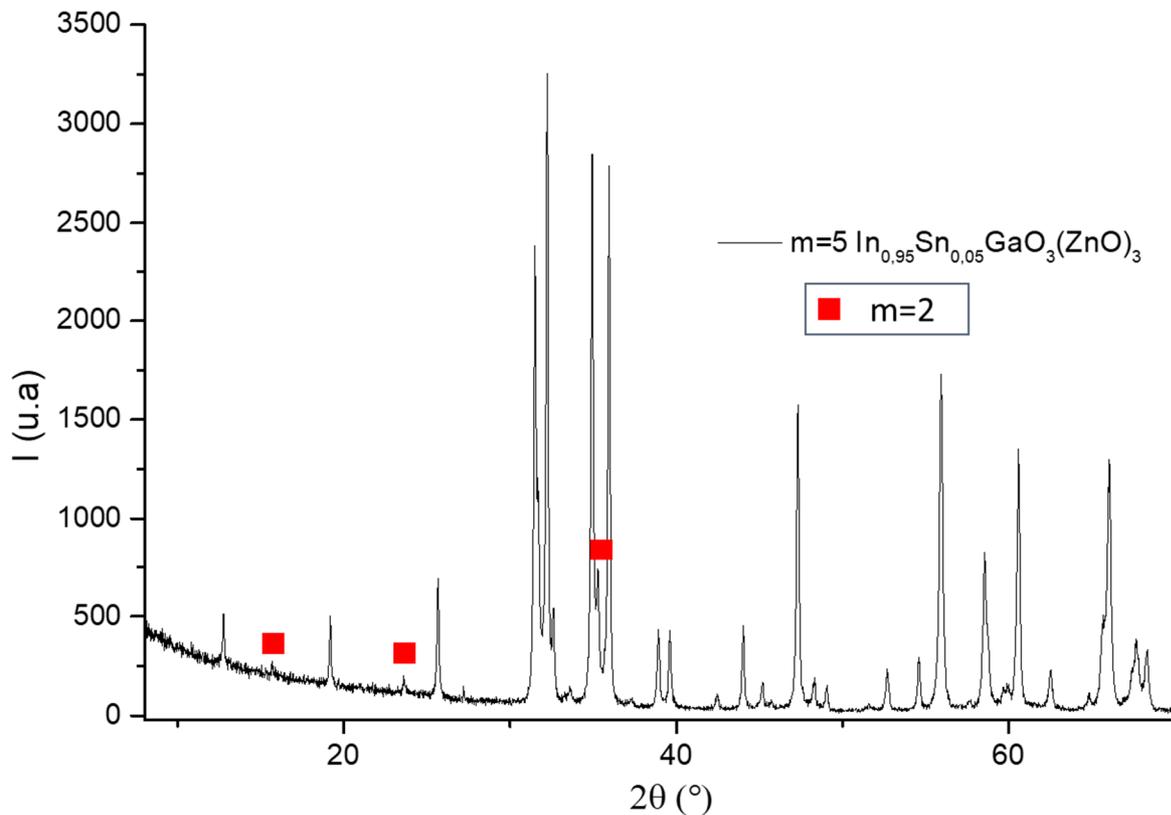


Figure 104 : diffractogramme $m=3$ dopé à l'étain à 5%

L'élaboration des composés $m=5$ dopés à 2,5% atomique en zirconium ou en titane a donc été effectuée et les diffractogrammes obtenus par ces compositions sont présentés en figure 105. Sur les deux diffractogrammes une petite quantité de composé $m=4$ est présente et il est possible qu'un phénomène de cosubstitution ait de nouveau eu lieu. Cependant, la plupart des échantillons $m=5$ élaborés par synthèse en phase solide sont accompagnés d'une légère quantité de phase $m=4$ lors des synthèses. Plus la valeur de m augmente, plus les chances de

synthétiser un mélange de phases comportant des faibles quantités de phases m=1 sont grandes, comme montré par certains travaux de la littérature. Il est donc difficile, à partir d'une seule concentration de dopants, de déterminer si la phase secondaire est due à l'insertion de dopants, ou à la synthèse du composé en elle-même. C'est pourquoi, des nouveaux échantillons ont été élaborés en s'intéressant, cette fois-ci, à la composition m=3.

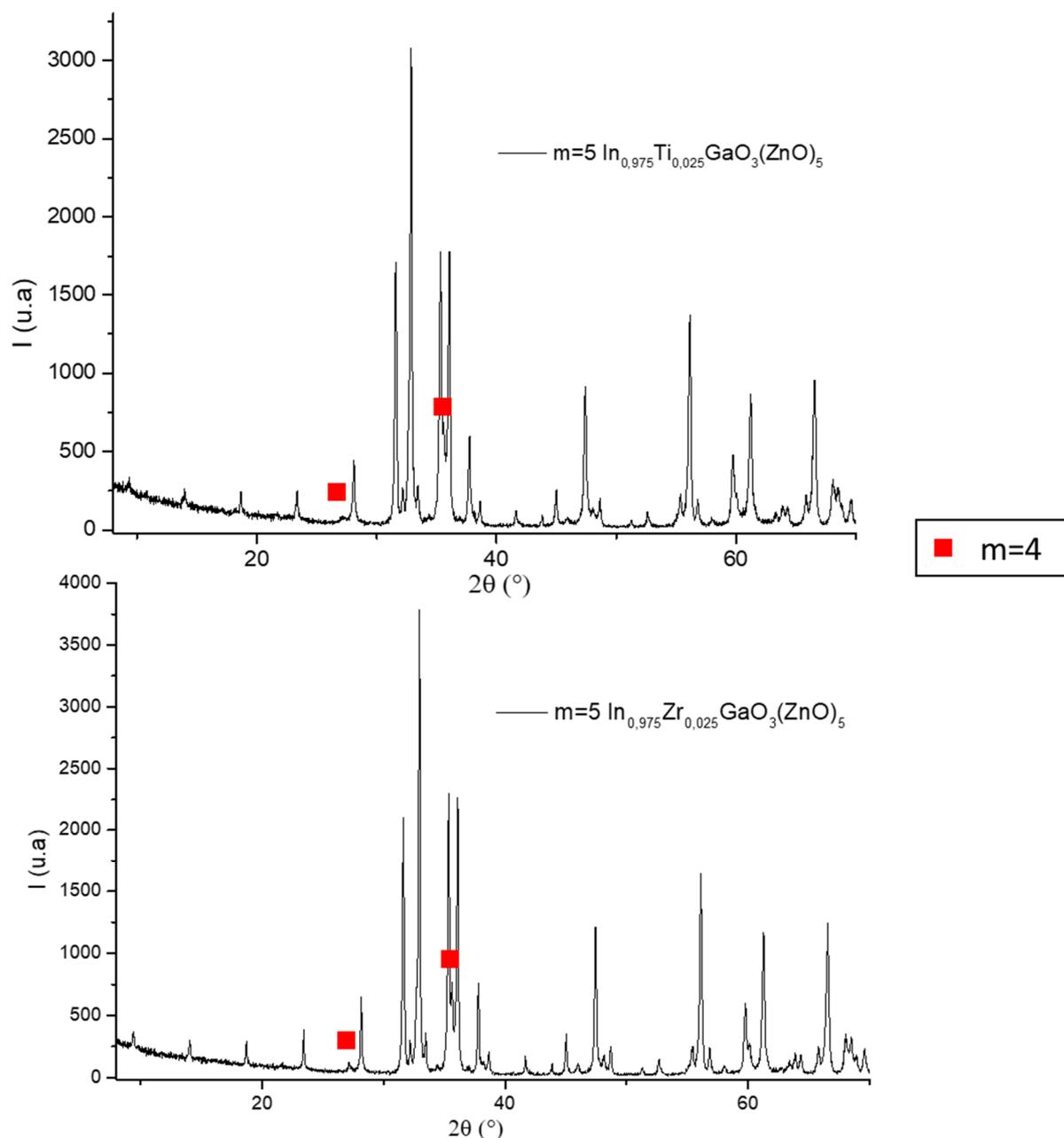


Figure 105 : diffractogrammes des composés m=5 dopés à 2,5% au zirconium et au titane comportants la phase m=4 comme phase secondaire

Des composés m=3 dopés au titane et à l'hafnium à 5 % atomique ont donc été synthétisés et leurs analyses en diffraction de rayons X renforcent l'idée d'une cosubstitution. Dans ces deux

diffractogrammes (fig. 106), des pics attribuables à la phase $m=2$ sont toujours présents. L'apparition d'une phase $m=2$ lors de la synthèse d'une composition $m=3$ est moins fréquente que le cas de $m=4$ dans $m=5$. Ces phases secondaires sont donc probablement liées au dopage. Enfin, un pic supplémentaire à 28° est relevé sur le diffractogramme du composé $m=3$ dopé au hafnium et peut être attribué à de l'oxyde d'hafnium indiquant une substitution incomplète. L'observation de ce pic peut être également liée à un phénomène de cosubstitution qui nécessite seulement la moitié de l'hafnium pesé. L'autre moitié serait visible sous forme d'oxyde d'hafnium sur le diffractogramme.

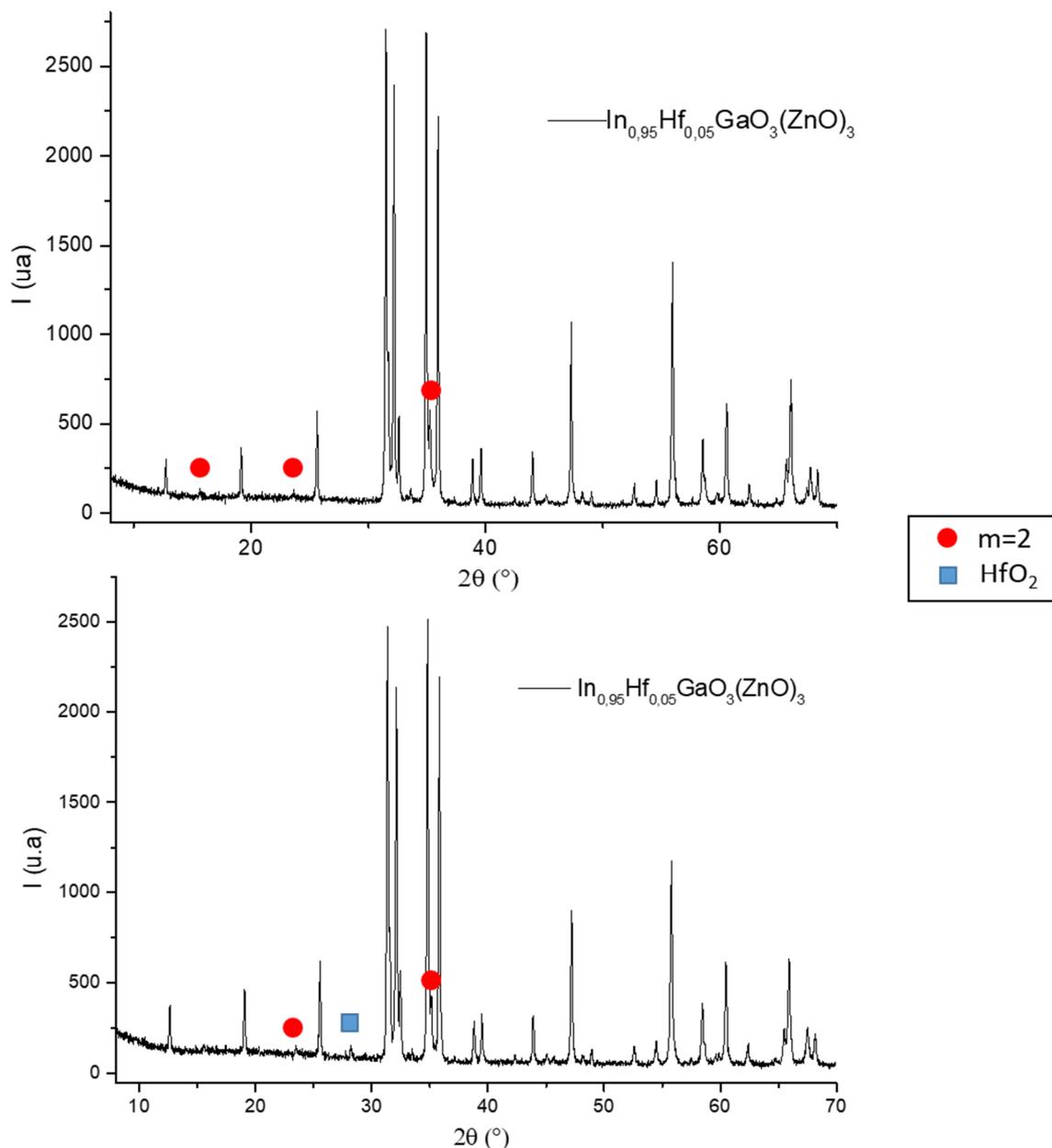


Figure 106 : diffractogrammes des échantillons $m=3$ dopés à 5% à l'hafnium et au titane comportants la phase $m=2$ comme phase secondaire

Les rayons ioniques du titane du zirconium et de l'hafnium sont de 60,5 pm, 72 pm et 71 pm respectivement en configuration octaédrique. La même démarche que pour les dopants précédents est adoptée ici pour vérifier la substitution de ces éléments. Les affinements par la méthode Le Bail montrent une diminution légère des paramètres de mailles a et b pour le dopage à l'hafnium à 5%, et plus importante encore pour le dopage au titane à 5% (tableau 1). Ces observations sont cohérentes avec une substitution de l'indium par l'hafnium ou le titane, le rayon de l'indium étant plus élevé (79 pm). En outre, le rayon du titane est le plus faible des rayons étudiés et il induit donc une diminution des paramètres de mailles plus importante.

