



THESE

Présentée par
Emmanuel COMBE

Soutenue
Le 7 décembre 2011

En vue de l'obtention du
DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN
Spécialité : Chimie des Matériaux
DOCTORAT de l'UNIVERSITE de LIEGE
Spécialité : Sciences

**Synthèse, mise en forme et frittage de céramiques thermoélectriques de
formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$**

MEMBRES DU JURY

Rapporteurs :

M. Daniel BOURGAULT
M. Christian COURTOIS

Directeur de recherche CNRS
Professeur

Institut NÉEL, Grenoble
UVHC, Valenciennes

Directeurs de thèse :

M. Emmanuel GUILMEAU
M. Rudi CLOOTS

Chargé de recherche CNRS
Professeur

CRISMAT, Caen
ULg, Liège

Examineurs :

M. Philippe GHOSEZ
M. Karl TRAINA
M. Frédéric BOSCHINI (invité)

Professeur
Ingénieur de recherche
Ingénieur de recherche

ULg, Liège
Galephar, Marche-en-Famenne
ULg, Liège

Remerciements :

Le moment des remerciements est un instant délicat car on a toujours peur d'oublier quelqu'un. Heureusement, si c'est un ami, il me pardonnera.

Cette thèse s'est déroulée dans trois laboratoires différents (CRISMAT, LCIS-GREENMAT, AIST) et je remercie messieurs A. Maignan, B. Raveau, J. Bréard, A. Wahl, R. Cloots et R. Funahashi pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

Je souhaiterais tout d'abord adresser un très grand remerciement aux différentes personnes qui m'ont encadré lors de ces trois années. Je voudrais les remercier pour leur accueil, leur gentillesse, leur disponibilité et leurs précieux conseils qui ont fait qu'ils étaient plus que des encadrants pour moi. Merci à mon directeur de thèse Emmanuel Guilmeau pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse et pour toute la confiance qu'il m'a témoigné durant tout ce travail. Je le remercie également pour m'avoir donné la chance d'effectuer une "thèse internationale" très enrichissante d'un point de vue scientifique, culturel ainsi que pour les excellentes soirées passées à Tilly (bravo pour la cuisine et l'ambiance !). Merci également à Rudi Cloots pour avoir accepté d'être mon Promoteur de thèse à Liège ainsi que pour son aide précieuse dans les démarches administratives avec l'université de Liège. Merci à Frédéric Boschini pour avoir suivi et supervisé mes travaux réalisés sur la technique de mise en forme par coulage en moule poreux. Je remercie Ryoji Funahashi pour m'avoir accueilli dans son équipe afin de travailler sur les modules thermoélectriques. Je le remercie également de m'avoir fait découvrir la richesse de la culture japonaise (et de sa cuisine) et de m'accueillir à nouveau dans son équipe en tant que postdoctorant en 2012 (je remercie par ailleurs le CNRS et la Japan Society for Promotion of Science pour l'opportunité de ces deux séjours au Japon).

Mes remerciements vont également aux différents membres de mon jury de thèse : Messieurs Bourgault et Courtois pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Messieurs Ghosez et Traina pour avoir participé en tant qu'examineurs à ma soutenance de thèse. Je les remercie sincèrement pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de cette thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Ces trois années de recherche ont été riches en rencontres et je voudrais donc associer à ces remerciements l'ensemble des personnes que j'ai eu plaisir à côtoyer dans la

bonne humeur tout au long de ma thèse.

Tout d'abord mes collègues caennais en commençant par mes trois camarades de promo à l'Université de Caen : Etienne, Anthony et Julien (ainsi que leurs compagnes Elisa, Isabel et Nathalie) que j'ai été très content de retrouver à nouveau cette fois comme collègues de thèse. Merci à Christelle, Jacques et Sylvain pour les nombreuses discussions et conseils, Jérôme (alias Jéjé) et François-Xavier (alias Fanfan) ainsi qu'Alexandra pour leur grande disponibilité et leur aide précieuse pour tout ce qui concernait les manips. Merci également à Tong, Shekhar que j'ai également côtoyé au LCIS-GREENMAT (thank you for hosting me at Liège and for the excellent indian cooking), Benoit B., Héroïse, Nahed, Driss, Kinemushi San, Haitao, les doctorants Simon (j'en profite également pour saluer Elodie), Jiang, Romain et Marine, Isabel, Raghu, Quentin, Antoine, Aline (bon courage pour la cotutelle), Pierre-Antoine, Fanny, Sébastien, Julie et Victor à qui je souhaite bon courage et bonne chance pour leur thèse.