Il est important de noter que les diffractogrammes utilisés pour faire les affinements des composés dopés à 2,5% atomique au titane et au zirconium ont été effectués sur des échantillons sous forme de pastille. De ce fait, la marge d'erreur portant sur les paramètres de maille affinés est grande. Les comparaisons des paramètres de mailles obtenus par affinement dans ces échantillons ne sont pas prises en compte. Ces échantillons font partie des premiers tests de dopage, et ici encore, aucune amélioration suffisante de la conductivité électronique n'a été identifiée. Des caractérisations chimiques supplémentaires n'ont ainsi pas été effectuées.

V-3) DOPAGE PAR SUBSTITUTION SUR LE SITE DU ZINC PAR UN ELEMENT M^{3+}

Dans la littérature, l'oxyde de zinc est fréquemment dopé par de l'aluminium pour améliorer ses propriétés électroniques^[62,64]. Un dopage similaire a été réalisé avec 2,5% d'aluminium sur le site du zinc dans le composé $\text{InGa}(\text{Zn}_{0,975}\text{Al}_{0,025}\text{O})_5$. La conservation des mêmes valeurs de pourcentage en dopants sur le site du zinc devrait mener, si la substitution est complète, à des concentrations de porteurs de l'ordre de $10^{21} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-3}$. Ces conditions ne sont pas idéales pour obtenir un bon coefficient Seebeck mais elles permettent néanmoins de vérifier l'effet du dopage sur la résistivité. Le diffractogramme de ce composé (fig. 107) révèle un rapport de stœchiométrie In,Ga/Zn plus grand, par des quantités de phases secondaires $m=4$ très élevées.

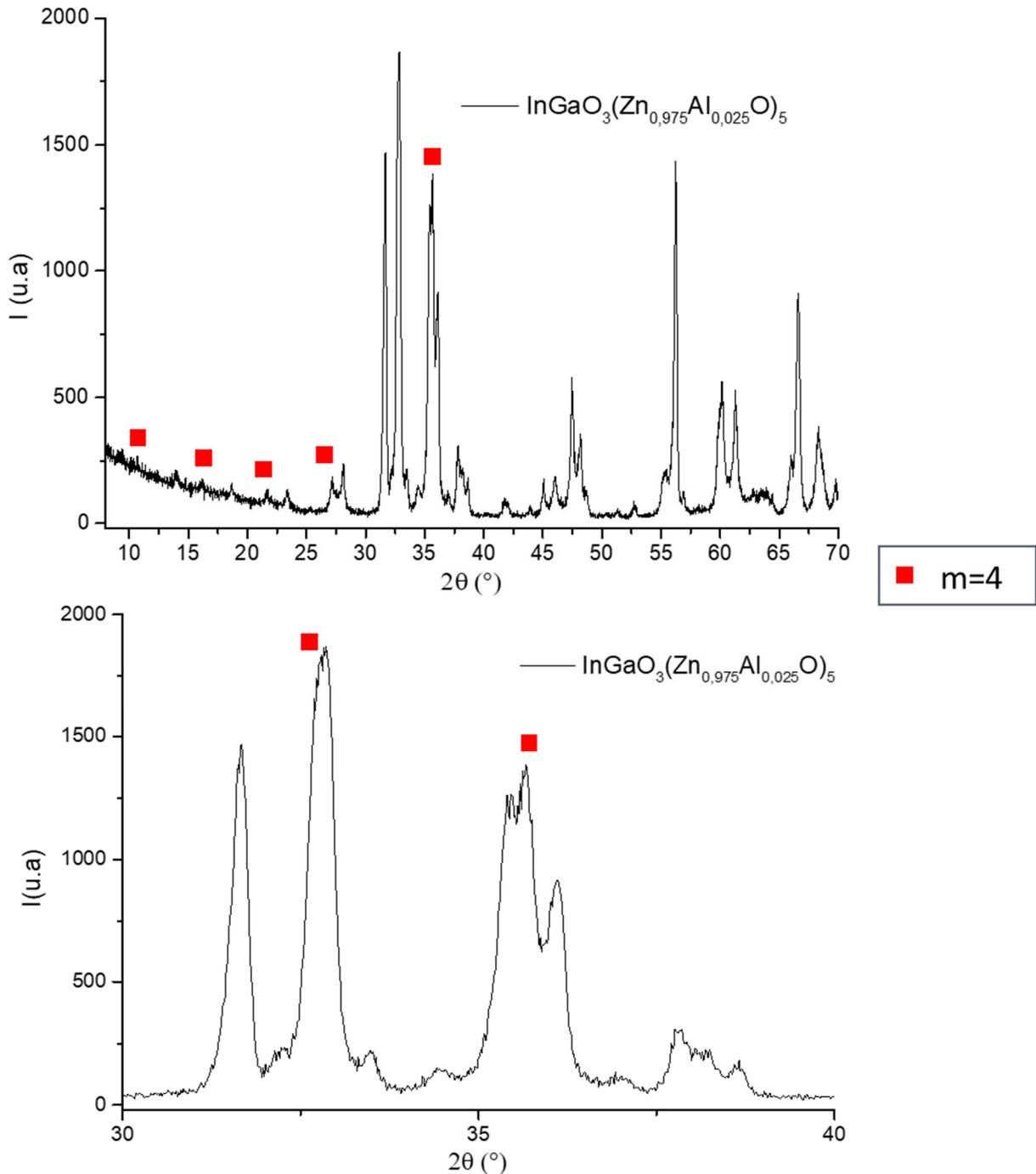


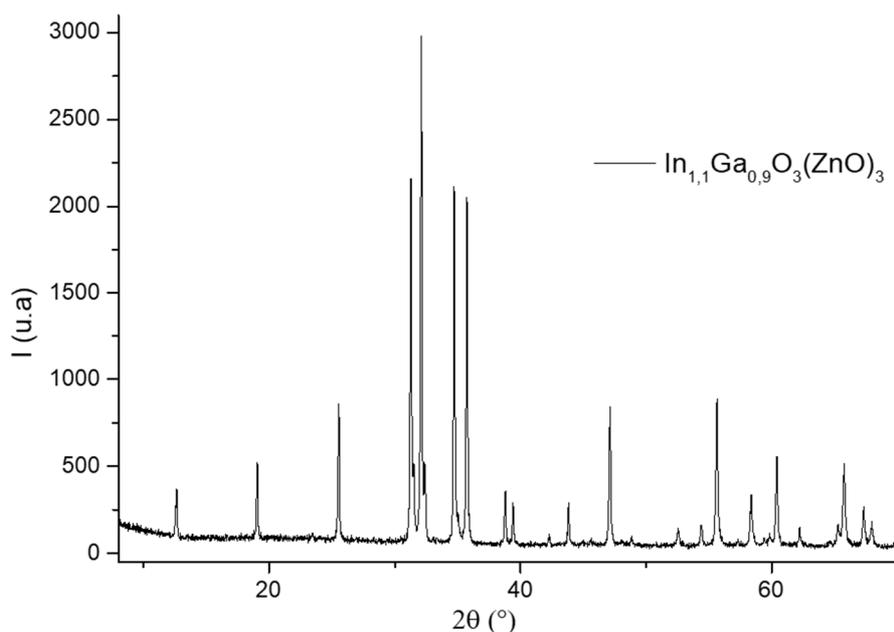
Figure 107 : diffractogramme sur pastille de l'échantillon $m=5$ dopé à 2,5% d'aluminium sur le site du zinc

La substitution du zinc par l'aluminium aurait permis la synthèse du composé $m=5$ seul. Des quantités de phase secondaire aussi grandes signifient donc que cette substitution n'a pas, ou très peu, eue lieu. Ces déductions sont en accord avec les mesures de résistivité de la surface au voltmètre, ne permettant pas de relever une amélioration significative de la résistivité. Cependant, si l'aluminium n'a pas permis de substituer le zinc, une phase supplémentaire à base d'aluminium doit être présente et attribuée sur le diffractogramme. Ce n'est pas le cas

ici, mais de nombreux pics sont présents, et les pics d'une phase à base d'aluminium ont de grandes chances d'être confondus dans les pics des phases $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. De plus, il existe des composés $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ dont les pics sont présents à des gammes angulaires similaires. Si on considère l'aluminium comme occupant la place du gallium dans les composés, on augmente de nouveau le rapport In,Ga/Zn et cela peut également expliquer l'apparition importante de phase $m=4$. Vérifier ces hypothèses à partir d'un diffractogramme sur pastille avec un temps de comptage aussi faible est cependant difficile. Des diffractogrammes sur poudre avec des temps de comptage longs couplés avec un affinement par la méthode de Rietveld pourraient être efficaces pour identifier les phases en présence. Ici encore, le dopage n'étant pas efficace pour ces matériaux, l'analyse n'a pas été développée.

V-4) DOPAGE PAR SUBSTITUTION DU GALLIUM PAR L'INDIUM

Un dernier type de substitution a été testé et concerne la composition $\text{In}_{1,1}\text{Ga}_{0,9}(\text{ZnO})_3$. Dans le cas de ce dopage, l'indium remplace le gallium dans les couches $(\text{GaZn}_m)\text{O}_{m+1}$. Bien que le dopage soit iso-électronique, des effets positifs sur la conductivité électronique ont été rapportés dans des travaux correspondant à des substitutions de ce type^[149]. Sur le diffractogramme de la figure 108 le composé $m=3$ est quasiment monophasé et seule des traces du composé $m=2$ sont observées. La faible quantité de phase secondaire indique que la substitution a probablement été effectuée.



L'affinement de Le Bail réalisé sur ce diffractogramme permet d'obtenir une valeur de a de 3,296 Å pour la composition $\text{In}_{1,1}\text{Ga}_{0,9}(\text{ZnO})_3$ contre 3,290 Å pour un composé $m=3$ non dopé. Une augmentation des paramètres de mailles est observée (tableau 9). Ces résultats sont cohérents avec la substitution du gallium, au rayon beaucoup plus faible (62 pm) que celui de l'indium (79 pm), induisant une augmentation des paramètres de maille. Concernant les propriétés électroniques de cette composition, une amélioration significative des propriétés électroniques n'a pas été détectée en mesurant la surface de la pastille au voltmètre. Cependant, à la coupe de la pastille, nous avons pu remarquer une zone bleutée étendue sur tout le cœur de la pastille (fig. 109).



Figure 109 : Pastille de composé $\text{In}_{1,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3(\text{ZnO})_3$

En mesurant au voltmètre dans cette zone, des valeurs de résistances faibles sont obtenues. Pour le moment, nous ne connaissons toujours pas l'origine de ce phénomène. Deux hypothèses peuvent cependant être émises :

- L'amélioration des propriétés est liée à une substitution du gallium par l'indium et le dopage est donc efficace. Cependant, la différence de propriétés et de couleurs à la surface et au cœur de la pastille nous permet d'affirmer que ce dopage est instable sous une atmosphère oxygénée. Il est possible qu'à haute température, sous une pression partielle d'oxygène importante, des défauts se forment, comme par exemple des lacunes d'indium et compensent l'effet du dopage.
- La couleur interne à la pastille est due à du carbone résiduel diffusé lors de la densification SPS. Sur cette pastille, le traitement a peut-être été insuffisant et le

carbone, conducteur, diffusé au cœur de la pastille, ne s'est pas volatilisé. Cela expliquerait également la différence de propriétés en surface et à cœur.

Des mesures supplémentaires sont nécessaires pour vérifier ces hypothèses et n'ont pas pu être mises en œuvre par manque de temps. Il serait notamment possible de refaire un échantillon et de le recuire avec un traitement thermique plus long pour vérifier l'impact de celui-ci sur les propriétés relevées. Mesurer une tranche de l'échantillon par XPS constitue également une solution. En effet, cette analyse permet l'identification des éléments présents à la surface de l'échantillon. En utilisant la méthode de l'abrasion ionique pour retirer la pellicule naturelle de carbone déposé sous atmosphère ambiante, il serait possible de détecter la présence de carbone dans cet échantillon. De ce fait, concluant sur l'hypothèse la plus probable.

Néanmoins, ces propriétés ne semblent pas stables à l'air et à haute température, et ne correspondent donc pas aux conditions d'utilisation de ces oxydes en thermoélectricité. Des travaux supplémentaires sur le dopage de ces composés sont nécessaires pour trouver une méthode de dopage stable dans ces conditions.

V-5) DOPAGE PAR LACUNES D'OXYGENE

À de nombreuses reprises durant ces travaux, et plus particulièrement dans le chapitre 1, nous avons évoqué l'effet des lacunes d'oxygènes dans les composés oxydes. Les traitements sous atmosphère inerte, notamment, induisent la création de ces lacunes d'oxygène et augmentent la concentration en porteurs de charges. Cette observation a été particulièrement étudiée dans l'oxyde de zinc par les travaux de Berardan *et al.*^[65] et Guilmeau *et al.*^[63] précédemment cités, et remettent en cause les meilleures valeurs de ZT trouvées, à ce jour, sur l'oxyde de zinc dopé.

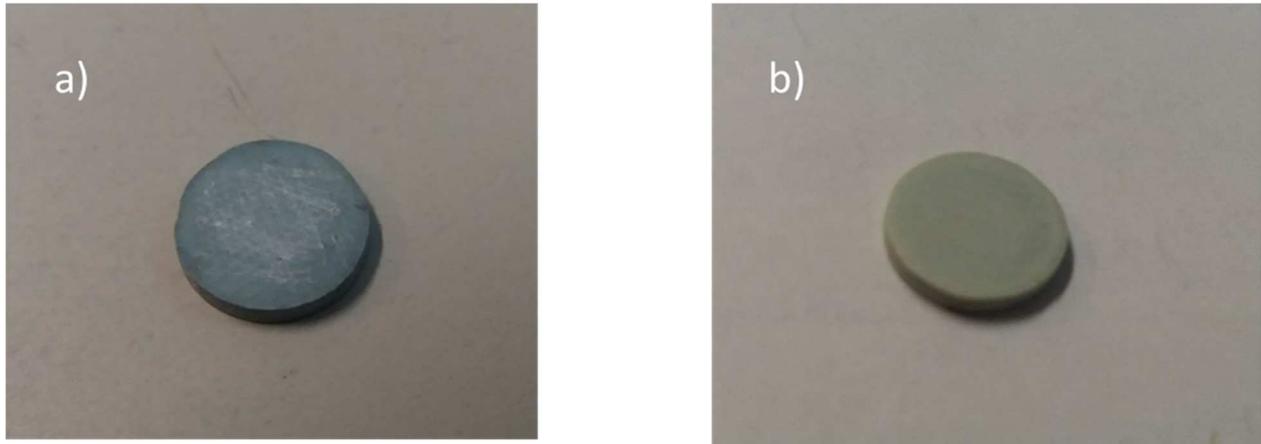


Figure 110 : a) Pastille après mesure LFA sous vide, b) Même pastille après traitement de 12h à 1100°C sous flux d'air

L'amélioration de la conductivité électronique par création de lacunes d'oxygène est un effet également présent dans les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Tous les traitements sous atmosphère inerte induisent la création de ces lacunes, et les mesures de conductivité thermique par LFA ne sont pas une exception. Sur la figure 110, une pastille de composition $m=3$ est photographiée après LFA puis après un recuit sous air de 12 h à 1100 °C. La couleur bleutée de la pastille présentée ici atteste de la création de lacunes d'oxygène. En effet, du fait de l'effet Burstein-Moss, l'augmentation de la concentration de porteurs de charges entraîne une augmentation de la valeur du gap optique. Un décalage de la longueur d'onde d'absorption du matériau vers des longueurs d'ondes plus faibles est donc induit. Cela se traduit par une modification de la couleur de l'échantillon vers des couleurs plus bleutées. De plus, après un recuit sous air, la couleur a disparu et laisse place à la couleur d'un échantillon $m=3$ dans les conditions de synthèses (blanc, jaunâtre). L'application d'une atmosphère oxygénée à haute température a donc permis de rétablir la stœchiométrie en oxygène. Pour étudier ce phénomène du point de vue des propriétés électroniques, des mesures de conductivité électronique ont été effectués sur un barreau d'un même échantillon $m=3$ après un recuit sous flux argon et un recuit sous flux d'oxygène.

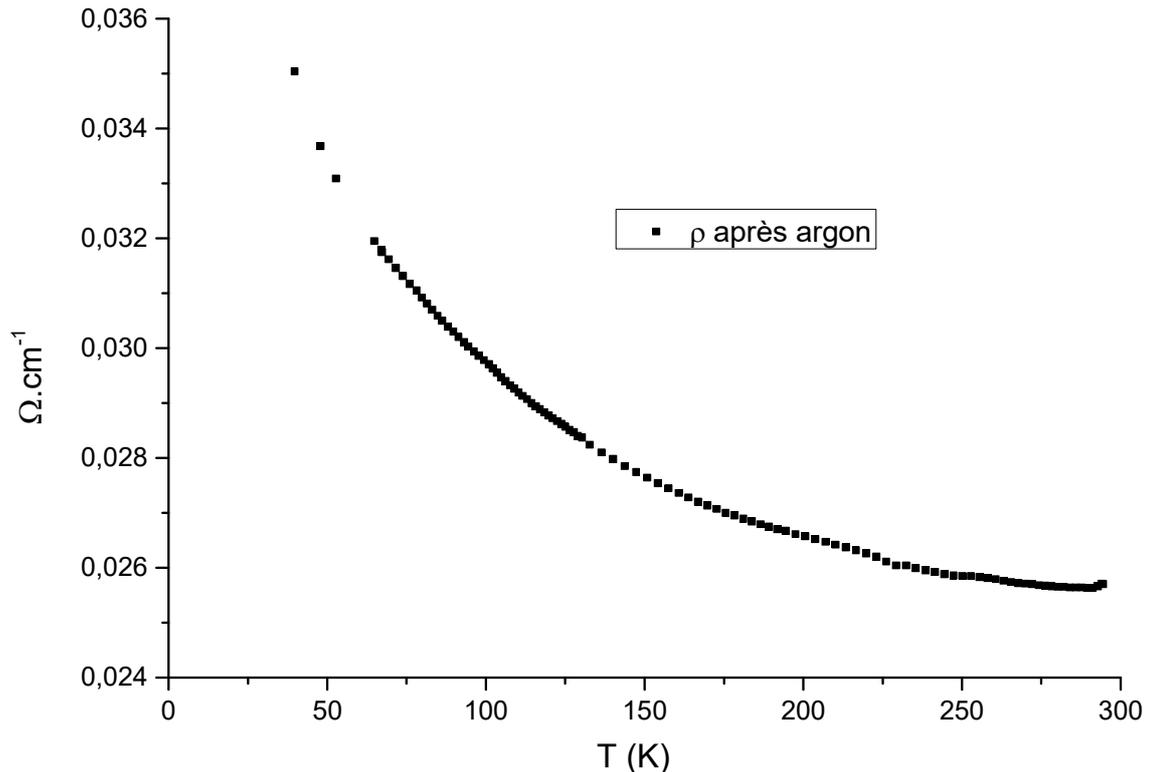


Figure 111 : courbe de résistivité de l'échantillon $m=3$ après traitement thermique de 2h à 1000°C sous argon

Les mesures de l'échantillon sous flux d'argon révèlent une résistivité électrique modérée de l'ordre de $0.03 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ sur la gamme de température étudiée de 40 K à 300 K (fig. 111). Une valeur de résistivité aussi faible est inhabituelle pour nos échantillons. Les lacunes d'oxygènes induisent donc un dopage important dans les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Dans ces conditions, le coefficient Seebeck a également pu être mesuré et est présenté en figure 112. Des valeurs de coefficient Seebeck importantes atteignant $-105 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300K sont relevées et justifient l'intérêt de doper ce matériau pour étudier ses propriétés thermoélectriques.

Un traitement de 12 h à 1100°C sous flux d'oxygène est appliqué au même échantillon et les contacts sont préparés pour une nouvelle mesure de la conductivité électronique. Cette fois-ci, la conductivité électronique était trop élevée pour être correctement mesurée par l'appareillage décrit dans le chapitre 2. Une autre méthode nous a permis de mesurer la résistivité à température ambiante et a permis de relever une résistivité approximative de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette résistivité est très élevée et est en accord avec la nature de semi-conducteur à grand gap de notre composé. Les effets de dopage relevés précédemment sont donc réversibles par l'application d'un traitement sous atmosphère oxygénée. L'évolution de la conductivité électronique en fonction des traitements thermiques appliqués est donc

cohérente avec un rétablissement de la stœchiométrie en oxygène et avec le changement de couleur observé.

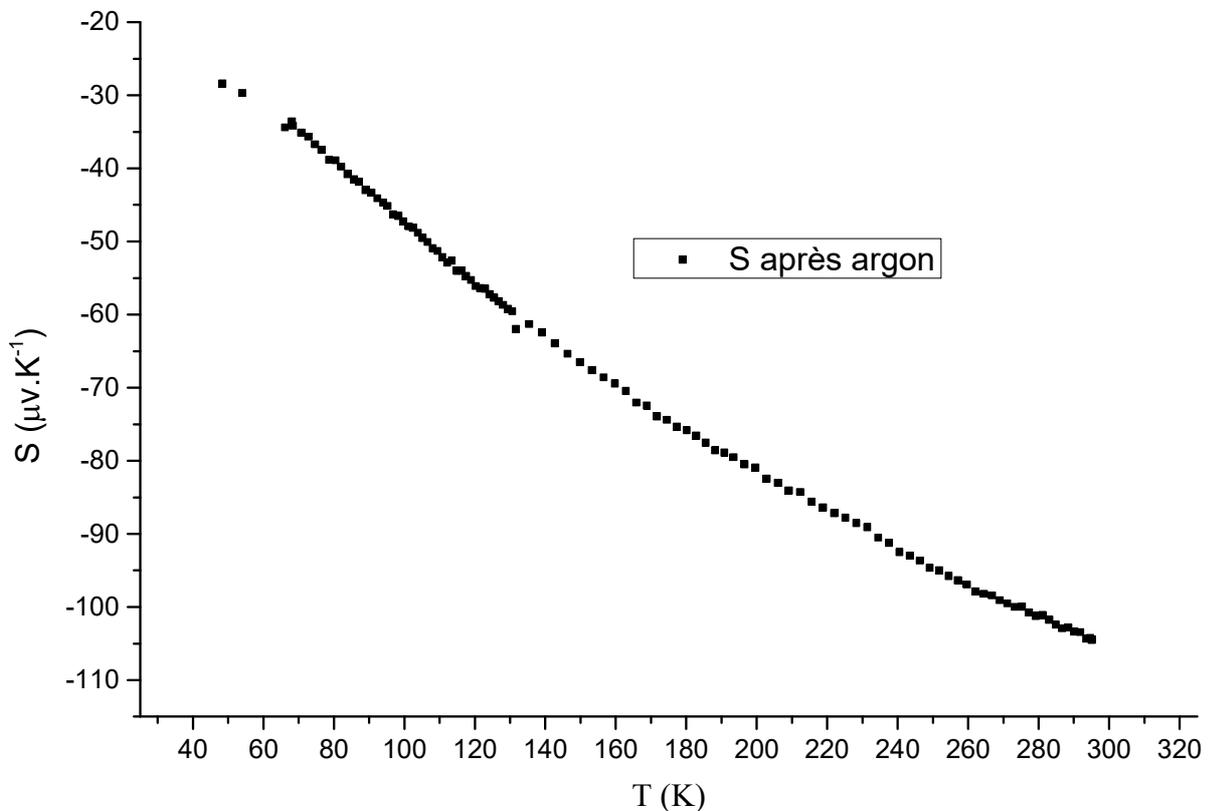


Figure 112 : Mesure du coefficient Seebeck après traitement sous argon de l'échantillon $m=3$

Un dopage important est donc possible par création de lacunes d'oxygène. Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment plusieurs fois, ce dopage n'est pas adapté pour l'utilisation de ces oxydes en thermoélectricité. L'intérêt de ces oxydes est leur stabilité à l'oxydation à haute température. Or, comme nous l'avons mesuré, un dopage par des lacunes d'oxygène se détériore très rapidement dans ces mêmes conditions. Une source de porteurs de charges fiable et résistante aux conditions d'utilisation des oxydes est donc toujours nécessaire.