Je salue également les autres collègues du CRISMAT notamment les gars des Films Mince du premier étage au CNRT Christophe et Sébastien (pour les sorties culturelles D-Day et autres) ainsi qu'Eric & Karim (promis je passerai voir ta maison dès mon retour) du service informatique (Crismatement vôtre) qui ont toujours été prompts à intervenir ou à répondre à mes diverses questions dans ce domaine, Stéphane, Jean-Pierre et Julien pour la partie technique sur certaines manips, Aurélie (comment vont les modules ?), Elise, David B., Frank, Simon T., David, Jérôme B., Natalia, Fabien, Sarah, Stéphanie, Ulrike, Caroline, Julien G., Olivier, Laurent, Benoit H., Véronique, Marie-France, Elisabeth, Sophie, Moussa, Eric H., Xavier et Richard.

Toujours parmi les "caennais", je n'oublie pas non plus Jeanne, Benjamin, Sébastien T. du LCS ainsi que Gaëlle, Alicia et Anne Camille du LCMT (bonne chance également à celles qui arrivent en fin de thèse).

Viennent ensuite mes collègues de Liège : Audrey et Raphaël pour leur aide et leurs conseils pour mes manips sur les suspensions, Raymond pour les dépannages techniques, mes compagnons de bureau Caroline et Vinayaraj (alias Vinay) puis Régine et Hervé, Bénédicte, Catherine, Claire, Emmanuelle, Frédéric, Gilles S. et Gilles T., Jennifer, Jose-Carlos, Pierre, Olivier, Karl, Magali, Sébastien. En plus de mon séjour au sein de l'équipe, je garderai également un très bon souvenir du séminaire dans la campagne wallonne !

Je pense également à mes collègues japonais du National Institute of Advanced Industrial Science & Technology d'Ikeda :

大阪での研究をご支援くださいました産業技術総合研究所関西センター及び、株式会社 TES ニューエナジーの皆様には感謝の意を表します。

Chie Gamo (qui a été d'une aide très précieuse comme traductrice pour toutes mes démarches), Saori et Tomoyuki Urata pour leur aide dans la réalisation et les caractérisations sur les modules ainsi que Kanako Iwasaki et Yoko Matsumura.

J'en profite également pour remercier Hisami et Ikuo Sugahara pour leur accueil durant un week-end qui m'a permis de découvrir la culture japonaise. Je salue également les participants du JSPS Summer Program 2010 : Jonathan, Lucie et Sophie (merci à tous les trois pour les belles ballades dans et autour d'Osaka), Maryline, Anne-So, Olivier et Raph (pour les ballades à Tokyo) ainsi que Nicolas, Sophal, Fabien, Mathieu et Frédéric pour les soirées lors de notre semaine d'arrivée au Japon.

Ces trois années m'ont également permis de découvrir les activités d'enseignement et je voudrais remercier Sébastien Lemonnier pour m'avoir « transmis » ses activités d'encadrant à l'ITII (Institut des Techniques d'Ingénieur de l'Industrie de Basse-Normandie) ainsi qu'à Christelle pour son aide à la préparation de ces TP, Sylvie pour la préparation de la salle de manips ainsi que X. Portier, N. Petit et C. Gross. Je voudrais également remercier Y. Bréard et K. Thomas pour m'avoir donné la possibilité d'encadrer des séances de travaux pratiques à l'Université et les différents techniciens qui m'ont aidé dans le bon déroulement de ces séances (Sophie, Paulo, Mélanie, Laëtitia).

Je tiens enfin à remercier toute ma famille pour tout l'encouragement qu'elle m'a apporté depuis toujours ainsi que pour l'intérêt que mes proches ont toujours manifesté pour mes travaux. Merci à vous tous pour votre soutien !

Table des matières

Introduction générale..... 13

Chapitre I : Effets thermoélectriques : généralités

1.Introduction.....	21
2.Historique.....	22
3.Applications.....	25
a) Modules à effet Peltier	25
b) Thermogénérateurs	27
4.Equations fondamentales	29
a) Effet Seebeck.....	29
b) Effet Peltier	29
c) Effet Thomson	30
5.Performances des dispositifs thermoélectriques.....	30
a) Rendement et facteur de mérite.....	30
b) Caractéristiques d'un bon matériau thermoélectrique	33
c) Relations entre les paramètres thermoélectriques, le taux de porteur et la température	34
I. Expression du coefficient Seebeck.....	34
II. Relations liées au transport électrique	35
III. Relations liées au transport thermique	36
d) Optimisation de la Figure de mérite ZT	36
e) Sélection des matériaux.....	37
6.Etat de l'Art	38
a) Les matériaux conventionnels	39
I. Bi_2Te_3	39
II. PbTe	40
III. Composés TAGS	41
IV. Alliages Si-Ge	41
b) Les nouveaux matériaux thermoélectriques.....	43
I. Intermétalliques.....	43
II. Les composés thermoélectriques à base d'oxydes.....	47
7.Conclusion	56
Références bibliographiques.....	57

Chapitre II : Synthèse par procédé citrate et propriétés thermoélectriques de composé $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$