V-6) CONCLUSION PARTIELLE

Dans cette partie, plusieurs essais de dopages ont été effectués et les résultats obtenus pour le moment ne sont pas suffisants pour permettre des applications en thermoélectricité. Les dopages par substitution sur le site de l'indium ne permettent pas d'atteindre des valeurs de conductivités électroniques élevées et un mécanisme de cosubstitution isoélectronique en est

probablement la cause. Le dopage sur le site du zinc avec de l'aluminium a entraîné l'apparition de nombreuses phases secondaires dans le matériau. Dans ce cas également la conductivité électronique relevée n'était pas satisfaisante. Enfin, une augmentation de la conductivité électronique est mesurée dans le cœur de la pastille du composé $\text{In}_{1,1}\text{Ga}_{0,9}(\text{ZnO})_3$. La cause de cette diminution est encore inconnue et des tests en XPS seraient nécessaires pour la déterminer. Cependant, ces propriétés ne sont pas stables dans un environnement comprenant atmosphère oxydante et températures élevées et ne convient donc pas au domaine d'application de ces oxydes. La même remarque peut être faite pour la création de lacunes d'oxygènes qui est un processus efficace pour doper ces matériaux, mais qui se dégrade fortement dans ces conditions. Pour espérer obtenir des propriétés intéressantes avec ces matériaux, la recherche sur de nouvelles compositions de dopants doit donc être effectuée. L'insertion de dopants sur le site du gallium, notamment, n'a pas été étudiée au cours de ces travaux et pourrait permettre de trouver des nouvelles compositions aux propriétés satisfaisantes.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Afin d'obtenir une gamme de composition dans la famille de composés homologues $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$, deux types de synthèse ont été développés au cours de ces travaux de thèse : la synthèse par voie sol-gel de type Pechini et la synthèse plus classique par voie solide. Une gamme de valeur de m s'étendant de 1 à 9 a été étudiée et les deux types de synthèse permettent l'obtention des composés monophasés pour des valeurs de m basses à modérées ($m=1$ à 7). De plus, l'analyse par HRTEM des poudres d'échantillons élaborés par synthèse sol-gel a permis d'identifier la formation de composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ à la suite d'une calcination du gel à température modérée (775 °C 10 h). L'identification des composés présents ne révèlent pas de composés monophasés, mais ces observations constituent un des premiers exemples de formation de phases $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ avec une température aussi faible. Concernant les phases à haute valeur de m , en synthèse phase solide, le composé $m=8$ a été analysé comme un mélange de phases regroupant les compositions $m=7$ et $m=9$. Les analyses par EDS à l'origine de cette conclusion, qui n'ont pas mis en évidence de contraste pour les autres compositions à haute valeur de m ($m=6,7,9$), questionnent donc la stabilité de la phase $m=8$. Cependant, cette hypothèse est réfutée par l'analyse en HRTEM des composés $m=8$ et $m=9$ élaborés par synthèse sol-gel. En effet, une grande diversité de compositions est présente dans les échantillons $m=8$ et $m=9$ et la composition $m=8$ est observée dans les deux échantillons. Ainsi, l'obtention des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ monophasés pour les plus hautes valeurs de m semble difficile.

L'utilisation de l'aide à la densification par Spark Plasma Sintering a permis l'obtention de composés denses avec un pallier de température maximum de 1150 °C. Cette température est inférieure à la limite de volatilisation de l'oxyde de zinc (≈ 1200 °C), et permet donc d'éviter les précautions utilisées dans la littérature pour protéger les échantillons (tubes de platine scellés, lit de poudre sacrificielle). L'élaboration de ces composés est rendue moins coûteuse et donc plus intéressante d'un point de vue industriel. Pour la première fois, de nouvelles possibilités sont ouvertes pour l'obtention de larges gammes de composition dans cette famille de matériaux.

Les avantages liés à l'utilisation de nanoparticules ont été décrits et permettent notamment de réduire la température de densification par Spark Plasma Sintering de plus de 150 °C. Deux avantages pertinents ont été mis en évidence. Le premier concerne la durée moindre des traitements thermiques de retrait du carbone post SPS. Par l'utilisation d'une température plus faible, les traitements thermiques sont raccourcis à 72h à 1100 °C pour les échantillons sol-gel contre 168 h pour les échantillons phase solide. Le second provient de la texturation des échantillons au cours de la densification par SPS des échantillons sol-gel. Les images en Electron Back Scattering Diffraction et les calculs des facteurs Lotgering ont permis d'observer et de quantifier ce phénomène. Un gain de temps conséquent, accompagné d'une texturation directe des échantillons en une seule étape ont été apportés pour la méthode de synthèse sol-gel.

Une fois la synthèse optimisée, l'objectif a été d'évaluer les possibilités de la famille de matériaux $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ pour la thermoélectricité et des mesures de propriétés thermoélectriques ont donc été effectuées.

Concernant les propriétés thermiques, nous avons observé une forte dégradation de nos échantillons lors des mesures de conductivité thermique par Laser Flash Analysis avec un coating graphite. Une nouvelle méthode de mesure, plus adaptée à nos échantillons, a donc été mise au point. Les mesures sur les échantillons élaborés par phase solide ont permis de relever des valeurs 50% plus faibles que dans les compositions $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$. L'effet induit par les structures complexes des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ est donc bien visible. Les valeurs sont comprises entre 2,1 et 1,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1273 K et le composé associé aux plus basses valeurs est $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$. Le même procédé de mesure a été appliqué aux composés texturés par voie sol-gel perpendiculairement à la direction de pressage. Les écarts de conductivité thermique visibles en phase solide entre les compositions sont ici fortement réduits par l'effet de la texturation. Le composé possédant les valeurs les plus basses est cependant toujours $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ avec 1,56 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 600 K. Des synthèses pour une mesure finale dans le plan de pressage de cette composition optimale ont également été effectuées. La quantité de poudre importante nécessaire pour cet échantillon est, malheureusement, trop élevée pour le matériel utilisé habituellement. L'échantillon a donc été perdu lors de la densification.

Pour les propriétés électroniques, plusieurs types de dopages ont été envisagés et réalisés. Il a été montré, par un changement dans les valeurs de paramètres de maille, que plusieurs

dopants permettent de substituer le site de l'indium. Malheureusement, aucun des dopages sur le site de l'indium ou sur le site du zinc n'a permis d'augmenter significativement la conductivité électronique. Plusieurs hypothèses ont pu être avancées pour comprendre ce phénomène. Une substitution totale et iso-électronique de l'indium par Zn^{2+} et Sn^{4+} formant un nouveau composé, est rapporté dans la littérature. Cette substitution ferait perdre l'intérêt du dopage d'un élément +IV sur le site de In^{3+} . L'autre hypothèse concerne des phénomènes de création d'importantes quantités de lacunes d'indium dans la composition $InGaZnO_4$ qui pourraient contrebalancer les effets des différents dopants insérés.

Une faible conductivité électrique est cependant mesurée avec un voltmètre au cœur de la pastille de composition $In_{1,1}Ga_{0,9}(ZnO)_3$. L'augmentation des paramètres de mailles semble indiquer une substitution réussie du gallium par de l'indium. Cependant, l'origine exacte de l'augmentation de conductivité électronique nous est toujours inconnue. La création de lacunes d'oxygène induites par des traitements sous atmosphère inerte a également permis une augmentation importante de la conductivité électronique. Néanmoins, ces propriétés se dégradent par un traitement thermique sous atmosphère oxydante à haute température qui sont les conditions d'utilisation de ces oxydes en thermoélectricité. Le dopage n'est donc pas utilisable.

Les faibles valeurs de conductivité électronique n'ont pas permis de mesurer le coefficient Seebeck avec les appareils à notre disposition sur la plupart des compositions. Une mesure a été réalisée sur une composition $m=3$ dopée par des lacunes d'oxygènes, et des valeurs de coefficient Seebeck de l'ordre de $-105 \mu V$ à 300 K sont relevées. L'obtention de coefficients Seebeck élevés est donc possible avec des composés dopés ce qui rend des travaux supplémentaires sur le dopage de ces composés nécessaires.

Plusieurs perspectives sont envisageables pour compléter ces travaux. Des mesures en microscopie en transmission à haute résolution, sur toutes les compositions étudiées, et pour les deux types de synthèse, permettraient d'observer de manière plus précise la nature des phases présentes dans les composés à hautes valeurs de m . Des mesures supplémentaires de conductivité thermique dans le plan de pressage SPS des échantillons élaborés par synthèse sol-gel seraient nécessaires. Un portrait plus global des propriétés thermiques des composés $InGaO_3(ZnO)_m$ texturés serait ainsi tracé. L'augmentation des durées de paliers lors de la

densification par Spark Plasma Sintering, accompagnée de nouvelles mesures en EBSD, permettrait également d'étudier en détail la texturation induite dans les échantillons sol-gel.

Enfin, des travaux supplémentaires et conséquents seront à réaliser sur l'amélioration de la conductivité électronique de ces matériaux sous atmosphère oxydante et à haute température. Cela pourrait passer par l'insertion de nouveaux dopants sur le site de l'indium ou sur un autre site comme celui du gallium. Une fois le dopage adéquat trouvé, la concentration de porteurs de charges pourra être optimisée, et le coefficient Seebeck sera enfin mesuré. Les résultats obtenus permettront de conclure sur les possibilités d'utilisation de la famille de composés homologues $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ en thermoélectricité.

REFERENCES

- [1]. Seebeck, T. J. Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. *Ann. Phys.* **82**, 133–160 (1826).
- [2]. Peltier, Jean-Charles. Nouvelles expériences sur la calorité des courants électrique. *Ann. Chim. Phys*, 1834, vol. 56, no 371, p. 371-386.
- [3]. Thomson, William. I. Account of researches in thermo-electricity. *Proceedings of the Royal Society of London*, no 7, p. 49-58 (1856).
- [4]. Champier, D. Thermoelectric generators: A review of applications. *Energy Convers. Manag.* **140**, 167–181 (2017).
- [5]. Riffat, S. & Ma, X. Thermoelectrics: a review of present and potential applications. *Appl. Therm. Eng.* **23**, 913–935 (2003).
- [6]. D. Pollock, in *Thermoelectrics Handbook*, edited by D. M. Rowe (CRC, Boca Raton, 2006)
- [7]. A. T. Burkov, in *Thermoelectrics Handbook*, edited by D. M. Rowe (CRC, Boca Raton, 2006)
- [8]. Roberts, R. B. The absolute scale of thermoelectricity. *Philos. Mag.* **36**, 91–107 (1977).
- [9]. H. J. Goldsmid, in *Thermoelectrics Handbook*, edited by D. M. Rowe (CRC, Boca Raton, 2006)
- [10]. Ziman, John M. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press. Chap X : Mobility in Semi-conductors, p 423 (2001).
- [11]. S. Paschen, in *Thermoelectrics Handbook*, edited by D. M. Rowe (CRC, Boca Raton, 2006)
- [12]. Ziman, John M. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press, 2001. Chap IX: Electronic conduction in metals, p334-418 (2001).
- [13]. Ziman, John M. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press, 2001. Chap VIII : Lattice conduction, p288 (2001).
- [14]. Ziman, John M. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press. Chap I: Phonons, p 36-37 (2001).

- [15]. Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. in *Materials for Sustainable Energy* 101–110 (Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010).
- [16]. Elseikh, Mohamed Hamid, Shnawah, Dhafer Abdulameer, Sabri, Mohd Faizul Mohd, *et al.* A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance. *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 30, p. 337-355 (2014).
- [17]. Rosi, F. D. Thermoelectricity and thermoelectric power generation. *Solid. State. Electron.* 11, 833–868 (1968).
- [18]. Rosi, F. D., Hockings, E. F., et Lindenblad, N. E. Semiconducting materials for thermoelectric power generation. *RCA (Radio Corporation of America) Review (US)*, vol. 22 (1961).
- [19]. Vining, C. B., Laskow, W., Hanson, J. O., Van der Beck, R. R. & Gorsuch, P. D. Thermoelectric properties of pressure-sintered $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ thermoelectric alloys. *J. Appl. Phys.* **69**, 4333–4340 (1991).
- [20]. Hicks, L. D. & Dresselhaus, M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B* **47**, 12727–12731 (1993).
- [21]. Ashcroft, Neil William et Mermin, N. David. *Physique des solides*. EDP sciences, 2012.
- [22]. Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. & O’Quinn, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* **413**, 597–602 (2001).
- [23]. Harman, T. C., Taylor, P. J., Walsh, M. P., *et al.* Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, vol. 297, no 5590, p. 2229-2232 (2002).
- [24]. Poudel, B. *et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science (80-.).* **320**, 634–638 (2008).
- [25]. Cao, Y. Q., Zhao, X. B., Zhu, T. J., Zhang, X. B. & Tu, J. P. Synthesis and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ bulk nanocomposites with laminated nanostructure. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 143106 (2008).
- [26]. Slack, G. A., in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. By M. Rowe CRC Press, Boca Raton, FL, p. 407 (1995).
- [27]. Sales, B. C., Mandrus, D. & Williams, R. K. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials. *Science (80-.).* **272**, 1325–1328 (1996).

- [28]. Anno, H., Matsubara, K., Notohara, Y., Sakakibara, T. & Tashiro, H. Effects of doping on the transport properties of CoSb₃. *J. Appl. Phys.* **86**, 3780–3786 (1999).
- [29]. Shi, X. *et al.* Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7837–7846 (2011).
- [30]. Shi, X. *et al.* Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in n-type Ba_xY_{by}Co₄Sb₁₂ double-filled skutterudites. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 182101 (2008).
- [31]. Tang, X., Zhang, Q., Chen, L., Goto, T. & Hirai, T. Synthesis and thermoelectric properties of p-type- and n-type-filled skutterudite R_yM_xCo_{4-x}Sb₁₂ (R:Ce,Ba,Y;M:Fe,Ni). *J. Appl. Phys.* **97**, 093712 (2005).
- [32]. Saber, H. H., El-Genk, M. S. & Caillat, T. Tests results of skutterudite based thermoelectric unicouples. *Energy Convers. Manag.* **48**, 555–567 (2007).
- [33]. Iversen, B. B. *et al.* Why are Clathrates Good Candidates for Thermoelectric Materials? *J. Solid State Chem.* **149**, 455–458 (2000).
- [34]. Christensen, M., Juranyi, F. & Iversen, B. B. The rattler effect in thermoelectric clathrates studied by inelastic neutron scattering. *Phys. B Condens. Matter* **385–386**, 505–507 (2006).
- [35]. Deng, S., Saiga, Y., Suekuni, K. & Takabatake, T. Enhancement of thermoelectric efficiency in type-VIII clathrate Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ by Al substitution for Ga. *J. Appl. Phys.* **108**, 073705 (2010).
- [36]. Saramat, A. *et al.* Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate Ba₈Ga₁₆Ge₃₀. *J. Appl. Phys.* **99**, 023708 (2006).
- [37]. Okamoto, N. L., Kishida, K., Tanaka, K. & Inui, H. Effect of In additions on the thermoelectric properties of the type-I clathrate compound Ba₈Ga₁₆Ge₃₀. *J. Appl. Phys.* **101**, 113525 (2007).
- [38]. Kleinke, H. New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides[†]. *Chem. Mater.* **22**, 604–611 (2010).
- [39]. Kim, J. H., Okamoto, N. L., Kishida, K., Tanaka, K. & Inui, H. High thermoelectric performance of type-III clathrate compounds of the Ba-Ge-Ga system. *Acta Mater.* **54**, 2057–2062 (2006).
- [40]. Liu, K.-F. & Xia, S.-Q. Recent progresses on thermoelectric Zintl phases: Structures, materials and optimization. *J. Solid State Chem.* **270**, 252–264 (2019).

- [41]. Shaver, P. J. & Blair, J. Thermal and Electronic Transport Properties of p-Type ZnSb. *Phys. Rev.* **141**, 649–663 (1966).
- [42]. Caillat, T., Fleurial, J.-P. & Borshchevsky, A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn₄Sb₃. *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1119–1125 (1997).
- [43]. Snyder, G. J., Christensen, M., Nishibori, E., Caillat, T. & Iversen, B. B. Disordered zinc in Zn₄Sb₃ with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties. *Nat. Mater.* **3**, 458–463 (2004).
- [44]. Graf, T., Felser, C. & Parkin, S. S. P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Prog. Solid State Chem.* **39**, 1–50 (2011).
- [45]. D.W Bruce D.O'hare and R.I Walton , *Functionnal Oxydes*, John Wiley and sons, (2010)
- [46]. Parravano, G. Thermoelectric Behavior of Nickel Oxide. *J. Chem. Phys.* **23**, 5–10 (1955).
- [47]. Weber, W. J., Griffin, C. W. & Bates, J. L. Effects of Cation Substitution on Electrical and Thermal Transport Properties of YCrO₃ and LaCrO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 265–270 (1987).
- [48]. Terasaki, I., Sasago, Y. & Uchinokura, K. Large thermoelectric power in NaCo₂O₄ single crystals. *Phys. Rev. B* **56**, R12685–R12687 (1997).
- [49]. Terasaki, I. Transport properties and electronic states of the thermoelectric oxide NaCo₂O₄. *Phys. B Condens. Matter* **328**, 63–67 (2003).
- [50]. D.W Bruce D.O'hare and R.I Walton , *Functionnal Oxydes*, John Wiley and sons, Chap. "Thermoelectric oxides" p211-212 (2010)
- [51]. Koshibae, W., Tsutsui, K. & Maekawa, S. Thermopower in cobalt oxides. *Phys. Rev. B* **62**, 6869–6872 (2000).
- [52]. Fujita, K., Mochida, T. & Nakamura, K. High-Temperature Thermoelectric Properties of Na_xCoO_{2-δ} Single Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4644–4647 (2001).
- [53]. Ohtaki, M., Nojiri Y., Maeda, E., Proceedings of the 19th International Conference on Thermoelectrics (ICT2000), Babrow, Wales, p. 190 (2000)
- [54]. Xu, G., Funahashi, R., Shikano, M., Matsubara, I. & Zhou, Y. Thermoelectric properties of the Bi- and Na-substituted Ca₃Co₄O₉ system. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3760–3762 (2002).

- [55]. Wang, Y., Sui, Y., Cheng, J., Wang, X. & Su, W. Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped and Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *J. Alloys Compd.* **477**, 817–821 (2009).
- [56]. Kobayashi, W., Hébert, S., Pelloquin, D., Pérez, O. & Maignan, A. Enhanced thermoelectric properties in a layered rhodium oxide with a trigonal symmetry. *Phys. Rev. B* **76**, 245102 (2007).
- [57]. Maignan, A. *et al.* Electronic structure and thermoelectric properties of $\text{CuRh}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$. *Phys. Rev. B* **80**, 115103 (2009).
- [58]. Kuriyama, H. *et al.* High-temperature thermoelectric properties of Delafossite oxide $\text{CuRh}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$. in *2006 25th International Conference on Thermoelectrics* 97–98 (IEEE, 2006).
- [59]. Androulakis, J., Migiakis, P. & Giapintzakis, J. $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$: An efficient room-temperature thermoelectric oxide. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1099–1101 (2004).
- [60]. Fergus, J. W. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 525–540 (2012).
- [61]. Lan, J. *et al.* High-Temperature Thermoelectric Behaviors of Fine-Grained Gd-Doped CaMnO_3 Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 2121–2124 (2010).
- [62]. Tsubota, T., Ohtaki, M., Eguchi, K. & Arai, H. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion. *J. Mater. Chem.* **7**, 85–90 (1997).
- [63]. Guilmeau, E., Maignan, A. & Martin, C. Thermoelectric Oxides: Effect of Doping in Delafossites and Zinc Oxide. *J. Electron. Mater.* **38**, 1104–1108 (2009).
- [64]. Ohtaki, M., Araki, K. & Yamamoto, K. High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics. *J. Electron. Mater.* **38**, 1234–1238 (2009).
- [65]. Bérardan, D., Byl, C. & Dragoe, N. Influence of the Preparation Conditions on the Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 2352–2358 (2010).
- [66]. Graham, M. R., Adkins, C. J., Behar, H. & Rosenbaum, R. Experimental study of the Ioffe-Regel criterion for amorphous indium oxide films. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 809–819 (1998).
- [67]. Bizo, L., Choynet, J., Retoux, R. & Raveau, B. The great potential of coupled substitutions in In_2O_3 for the generation of bixbyite-type transparent conducting oxides, $\text{In}_{2-2x}\text{M}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$. *Solid State Commun.* **136**, 163–168 (2005).

- [68]. Bérardan, D., Guilmeau, E., Maignan, A. & Raveau, B. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ge}$, a promising n-type thermoelectric oxide composite. *Solid State Commun.* **146**, 97–101 (2008).
- [69]. Liang, X., Baram, M. & Clarke, D. R. Thermal (Kapitza) resistance of interfaces in compositional dependent $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 223903 (2013).
- [70]. Liang, X. *Structure and Thermoelectric Properties of ZnO Based Materials*. Thèse de doctorat. 74-87 (2013).
- [71]. Pollack, G. L. Kapitza Resistance. *Rev. Mod. Phys.* **41**, 48–81 (1969).
- [72]. Labégorre, J.-B. *et al.* Phonon Scattering and Electron Doping by 2D Structural Defects in In/ZnO . *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 6415–6423 (2018).
- [73]. Guilmeau, E. *et al.* Inversion Boundaries and Phonon Scattering in Ga:ZnO Thermoelectric Compounds. *Inorg. Chem.* **56**, 480–487 (2017).
- [74]. Yoshinari, A., Ishida, K., Murai, K. & Moriga, T. Crystal and electronic band structures of homologous compounds $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ by Rietveld analysis and first-principle calculation. *Mater. Res. Bull.* **44**, 432–436 (2009).
- [75]. Yan, Y., Da Silva, J. L. F., Wei, S.-H. & Al-Jassim, M. Atomic structure of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ systems. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 261904 (2007).
- [76]. Da Silva, J. L. F., Yan, Y. & Wei, S.-H. Rules of Structure Formation for the Homologous $\text{In MO}_3(\text{ZnO})_n$ Compounds. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 255501 (2008).
- [77]. Wen, J., Zhang, X. & Gao, H. Effects of the slab thickness on the crystal and electronic structures of $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ revealed by first-principles calculations. *J. Solid State Chem.* (2015).
- [78]. Kimizuka, N., Isobe, M. & Nakamura, M. Syntheses and Single-Crystal Data of Homologous Compounds, $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=3, 4, \text{ and } 5$), $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$, and $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 7, 8, 9, \text{ and } 16$) in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnGa}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ System. *J. Solid State Chem.* **116**, 170–178 (1995).
- [79]. Moriga, T. *et al.* Phase Relationships and Physical Properties of Homologous Compounds in the Zinc Oxide-Indium Oxide System. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1310–1316 (2005).
- [80]. Liang, X. & Clarke, D. R. Relation between thermoelectric properties and phase equilibria in the $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ binary system. *Acta Mater.* (2014).

- [81]. Hopper, E. M. *et al.* Electronic and thermoelectric analysis of phases in the $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_k$ system. *J. Appl. Phys.* **109**, 013713 (2011).
- [82]. Liang, X. & Clarke, D. R. Single layer In-O atomic sheets as phonon and electron barriers in $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ natural superlattices: Implications for thermoelectricity. *J. Appl. Phys.* **124**, 025101 (2018).
- [83]. Košir, M. *et al.* Phase formation, microstructure development and thermoelectric properties of $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 2833–2842 (2017).
- [84]. Park, K. *et al.* Improved thermoelectric properties by adding Al for Zn in $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$. *Mater. Lett.* (2007).
- [85]. Kikkawa, S., Hosokawa, S. & Ogawa, H. Preparation of Transparent Conductive $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ Fine Powder by Gel-Combustion Reaction. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 308–311 (2005).
- [86]. Kaga, H., Asahi, R. & Tani, T. Thermoelectric Properties of Doped $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$.
- [87]. Kaga, H., Asahi, R. & Tani, T. Thermoelectric properties of highly textured Ca-doped $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ ceramics. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* (2004).
- [88]. Isobe, S., Tani, T., Masuda, Y., Seo, W. N. & Koumoto, K. Thermoelectric performance of yttrium-substituted $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ improved through ceramic texturing. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* (2002).
- [89]. Tani, T., Isobe, S., Seo, W.-S. & Koumoto, K. Thermoelectric properties of highly textured $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ ceramics. *J. Mater. Chem.* **11**, 2324–2328 (2001).
- [90]. Shingo Hirano *et al.*, T. Electrical and Thermal Transport Properties in Layer-Structured $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ ($m=5$ and 9) Ceramics Related content Thermoelectric Properties of Doped. *Jpn. J. Appl. Phys.*
- [91]. Peng, H. *et al.* Possible n -type carrier sources in $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_k$. *Chem. Mater.* **24**, 106–114 (2012).
- [92]. Mitchell Hopper, E., Peng, H., Hawks, S. A., Freeman, A. J. & Mason, T. O. Defect mechanisms in the $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_k$
- [93]. Masuda, Y., Ohta, M., Seo, W.-S., Pitschke, W. & Koumoto, K. Structure and Thermoelectric Transport Properties of Isoelectronically Substituted $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$. *J. Solid State Chem.* **150**, 221–227 (2000).