1.Introduction	69
2.Synthèse de poudres à base d' In_2O_3 par chimie douce	70
<i>a) Amélioration des propriétés structurales des céramiques liées aux procédés de synthèse par chimie douce.....</i>	<i>70</i>
<i>b) Etude bibliographique : élaboration de particules de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ par chimie douce</i>	<i>72</i>
I. Synthèse par coprécipitation	72
II. Synthèse hydrothermale/solvothermale	74
III. Synthèse par précipitation dans les émulsions.....	76
IV. Synthèse par procédé sol-gel.....	76
V. Choix d'une méthode de préparation de poudre de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$	82
3.Développement du procédé citrate pour la synthèse de poudres de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$	83
<i>a) Précurseurs utilisés</i>	<i>83</i>
<i>b) Synthèse des poudres par procédé citrate.....</i>	<i>84</i>
<i>c) Calcination du précurseur, obtention de l'oxyde $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$.....</i>	<i>85</i>
<i>d) Elaboration des céramiques</i>	<i>90</i>
4.Propriétés thermoélectriques des céramiques de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ préparées par le procédé citrate	90
<i>a) Evolution de la microstructure des échantillons obtenus avec le taux de germanium</i>	<i>90</i>
<i>b) Propriétés thermoélectriques</i>	<i>94</i>
5.Conclusion	100
Références bibliographiques.....	101

Chapitre III : Mise en forme et frittage micro-ondes de céramiques $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$

1.Introduction.....	109
2.Mise en forme par coulage en moule poreux	110
<i>a) Stabilisation d'une suspension céramique.....</i>	<i>111</i>

I. Dispersion de particules oxydes dans la suspension : interface particule/solvant.....	112
II. Autres paramètres influençant la préparation des céramiques par coulage	119
b) Préparation et mise en forme de céramiques $In_{2-x}Ge_xO_3$ par coulage en barbotine	120
I. Choix d'une poudre d'oxyde In_2O_3 commerciale.....	120
II. Préparation de suspensions stables à base d'oxyde In_2O_3	126
III. Préparation et performances thermoélectriques de céramiques de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ préparées par coulage en barbotine	134
IV. Optimisation du procédé de coulage en barbotine, influence de l'ajout de dispersant	143
3. Frittage micro-ondes de céramiques de composition $In_{2-x}Ge_xO_3$	148
a) Matériaux nanostructurés : effet d'échelle sur les performances thermoélectriques	148
b) Frittage micro-ondes : généralités.....	153
c) Frittage de céramiques de composition $In_{2-x}Ge_xO_3$ par chauffage micro-ondes	154
I. Frittage micro-ondes de céramiques $In_{2-x}Ge_xO_3$ synthétisées par procédé citrate	155
II. Frittage micro-ondes de céramiques $In_{2-x}Ge_xO_3$ mises en forme par slip-casting.....	161
4. Conclusion	165
Références bibliographiques :.....	167

Chapitre IV : Conception de modules thermoélectriques à base de composés $Ca_3Co_4O_9$ et $In_{2-x}Sn_xO_3$

1. Introduction.....	175
2. Description d'un module thermoélectrique	176
a) Configuration conventionnelle.....	176
b) Configurations alternatives	177
3. Modules à base d'éléments oxydes	178
4. Préparation et caractéristiques thermoélectriques des composés utilisés	181
a) Oxyde d'indium dopé à l'étain $In_{2-x}Sn_xO_3$	181
b) Cobaltite $Ca_3Co_4O_9$	183
5. Optimisation des résistances de contact aux interfaces oxyde/contact métallique	184
a) Influence de l'étape de polissage sur la qualité de l'interface.....	185
b) Diffusion des éléments lors de la métallisation	186
c) Influence du taux de charge de la laque sur l'état d'interface.....	187

6.Module thermoélectrique	189
<i>a) Assemblage du module.....</i>	189
<i>b) Performances de conversion thermoélectrique du module</i>	191
7.Conclusion	194
Références bibliographiques :.....	196

Conclusion générale 199

Annexes 205

Introduction générale

Les problématiques de production d'énergie et de protection de l'environnement se révèlent parmi les enjeux majeurs de ce début de XXIème siècle. La production d'énergie actuelle se base principalement sur l'exploitation des énergies fossiles qui sont polluantes, émettrices de gaz à effet de serre et dont les ressources s'épuiseront dans quelques décennies. Parmi les autres sources d'énergies possibles, la filière nucléaire, qui semblerait être la seule à pouvoir permettre de répondre à une demande massive en énergie, voit actuellement son essor mondial fortement limité suite à l'accident nucléaire de la centrale de Fukushima Daiichi (Japon) en mars 2011. Dans ce contexte, de nombreux pays semblent renoncer à cette source d'énergie (cas de l'Allemagne qui, par exemple, fixe à 2022 au plus tard l'arrêt définitif de ses centrales nucléaires). L'avenir énergétique passe probablement par une diminution nécessaire de l'énergie mondiale consommée et par le développement et l'utilisation de plus en plus importante de sources d'énergie multiples et renouvelables (solaire, éolien, hydrolien,) en appoint aux sources d'énergie actuellement exploitées. Parmi ces différentes sources d'énergie, la thermoélectricité s'affirme actuellement comme une source d'énergie alternative prometteuse pour le futur, les matériaux thermoélectriques ayant en effet la particularité de convertir directement un flux de chaleur en énergie électrique (effet Seebeck) et, inversement, un courant électrique en flux thermique (effet Peltier). L'utilisation de la thermoélectricité semble particulièrement judicieuse en « offrant l'opportunité » de recycler l'énergie perdue sous forme de chaleur (notamment produite par l'industrie ou les transports routiers en particulier) en électricité. Ces dispositifs sont en outre particulièrement fiables, silencieux et ne génèrent pas de vibrations car leur fonctionnement ne requiert aucune pièce mobile. Actuellement, les dispositifs thermoélectriques délivrent une puissance électrique limitée (typiquement inférieure à 7% du rendement de Carnot) mais la fiabilité et la simplicité de ces dispositifs contrebalancent ce problème.

Actuellement, les thermogénérateurs commerciaux ne sont utilisables que dans des gammes de températures allant de la température ambiante à plus de 400 K. Ces dispositifs sont par ailleurs composés d'éléments chimiques chers, toxiques et lourds ce qui limite leur utilisation à des secteurs de niche. En effet, lorsque ces dispositifs fonctionnent en dehors de ces gammes de température et sous air, des problèmes d'oxydation et de volatilisation de certains éléments apparaissent. Dans ce contexte, un regain d'intérêt se manifeste actuellement pour le développement de composés thermoélectriques oxydes en raison de leur grande stabilité chimique et de leur résistance naturelle à l'oxydation à haute température et sous air.

Récemment, des études réalisées au laboratoire CRISMAT en collaboration avec la société CORNING ont montré que les oxydes dopés de formulation $\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Sn}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$) affichaient des performances intéressantes pour la conversion thermoélectrique à haute

température. Il apparaît, dans ces systèmes, que les propriétés de transport électrique et thermique sont fortement modifiées par la substitution de l'indium dans la structure et par des effets microstructuraux au sein de ces composés. La compréhension des phénomènes à l'origine de ces comportements passe par l'étude des mécanismes de transport électrique et thermique dans ces oxydes et leurs relations avec la nano/microstructure des composés. La compréhension des caractéristiques thermoélectriques s'avère complexe et requiert désormais la préparation de céramiques présentant des microstructures denses et homogènes afin d'étudier l'influence de différents paramètres comme la composition chimique, la densité ou encore la taille de grains sur les performances thermoélectriques. Cette étude nécessite donc le développement de procédés d'élaboration innovants permettant un contrôle précis du taux de dopage des poudres, une amélioration de la densification des composés ou encore la préparation de céramiques nanostructurées, ces matériaux constitués de grains de taille nanométrique pouvant en effet présenter des propriétés thermoélectriques exacerbées par rapport à des matériaux massifs.

Ce manuscrit présente les différents résultats obtenus durant ce travail de thèse, réalisé en cotutelle entre les laboratoires CRISMAT et LCIS-GREENMat, portant sur le développement de procédés innovants aux différents niveaux du procédé céramique : synthèse des poudres, mise en forme et frittage des matériaux. Ce travail vise à mieux comprendre les relations élaboration-micro/nano structure des composés et les propriétés électriques et thermiques qui en découlent. En marge de ce travail, l'intégration de composés à base d'oxyde In_2O_3 au sein de dispositifs thermoélectriques a été également étudiée lors d'un séjour au Japon.

Les différents chapitres de ce manuscrit comportent, respectivement, une étude bibliographique des différents thèmes abordés puis présentent le développement des différentes techniques étudiées et les résultats obtenus.

Le premier chapitre de ce manuscrit décrit tout d'abord les différentes manifestations des effets thermoélectriques, les applications actuelles et futures des dispositifs thermoélectriques ainsi que les différentes notions abordées en thermoélectricité, notamment la figure de mérite ZT servant à caractériser les performances des composés thermoélectriques. La seconde partie de ce chapitre présente un état de l'art des différents composés thermoélectriques étudiés, intermétalliques et oxydes. Un intérêt tout particulier sera porté aux différents travaux réalisés sur les propriétés thermoélectriques des composés à base d'oxyde In_2O_3 .