- [94]. Narendranath, S. B. *et al.* Investigations into variations in local cationic environment in layered oxide series $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1-4$). *Dalt. Trans.* **43**, 2120–2126 (2014).
- [95]. Keller, I., Assenmacher, W., Schnakenburg, G. & Mader, W. Synthesis and Crystal Structures of $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 2$ and 3).
- [96]. Keller, I. & Mader, W. The Crystal Structure of $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$: A Single Crystal X-ray and Electron Diffraction Study. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **636**, 1045–1049 (2010).
- [97]. Lee, W.-J., Choi, E.-A., Bang, J., Ryu, B. & Chang, K. J. Structural and electronic properties of crystalline $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 111901 (2008).
- [98]. Nakamura, M., Kimizuka, N. & Mohri, T. The phase relations in the In_2O_3 - Ga_2ZnO_4 - ZnO system at 1350°C . *J. Solid State Chem.* **93**, 298–315 (1991).
- [99]. Orita, M., Ohta, H., Hirano, M., Narushima, S. & Hosono, H. Amorphous transparent conductive oxide $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m \leq 4$): a $\text{Zn}4s$ conductor. *Philos. Mag. B* **81**, 501–515 (2001).
- [100]. Prozheeva, V., Hölldobler, R., von Wenckstern, H., Grundmann, M. & Tuomisto, F. Effects of alloy composition and Si-doping on vacancy defect formation in $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ thin films. *J. Appl. Phys.* **123**, 125705 (2018).
- [101]. Nakashima, M. *et al.* Origin of major donor states in In–Ga–Zn oxide. *J. Appl. Phys.* **116**, 213703 (2014).
- [102]. Li, J., Lu, L., Feng, Z., Kwok, H. S. & Wong, M. An oxidation-last annealing for enhancing the reliability of indium-gallium-zinc oxide thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 142102 (2017).
- [103]. Zhang, J. *et al.* C-Axis oriented crystalline IGZO thin-film transistors by magnetron sputtering. *J. Mater. Chem. C* **5**, 2388–2396 (2017).
- [104]. Seo, D. K. *et al.* Drastic improvement of oxide thermoelectric performance using thermal and plasma treatments of the InGaZnO thin films grown by sputtering. *Acta Mater.* **59**, 6743–6750 (2011).
- [105]. Adhikari, S., Gupta, R. & Garg, A. An investigation in $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ pellets as cause of variability in thin film transistor characteristics. *Bull. Mater. Sci. Indian Acad. Sci.* **34**, 447–454 (2011).

- [106]. Fukuda, N. *et al.* In–Ga–Zn oxide nanoparticles acting as an oxide semiconductor material synthesized via a coprecipitation-based method. *J. Mater. Chem. C* **2**, 2448 (2014).
- [107]. Wu, M.-C., Hsiao, K.-C. & Lu, H.-C. Synthesis of InGaZnO₄ nanoparticles using low temperature multistep co-precipitation method. *Mater. Chem. Phys.* **162**, 386–391 (2015).
- [108]. Liu, J.-A. *et al.* Preparation of high-density InGaZnO₄ target by the assistance of cold sintering. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **84**, 17–23 (2018).
- [109]. Wu, M.-W., Chang, S.-H., Chaung, W.-M. & Huang, H.-S. Preparation and sintering of indium–gallium–zinc oxide ceramics with different zinc oxide contents. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 3893–3902 (2015).
- [110]. Kim, J. H. *et al.* Hybrid solution processed InGaO₃(ZnO)_m thin films with periodic layered structures and thermoelectric properties.
- [111]. Nomura, K. *et al.* Growth mechanism for single-crystalline thin film of InGaO₃(ZnO)₅ by reactive solid-phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **95**, 5532–5539 (2004).
- [112]. Cho, S. W., Baek, S. K., Kim, D. E., Kim, Y. & Cho, H. K. Microstructure-dependent thermoelectric properties of polycrystalline InGaO₃(ZnO)₂ superlattice films. *J. Vac. Sci. Technol. A* **35**, 1–126 (2017).
- [113]. Guo, Y., Song, Y., Locquet, J. P. & Seo, J. W. Tuneable Structural and Optical Properties of Crystalline InGaO₃(ZnO)_n Nanoparticles Synthesized via the Solid-phase Diffusion Process Using a Solution-based Precursor. *Mater. Today Proc.* **3**, 313–318 (2016).
- [114]. Bonneux, G. *et al.* Aqueous solution-based synthesis and deposition of crystalline In-Ga-Zn-oxide films with an enhanced mobility. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **87**, 310–318 (2018).
- [115]. Liu, Y. *et al.* Study on the sintering behavior and characterization of the IGZO ceramics by slip casting. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **16**, 585–594 (2019).
- [116]. Moriga, T., Ishida, K., Yamamoto, K., Yoshinari, A. & Murai, K.-I. Structural analysis of homologous series of Zn_kIn₂O_{k+3} (k=3,5,7) and Zn_kInGaO_{k+3} (k=1,3,5) as thermoelectric materials. *Mater. Res. Innov.* **13**, 348–351 (2009).
- [117]. Murat, A., Adler, A. U., Mason, T. O. & Medvedeva, J. E. Carrier Generation in Multicomponent Wide-Bandgap Oxides: InGaZnO₄. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5685–5692 (2013).

- [118]. Cui, B. *et al.* Thermal Conductivity Comparison of Indium Gallium Zinc Oxide Thin Films: Dependence on Temperature, Crystallinity, and Porosity. *J. Phys. Chem. C* **120**, 7467–7475 (2016).
- [119]. Murat, A. & Medvedeva, J. E. Electronic properties of layered multicomponent wide-band-gap oxides: A combinatorial approach. *Phys. Rev. B-Condens. Matter Mater. Phys.* (2012).
- [120]. Assenmacher, W. *et al.* Synthesis and crystal structure characterization of InGaZnO₄ with a new defect structure. *J. Solid State Chem.* **215**, 176–183 (2014).
- [121]. Eichhorn, S., Schmid, H., Assenmacher, W. & Mader, W. Homologous compounds of type ARO₃(ZnO)_m in the system Ga-Sn-Zn-O. *J. Solid State Chem.* **246**, 214–220 (2017).
- [122]. Garling, J., Assenmacher, W., Schmid, H., Longo, P. & Mader, W. Real structure of (Sb_{1/3}Zn_{2/3})GaO₃(ZnO)₃, a member of the homologous series ARO₃(ZnO) with ordered site occupation. *J. Solid State Chem.* **258**, 809–817 (2018).
- [123]. Poul, L., Jouini, N. & Fievet, F. Layered hydroxide metal acetates (metal = zinc, cobalt, and nickel): Elaboration via hydrolysis in polyol medium and comparative study. *Chem. Mater.* **12**, 3123–3132 (2000).
- [124]. Poul, L., Ammar, S., Jouini, N., Fiévet, F. & Villain, F. Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO: Synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics. *Solid State Sci.* **3**, 31–42 (2001).
- [125]. Poul, L., Ammar, S., Jouini, N., Fievet, F. & Villain, F. Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: A versatile route related to the sol-gel process. in *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 261–265 (Springer, 2003).
- [126]. Jézéquel, D., Guenot, J., Jouini, N. & Fiévet, F. Submicrometer zinc oxide particles: Elaboration in polyol medium and morphological characteristics. *J. Mater. Res.* **10**, 77–83 (1995).
- [127]. Pechini, Maggio P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent No 3,330,697, 11 juill. 1967.
- [128]. Orrù, R., Licheri, R., Locci, A. M., Cincotti, A. & Cao, G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **63**, 127–287 (2009).

- [129]. Cavaliere P., Sadeghi B., Shabani A. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. In: Cavaliere P. (eds) Spark Plasma Sintering of Materials. Springer, Cham (2019)
- [130]. Estournes, Claude. Mise en forme de matériaux par frittage flash. Ed. Techniques Ingénieur (2006).
- [131]. Chaim, R. Liquid Film Capillary Mechanism for Densification of Ceramic Powders during Flash Sintering. *Materials (Basel)*. **9**, 280 (2016).
- [132]. Rodríguez-Carvajal, J. "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction." *physica B* 192.1-2 (1993): 55-69.
- [133]. Cape, J. A. & Lehman, G. W. Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity. *J. Appl. Phys.* **34**, 1909–1913 (1963).
- [134]. Huang, M. H. *et al.* Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. *Adv. Mater.* **13**, 113–116 (2001).
- [135]. Tauc, J., optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials research bulletin*, 3, 37(1968).
- [136]. Byl, Céline. Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de ZnO pour des applications thermoélectriques. Thèse de doctorat(2015).
- [137]. Bernard-Granger, G., Benameur, N., Guizard, C. & Nygren, M. Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering. *Scr. Mater.* **60**, 164–167 (2009).
- [138]. Morita, K., Kim, B. N., Yoshida, H., Hiraga, K. & Sakka, Y. Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl₂O₄ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing. *Acta Mater.* **84**, 9–19 (2015).
- [139]. Kimizuka, N., Isobe, M., Nakamura, M. & Mohri, T. Syntheses and Crystallographic Data of the Homologous Compounds InFeO₃(ZnO)_m, (m = 1, 2, 3, 7, 11, 13, 15, and 19) and Fe₂O₃(ZnO)_m (m = 8 and 9) in the In₂O₃-ZnFe₂O₄-ZnO System. *J. Solid State Chem.* **103**, 394–402 (1993).
- [140]. Parker, W. J., Jenkins, R. J., Butler, C. P. & Abbott, G. L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *J. Appl. Phys.* **32**, 1679–1684 (1961).
- [141]. Zhang, C. *et al.* The phase stability and thermophysical properties of InFeO₃(ZnO)_m (m = 2, 3, 4, 5). *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 63–68 (2014).

- [142]. Lotgering, F. K., Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1959**, 9, 113.
- [143]. Bernache-Assollant, D, and J-P Bonnet. *Frittage: aspects physico-chimiques*. Ed. Techniques Ingénieur(2005).
- [144]. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons(2004).
- [145]. Zeleňák, V., Vargová, Z. & Györyová, K. Correlation of infrared spectra of zinc(II) carboxylates with their structures. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **66**, 262–272 (2007).
- [146]. Souza, E.C.C., Rey, J. F. Q. & Muccillo, E. N. S. Synthesis and characterization of spherical and narrow size distribution indium oxide nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 3779–3783 (2009).
- [147]. Ayeshamariam, A., Bououdina, M. & Sanjeeviraja, C. Optical, electrical and sensing properties of In₂O₃ nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 686–695 (2013).
- [148]. Quan, Y., Fang, D., Zhang, X., Liu, S. & Huang, K. Synthesis and characterization of gallium oxide nanowires via a hydrothermal method. *Mater. Chem. Phys.* **121**, 142–146 (2010).
- [149]. Alvarez-Ruiz, D. T. *et al.* Enhancement of Electrical Conduction and Phonon Scattering in Ga₂O₃(ZnO)₉-In₂O₃(ZnO)₉ Compounds by Modification of Interfaces at the Nanoscale. *J. Electron. Mater.* **48**, 1818–1826 (2019).
- [150]. Cho, S. W. *et al.* A combinatorial approach to solution-processed InGaO(ZnO)_m superlattice films: growth mechanisms and their thermoelectric properties. *CrystEngComm* **18**, 807–815 (2016).
- [151]. Shannon, R. D., Prewitt, C. T. & IUCr. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25**, 925–946 (1969).
- [152]. Moriga, T., Kammler, D. R., Mason, T. O., Palmer, G. B. & Poeppelmeier, K. R. Electrical and Optical Properties of Transparent Conducting Homologous Compounds in the Indium-Gallium-Zinc Oxide System. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2705–2710 (2004).

Annexe I - Données JCPDS

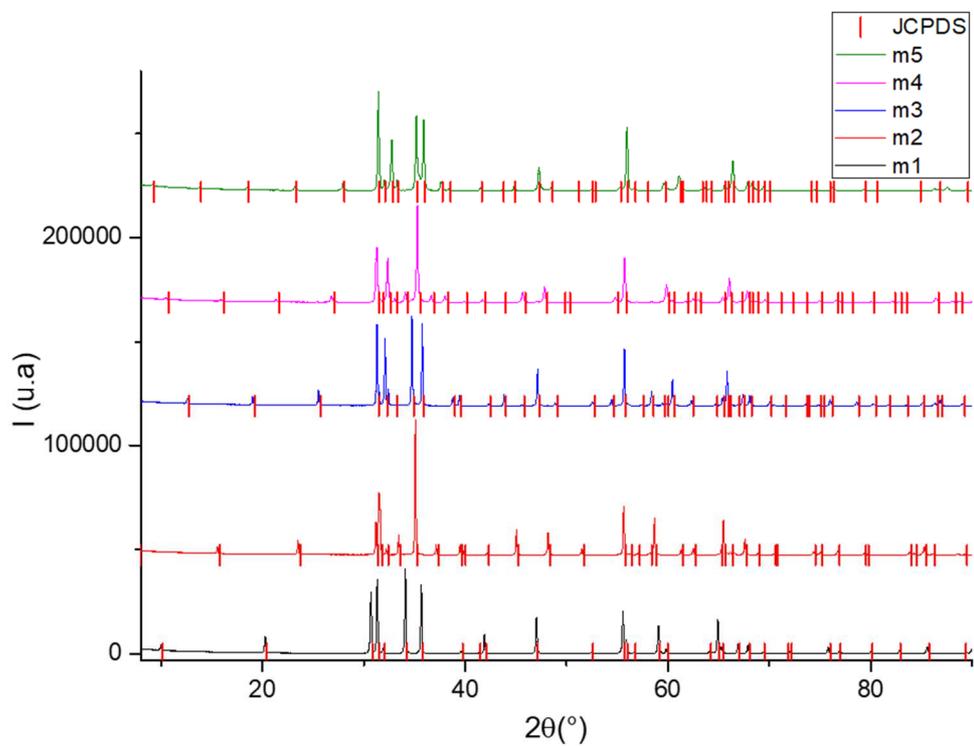


Figure 113 : Diffractogrammes de la figure 59 avec les données JCPDS des phases cibles.