Dans le second chapitre, l'élaboration de céramiques de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ à partir de nanopoudres synthétisées par le procédé citrate sera décrite. Ce chapitre présentera tout d'abord les différents procédés de synthèse par chimie douce rapportés dans la littérature pour la préparation

de composés à base d'oxyde In_2O_3 , plus particulièrement les procédés de synthèse par voie sol-gel dont le procédé citrate. Le développement de ce procédé a été réalisé dans le but de préparer des céramiques $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ présentant une homogénéité microstructurale accrue afin d'étudier l'influence de la présence de phases secondaires $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ sur les propriétés de transport électrique et thermique des composés $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ par comparaison avec des céramiques de même composition mais préparées par réaction à l'état solide.

Pour améliorer les performances thermoélectriques des composés $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$, l'utilisation et/ou la combinaison de deux stratégies ont été étudiées et sont décrites dans le chapitre 3. La première stratégie vise à améliorer les propriétés de transport électrique via une densification optimisée des composés. Dans cette optique, la mise en forme des céramiques par la technique de coulage en moule poreux a été développée, cette technique nécessitant au préalable l'étude et la compréhension des phénomènes régissant la stabilité de suspensions de nanopoudres d'oxydes In_2O_3 afin d'optimiser la mise en ordre des particules dans les matériaux crus. La seconde stratégie consiste à utiliser les effets d'échelles pouvant conduire à une forte amélioration des propriétés thermoélectriques dans les matériaux nanostructurés. Pour cela, une technique de frittage rapide, le frittage micro-ondes, a été développée afin de limiter la croissance granulaire et conserver l'échelle nanométrique des grains des poudres utilisées à l'issue du frittage. La combinaison de ces deux techniques de mise en forme et de frittage rapide pour la préparation de céramiques nanostructurées denses a été également étudiée. L'impact de l'utilisation de ces techniques sur le frittage et les propriétés thermoélectriques de ces composés sera discuté.

Finalement, le quatrième chapitre aborde la réalisation de dispositifs thermoélectriques (thermogénérateurs) comportant les composés $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (type p) et In_2O_3 dopé Sn (type n) comme thermoéléments. Après avoir décrit ces dispositifs et l'état de l'art de ce type de thermogénérateur, une étude axée sur l'amélioration des interfaces au niveau des contacts électriques du module sera présentée. Ce chapitre abordera ensuite les différentes étapes d'élaboration d'un dispositif $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / $\text{In}_{1.994}\text{Sn}_{0.006}\text{O}_3$, puis les caractéristiques de génération électrique de ce thermogénérateur seront décrites et discutées.

Chapitre I

Effets thermoélectriques : généralités

1. Introduction :

Ce chapitre introductif a pour objectif d'aborder les différents principes et concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes thermoélectriques. Les recherches en thermoélectricité, effet liant le flux de chaleur qui traverse un matériau au courant électrique qui le parcourt, connaissent actuellement un développement important lié aux recherches portant sur de nouvelles sources d'énergies non polluantes pour le futur, les problèmes environnementaux et d'accès à l'énergie s'avérant parmi les enjeux majeurs du XXI^{ème} siècle.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire chronologiquement les différentes découvertes effectuées dans cette thématique, depuis les premières observations des phénomènes thermoélectriques (effets Seebeck, Peltier et Thomson) au cours de la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ceci nous amènera ensuite à présenter différentes applications, actuelles et futures, exploitant les systèmes de conversion thermoélectriques, production de courant électrique à partir d'une source de chaleur et vice-versa. Ensuite seront exposées les lois mathématiques permettant de décrire les performances d'un dispositif thermoélectrique lors de son fonctionnement, en réfrigération ou en production d'énergie électrique, puis les lois décrivant les propriétés de transport électrique et thermique au sein des matériaux. Ce paragraphe abordera notamment l'expression de la figure de mérite sans dimensions ZT qui est utilisée dans la caractérisation et la comparaison des performances thermoélectriques des matériaux.

A la fin de ce chapitre sont présentés différents composés thermoélectriques étudiés actuellement pour des applications en thermoélectricité. Cet état de l'art présentera dans un premier temps les différents composés conventionnels utilisés actuellement dans les dispositifs thermoélectriques. Puis, les nouveaux composés actuellement développés seront décrits : intermétalliques et oxydes. Dans cette dernière partie seront plus particulièrement abordés les composés à base d'oxyde d'indium, matériau étudié durant ce travail de thèse.

2. Historique :

Les effets Seebeck, Peltier et Thomson sont les trois manifestations des phénomènes de conversion d'énergie par effets thermoélectriques. Ceux-ci ont été découverts au début du XIX^{ème} siècle mais le physicien italien Alessandro Volta (1745-1827) semble être le premier à avoir mis en évidence un phénomène thermoélectrique. En effet, dans la section « effets thermoélectriques » du livre de Mario Glozzi « Storia della Fisica » de 1796, l'auteur y rapporte qu'en 1794, A. Volta avait constaté qu'une patte de grenouille se trouvait excitée sous l'effet d'un courant électrique produit par un matériau conducteur plongé à son extrémité dans de l'eau bouillante.