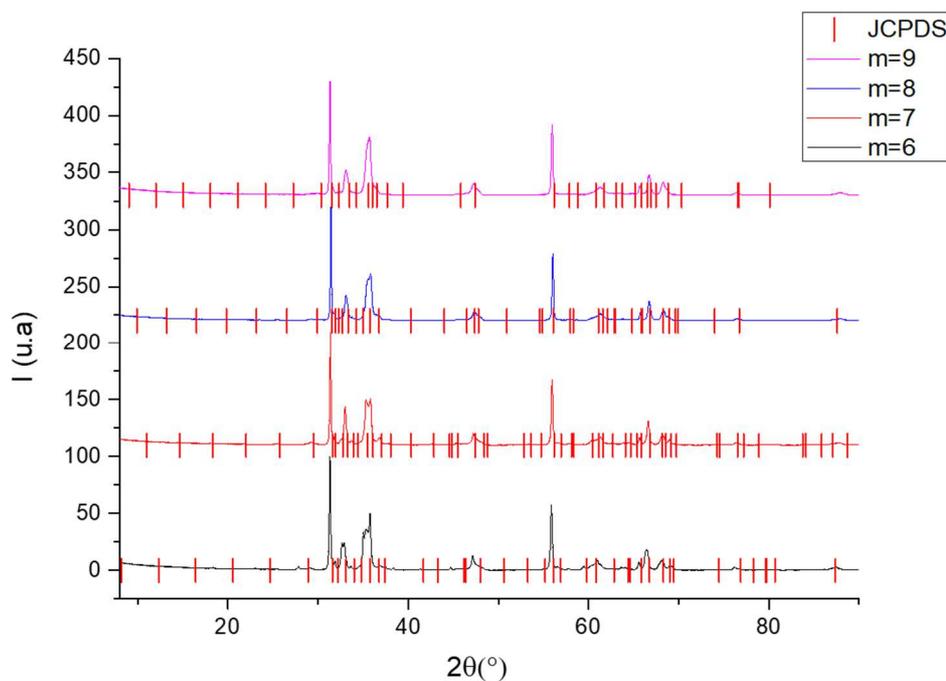


Figure 114 : Diffractogrammes de la figure 58 avec les données JCPDS des phases cibles

Annexe II - Affinements de Rietveld des échantillons phase solide

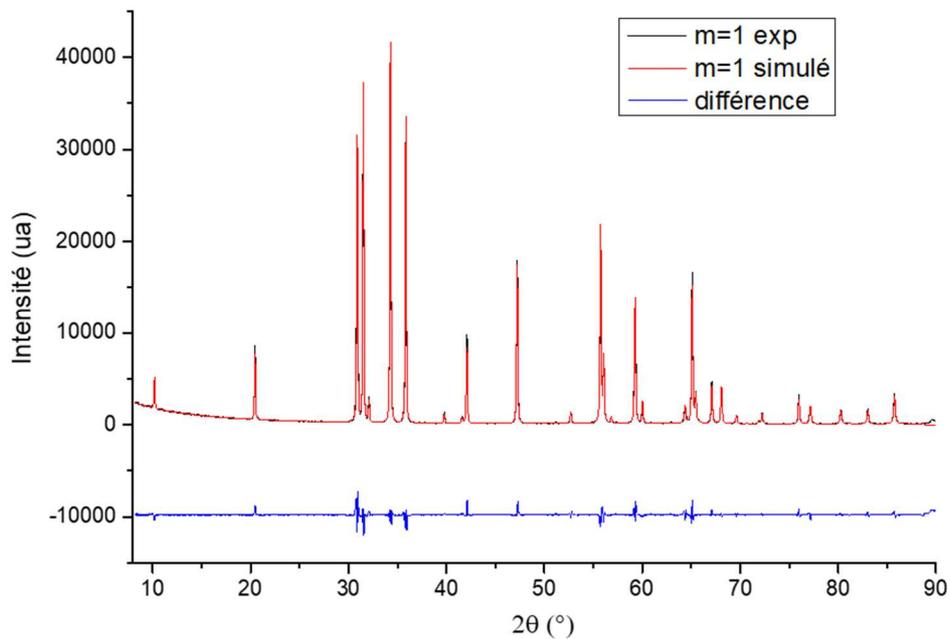


Figure 116: affinement de Rietveld de l'échantillon m=1

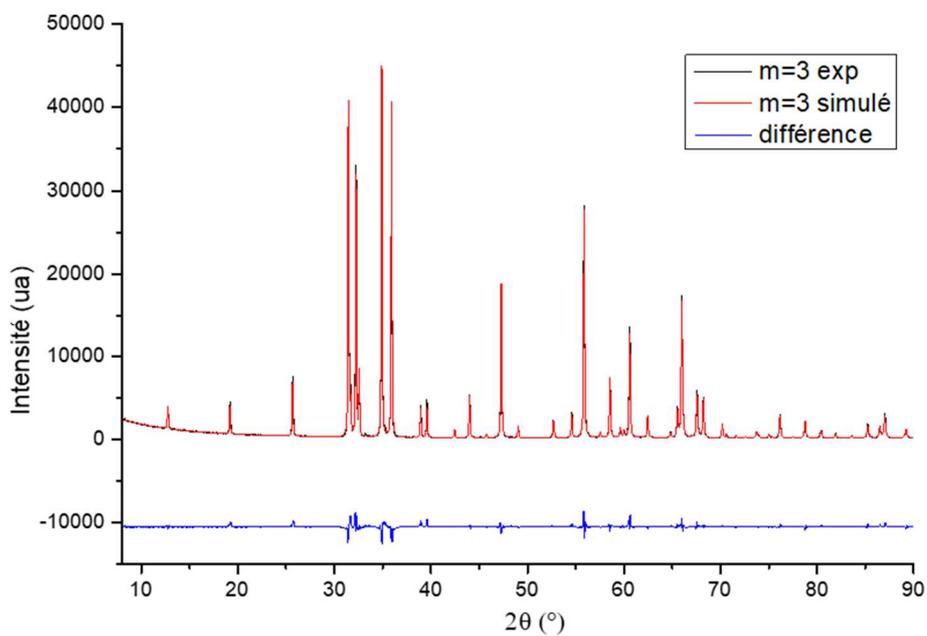


Figure 115 : affinement de Rietveld de l'échantillon m=3

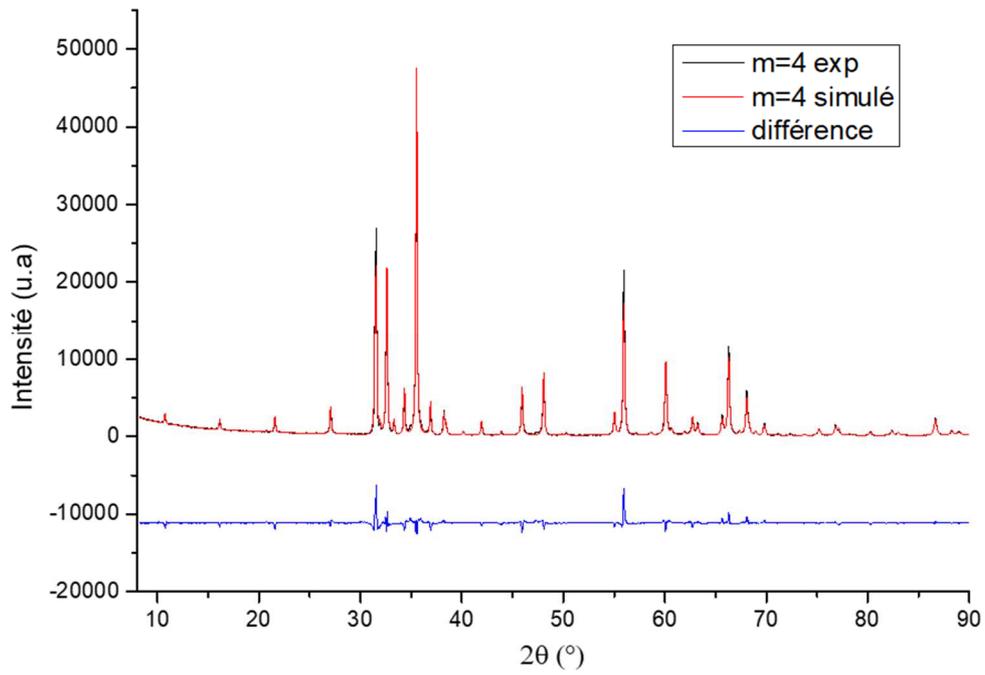


Figure 118 : affinement de Rietveld de l'échantillon m=4

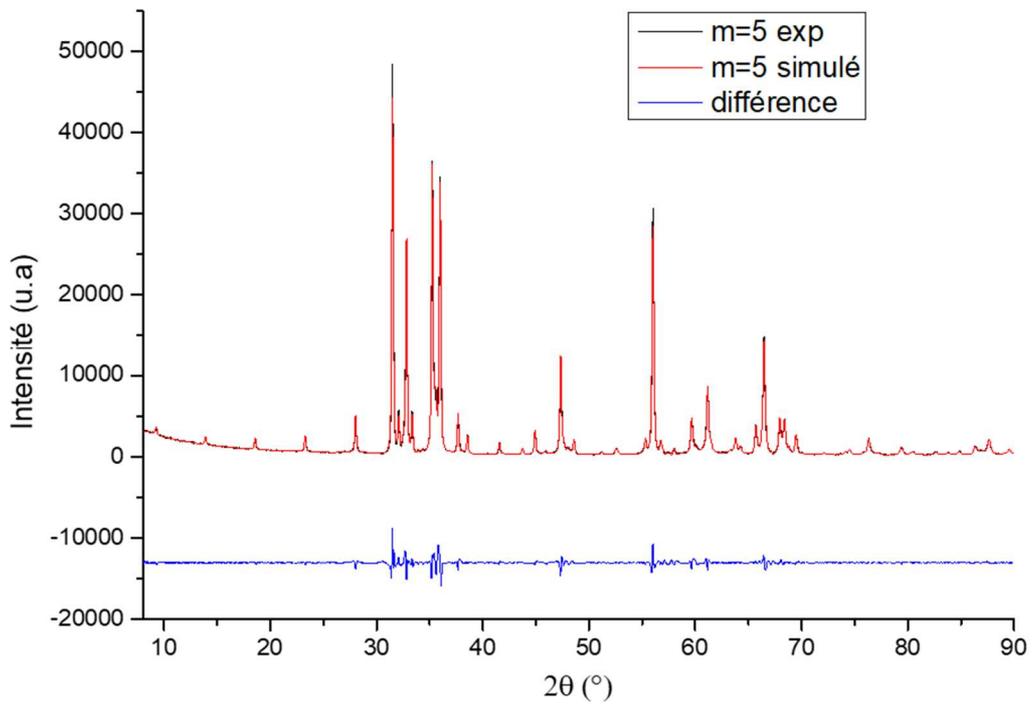


Figure 117 : affinement de lebail de l'échantillon m=5

Lors de l'affinement de Le Bail de l'échantillon m=5, une différence entre diffractogramme simulé et expérimental et simulé est toujours assez marquée. La différence se situe

principalement au niveau des largeurs de pics. Certains pics sont bien simulés et d'autres sont plus ou moins intenses dans la simulation que dans le diffractogramme expérimental. Cet effet a été attribué à une forme particulière des grains contenus dans la poudre et il n'est pas pris en compte par les modèles utilisés pour l'affinement. De ce fait, l'affinement par la méthode de Rietveld n'a pas été possible mais la position des pics ne dépendant pas de l'intensité, les paramètres de mailles peuvent être relevés à partir de cet affinement.

Annexe III - DRX en température

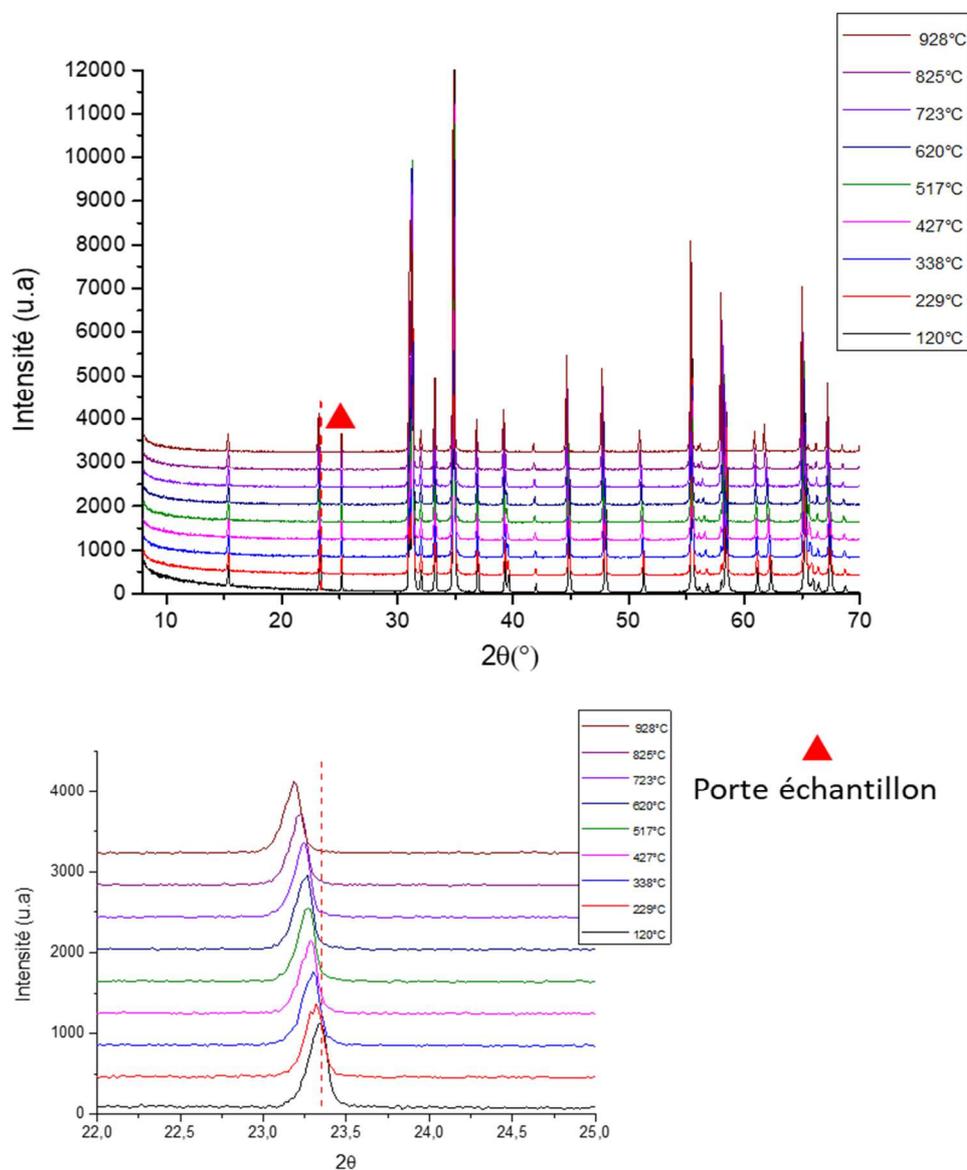


Figure 119 : Diffractogramme en température de l'échantillon m=2

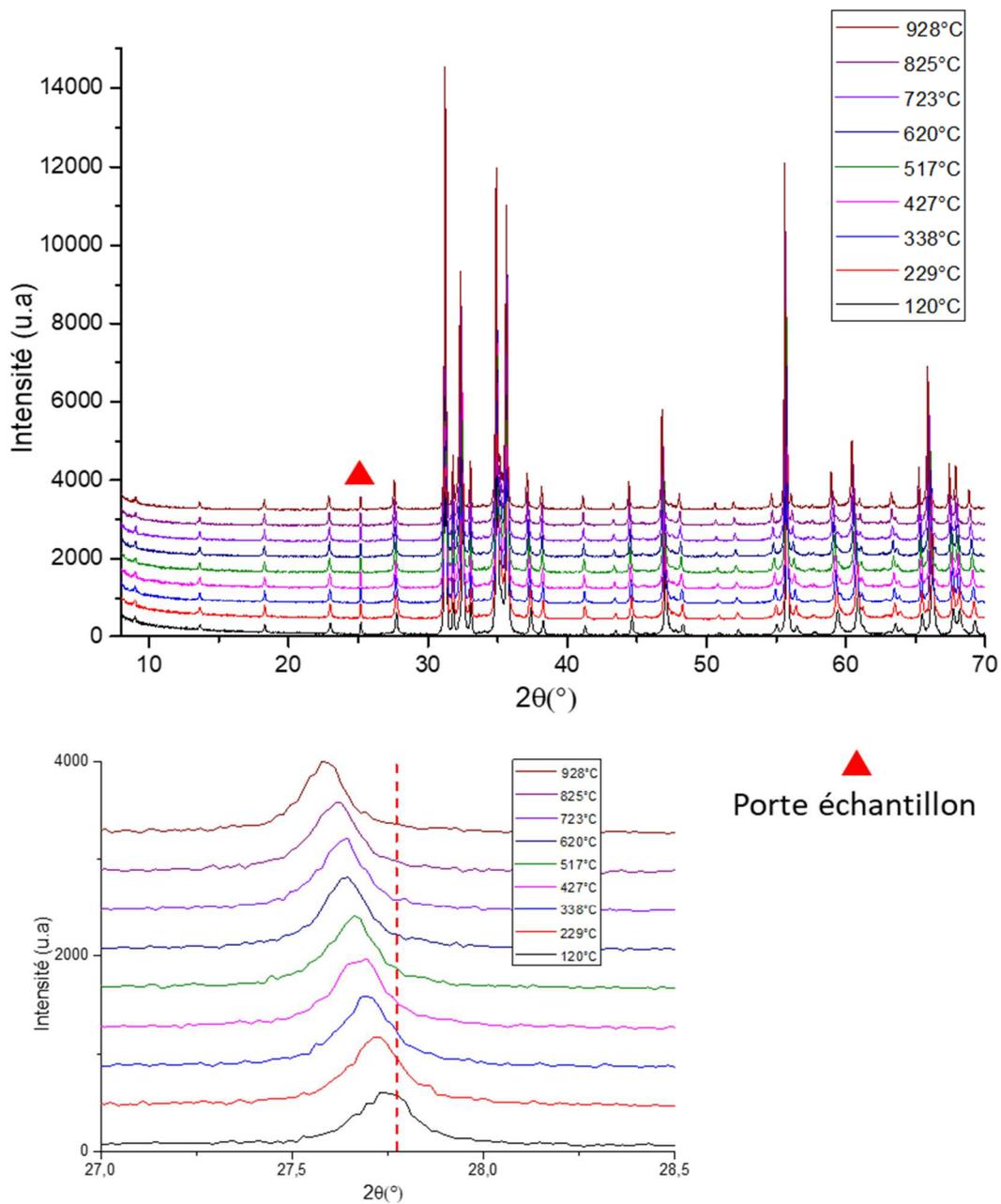


Figure 120 : Diffractogramme en température de l'échantillon m=5

Annexe IV - FTIR des oxydes binaires

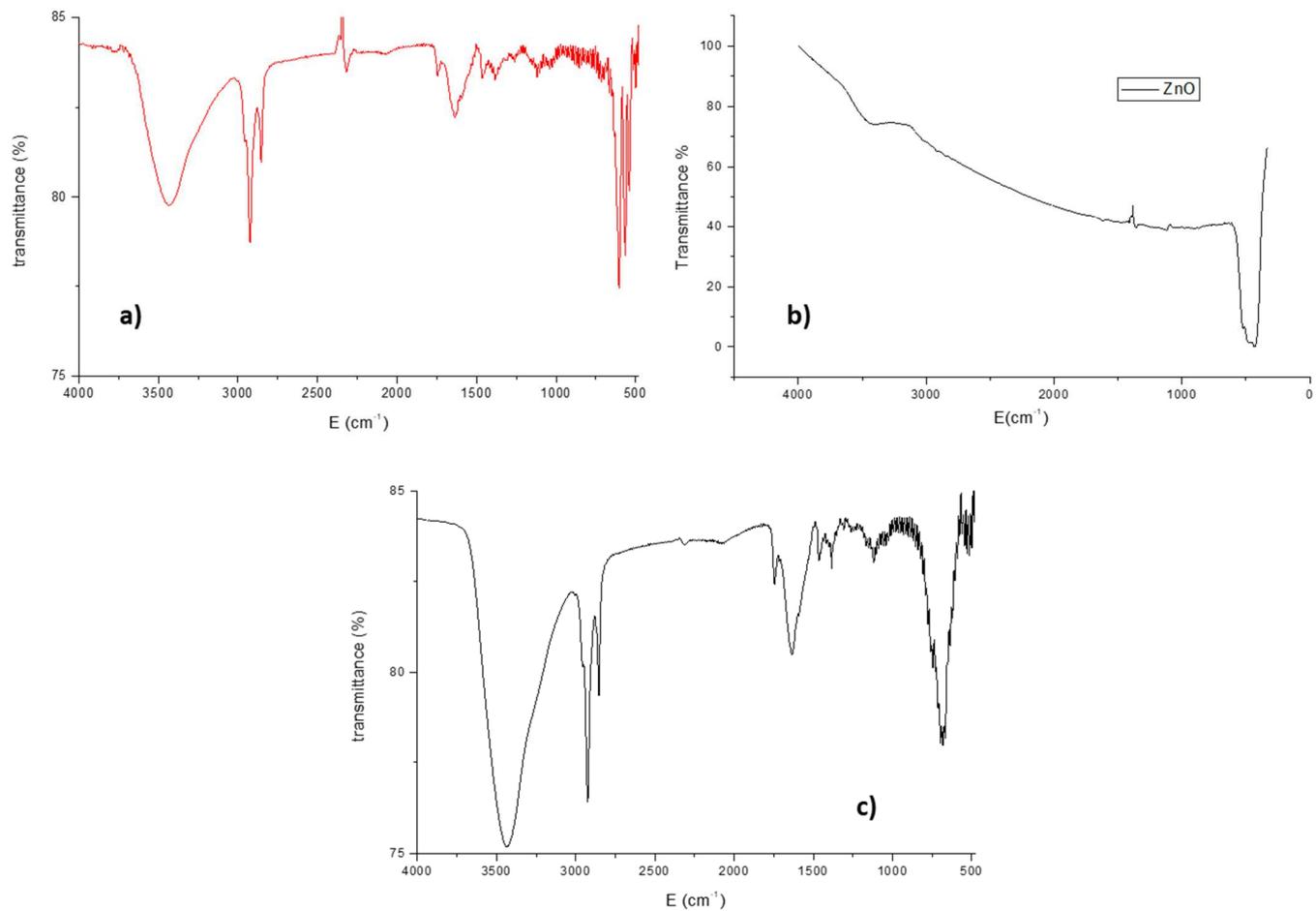


Figure 121 : Spectres IR des oxydes binaires : a) In_2O_3 , b) ZnO , c) Ga_2O_3

Titre : Oxydes thermoélectriques à structures complexes.

Mots clés : Thermoelectricité, oxydes, synthèse, conductivité thermique, structure lamellaire.

Résumé : Les oxydes $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ sont des composés homologues à structure cristalline lamellaire, appartenant à une famille plus large, les semi-conducteurs transparents (TCO). Cette famille de matériaux trouve son plus grand nombre d'applications dans les écrans d'affichage sous forme de films minces à l'instar d' In_2O_3 dopé à l'étain, mais ce sont également de bons candidats pour des applications en thermoélectricité. A l'heure actuelle, très peu de matériaux thermoélectriques sont résistants à l'oxydation à haute température, la recherche de nouveaux matériaux est donc une nécessité. L'objectif de cette thèse est d'étudier les synthèses et les propriétés thermoélectriques des composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$. Pour cela, deux types de

synthèses couplées à la méthode d'aide à la densification par Spark Plasma Sintering ont été utilisées : la synthèse par voie solide et la synthèse sol-gel de type Pechini. Toutes deux ont permis d'obtenir les composés $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=1-7,9$) monophasés et denses avec des températures plus faibles et dans des conditions moins coûteuses que celles décrites dans la littérature. Les mesures de conductivité thermique ont mis en évidence des valeurs de l'ordre de $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ce qui est significativement plus faible que pour les autres composés de la famille des TCO. Enfin, plusieurs essais de dopages ont été réalisés (Ti, Hf, Zr, Sn, Al), mais aucun n'a permis d'obtenir des valeurs de conductivité électronique suffisantes pour des applications.

Title : Thermoelectric oxides with complex crystal structure.

Keywords : Thermoelectricity, oxides, synthesis, thermal conductivity, lamellar structure.

Abstract : $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ oxides are homologous compounds with lamellar crystalline structures, and are part of a larger group of semiconductors named TCO (Transparent conductive oxides). This family of materials find most of its applications as thin films in displays screens like tin-doped In_2O_3 (ITO), but they are also good candidates for thermoelectric (TE) applications. To date, very few TE materials are resistant in oxidising conditions at high temperature and therefore the search for new materials is needed. The aim of this thesis is to study the synthesis and the thermoelectric properties of $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ compounds. Two types of synthesis coupled with Spark

plasma sintering densification method were used: the solid state synthesis and the Pechini-type sol-gel synthesis. Both synthesis type lead to dense single phase $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ compounds ($m=1-7, 9$) at lower temperatures and lower cost than the one described in the literature. The thermal conductivity measurements of the samples have low values of the order of $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, which is significantly lower than the values exhibited by other compounds of the TCO family. Last, several doping tests were performed (Ti, Hf, Zr, Sn, Al), but none lead to electrical conductivity values satisfying the minimum benchmark for applications.