En 1821, le physicien allemand Thomas Johan Seebeck (1770-1831) découvrit l'effet thermoélectrique portant son nom [SEE1822] et qui correspond à la première manifestation de la thermoélectricité. Celui-ci réalisa un circuit fermé composé de deux morceaux de métal différents (fer et cuivre) soudés ensemble et dans lequel était disposée une aiguille de boussole (figure 1). En chauffant l'une des jonctions entre les deux métaux, T. J. Seebeck remarqua que l'aiguille s'orientait dans un certain sens. Il pensa tout d'abord que ce phénomène était dû à l'apparition d'un champ magnétique engendré par une différence de température et crût ainsi avoir trouvé l'explication du champ magnétique terrestre. Il découvrit rapidement la véritable nature du phénomène : une différence de température appliquée aux jonctions de deux conducteurs de nature différente génère un courant électrique, l'aiguille s'orientant en fait dans le sens du courant électrique produit. De plus, la différence de potentiel électrique ΔV du courant produit est proportionnelle à la différence de température appliquée aux bornes du dispositif ; le coefficient Seebeck, exprimé en $V.K^{-1}$ et aussi appelé « pouvoir thermoélectrique », traduisant mathématiquement cette proportionnalité via la relation :

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

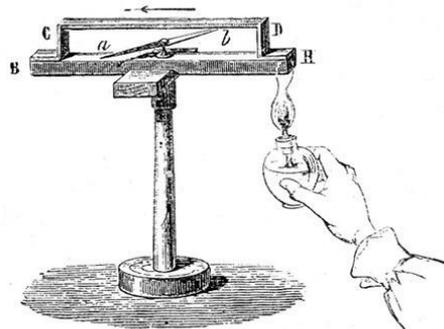


Figure 1 : schéma de l'expérience réalisée par T.J. Seebeck

Treize années plus tard, le scientifique français Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) découvrit la deuxième manifestation de la thermoélectricité [PEL1834], le phénomène inverse de celui découvert par Thomas J. Seebeck. En 1834, J. Peltier constata que le changement de sens d'un courant électrique continu entre deux matériaux conducteurs reliés entre eux pouvait engendrer une fluctuation de la température aux jonctions de ces deux matériaux : c'est l'« Effet Peltier ». Cependant, il ne put expliquer cet effet et c'est le physicien allemand Heinrich Lenz (1804-1865) qui détermina l'origine du phénomène quatre années plus tard [ALL93]. Il démontra expérimentalement que, lorsqu'un courant électrique circule entre deux conducteurs dans un sens, une diminution de la température est constatée à la jonction des deux conducteurs ; si le courant circule dans un autre sens, on constate un dégagement de chaleur.

La relation entre la chaleur Q absorbée ou dégagée aux jonctions de deux matériaux conducteurs a et b (exprimée en $[J.s^{-1}]$) et le courant I (exprimé en $[A]$) appliqué à ce circuit est donnée par le coefficient Peltier Π (exprimé en $[V]$) :

$$\Pi_{ab} = \frac{Q}{I}$$

Pourtant, la mise en relation des observations de T. Seebeck et J. Peltier ne fut établie qu'en 1851. La description de la relation entre un courant électrique et un flux de chaleur dans un matériau conducteur fut décrite par le physicien britannique William Thomson, devenu Lord Kelvin (1824-1907).

Ses travaux sur la description thermodynamique de la relation entre les effets Seebeck et Peltier lui ont permis également de prédire un troisième effet thermoélectrique, l'« effet Thomson » [THO1851]. Ce phénomène décrit un échange de chaleur entre un matériau et le milieu extérieur lorsque ce dernier est traversé par un courant électrique et est soumis à un gradient de température. En considérant x la coordonnée spatiale et τ le coefficient Thomson du matériau, le gradient de flux thermique au sein du matériau est alors donné par :

$$\frac{dQ}{dx} = I \frac{dT}{dx} \tau$$

Contrairement aux effets Seebeck et Peltier, l'effet Thomson peut être appliqué à un seul matériau. W. Thomson démontra également que les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson étaient reliés ensemble par les deux relations suivantes :

$$\pi_{ab} = S_{ab} T$$

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT}$$

La détermination du rendement de conversion d'un dispositif thermoélectrique fût établie pour la première fois de manière satisfaisante par le scientifique allemand Edmund Altenkirch (1880-1953) en 1909 [ALT09]. Il établit ainsi les caractéristiques nécessaires d'un bon matériau thermoélectrique : un coefficient Seebeck S important et une conductivité électrique σ élevée pour augmenter la puissance électrique ainsi qu'une conductivité thermique λ faible pour maximiser le gradient thermique aux bornes du dispositif. Ceci permit la définition du Facteur de Mérite ZT [GOL64] caractérisant la performance d'un matériau thermoélectrique (T correspondant à la température appliquée au composé, en K) et permettant ainsi la comparaison des propriétés thermoélectriques de différents matériaux :

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

A l'époque, les seuls conducteurs techniquement connus sont les métaux. Cependant, ces matériaux présentent des rendements thermoélectriques trop faibles (entre 0,1 et 1%) du fait d'un faible coefficient Seebeck ($S \pm 10 \mu\text{V.K}^{-1}$) et d'une conductivité thermique élevée.

C'est dans la première moitié des années cinquante avec l'essor de l'industrie des semiconducteurs que l'utilisation de ces matériaux au sein des dispositifs thermoélectriques est envisagée. En effet, les travaux réalisés par le physicien russe Abram F. Ioffe (1880 – 1960) sur les semiconducteurs montrent que ces matériaux présentent un coefficient S relativement élevé (supérieur à $100 \mu\text{V.K}^{-1}$) [IOF56]. Il devenait alors concevable de réaliser des matériaux présentant des propriétés thermoélectriques élevées ou de modifier la composition chimique de certains matériaux pour augmenter leurs performances thermoélectriques. Cependant, le coût de réalisation d'un matériau thermoélectrique performant à grande échelle limita l'utilisation des dispositifs thermoélectriques à des secteurs de niche, notamment dans le domaine du spatial, mais ne permettaient pas à ces dispositifs de concurrencer les générateurs électriques classiques et les systèmes de réfrigération par cycle de compression-détente.

Les préoccupations environnementales apparues au début des années quatre-vingt dix (relation entre le changement climatique et l'émission de gaz à effet de serre, impact des gaz utilisés dans les systèmes de réfrigération sur la destruction de la couche d'ozone, ...) donnèrent une nouvelle impulsion à la recherche de sources d'énergie alternatives, dont la découverte de nouveaux matériaux et la conception de nouveaux dispositifs thermoélectriques, ces dispositifs présentant la

possibilité de produire de l'énergie électrique sans utilisation des énergies fossiles ou sans générer de matières polluantes.

Avant d'aborder l'état de l'art des différents composés thermoélectriques découverts et développés ces vingt dernières années, le paragraphe suivant présente quelques applications actuelles et futures dans lesquelles la thermoélectricité est actuellement (ou sera) utilisée.

3. Applications :

Si la découverte des phénomènes thermoélectriques remonte au début du XIX^{ème} siècle, l'idée d'utiliser ces effets comme source d'énergie électrique ou thermique n'a été envisagée qu'en 1885 par Rayleigh [ROW95]. Jusqu'à récemment l'application courante de ce phénomène a été le thermocouple pour la mesure de la température.

Les dispositifs thermoélectriques, appelés également « modules », sont constitués d'un assemblage de semiconducteurs de type p et n connectés entre eux électriquement en série et thermiquement en parallèle, cet assemblage étant disposé généralement entre deux plaques céramiques. De par leur mode d'utilisation, les modules sont extrêmement fiables car ils ne possèdent aucune pièce mobile. Ces dispositifs sont totalement silencieux car leur fonctionnement n'entraîne aucune vibration. Jusqu'à récemment, ces dispositifs ont été utilisés dans des secteurs de niche du fait de leur coût élevé (procédé d'élaboration, composants utilisés). De plus, la faible performance de ces systèmes limita leur emploi aux domaines où il n'y avait pas d'autre source d'énergie alternative (notamment dans le domaine du spatial).

De nos jours, il est devenu facile de se procurer des dispositifs thermoélectriques, en particulier comme systèmes de refroidissement (modules à effet Peltier). Par ailleurs, de nombreux projets portent sur le développement de nouveaux thermogénérateurs pour la production d'électricité à partir de chaleur perdue (notamment produite par les moteurs thermiques).

a) Modules à effet Peltier :

Les performances actuelles des dispositifs thermoélectriques sont bien adaptées à leur utilisation en réfrigération (réfrigérateurs alimentaires (figure 2), conteneurs utilisés pour le transport d'organes, ...). Les modules à effet Peltier disponibles dans le commerce sont très utilisés pour le refroidissement de composants et systèmes électroniques (microprocesseurs sur-cadencés

(figure 2), LED, ...) afin de limiter l'échauffement des composants et ainsi augmenter leurs performances et durée de vie. Ces dispositifs thermoélectriques sont également utilisés pour le refroidissement de systèmes électroniques où la génération de vibrations doit être évitée (autodirecteur de missiles air-air infrarouges) [GOL86].

Les industriels travaillent actuellement à l'utilisation de l'effet Peltier pour créer des systèmes de climatisations. Dans le secteur automobile, cette technologie particulièrement fiable conduirait à la réalisation de systèmes climatiseurs réversibles plus performants que ceux actuellement utilisés. De plus, ces systèmes thermoélectriques sont plus compacts et plus simples à fabriquer que les systèmes actuels. Enfin, ceux-ci n'utilisent aucun gaz réfrigérant (impact sur l'effet de serre) [YAN09]. Dans ce domaine, la société Amerigon commercialise depuis 1999 un modèle de siège automobile chauffant ou refroidissant basé sur l'utilisation de dispositifs thermoélectriques.

D'autres groupes de recherche travaillent également à l'intégration de microdispositifs à effet Peltier à des fibres textiles, voire à la fabrication de textiles thermoélectriques, afin de réaliser des vêtements intelligents, capables de réchauffer (ou refroidir) la peau [CHA08]. Ces recherches intéressent beaucoup les militaires afin d'équiper de systèmes de climatisation portables de faible masse les soldats intervenant dans des milieux désertiques ou polaires. Ces vêtements intelligents pourraient être également utilisés par des personnes travaillant dans des zones de fortes températures (pompiers mais également ouvriers sidérurgistes, artisans verriers,).

Enfin, les modules offrant un contrôle très précis de la température (thermostabilisation), ils sont donc utilisés dans certains appareils de mesure où la température doit être parfaitement ajustée et stabilisée (polarimètre par exemple) [ERS08].



Figure 2 : microprocesseur et glacière de camping équipés de modules à effet Peltier

b) Thermogénérateurs :

Les thermogénérateurs les plus connus sont les Radioisotopes Thermoelectric Generators (RTG) [OBR08]. Ces dispositifs utilisent le rayonnement naturel de la décomposition d'un élément radioactif (^{238}Pu , ^{90}Sr ou ^{210}Po par exemple) comme source de chaleur ($\sim 1000^\circ\text{C}$). Ces systèmes ont été développés pour l'alimentation électrique d'équipements requérant une source d'énergie stable et fiable, sur plusieurs années et sans maintenance. Ces générateurs sont utilisés, par exemple, pour l'alimentation électrique de systèmes placés dans des environnements isolés ou inaccessibles (phares et balises de navigation [LEV05], stations météo [OPP93], ou encore, de manière surprenante, dans certains pacemakers [CHA95]). L'utilisation la plus connue des RTG concerne les sondes spatiales (figure 3) [OBR08]. Dans ce cas précis, l'utilisation de ce type de générateurs est impérative car, lorsqu'une sonde est envoyée au-delà de Mars, les panneaux solaires ne reçoivent plus assez de rayonnement solaire pour l'alimentation des instruments de la sonde. Les thermogénérateurs RTG ont prouvé la grande fiabilité des dispositifs thermoélectriques. En effet, nous pouvons citer l'exemple de la sonde spatiale américaine Voyager qui a été lancée en 1967 et qui continue à transmettre des informations depuis les confins du système solaire, plus de 40 ans après son lancement.

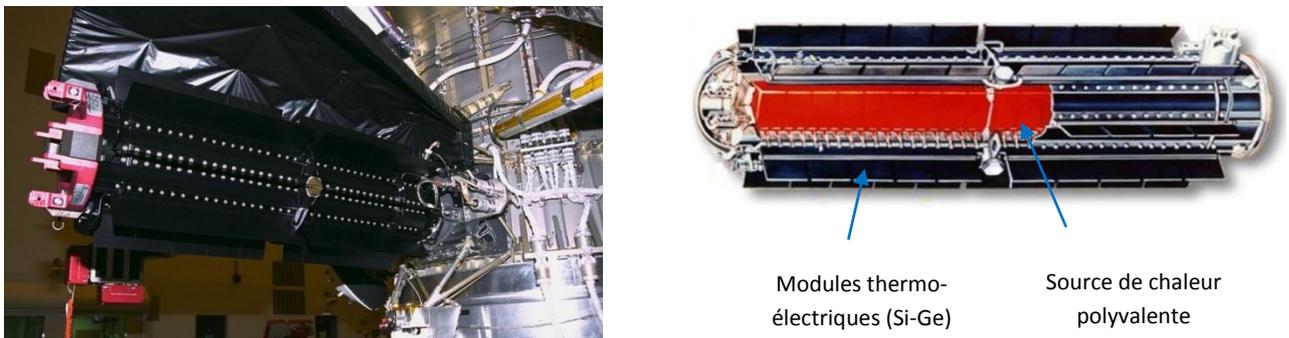


Figure 3 : représentation et description d'un RTG

Actuellement, l'utilisation la plus prometteuse de thermogénérateurs concerne le recyclage de chaleur perdue en énergie électrique, notamment en utilisant les énormes quantités de chaleur produites par l'industrie et le secteur automobile. Concernant l'automobile, 70% de l'énergie produite par un moteur thermique lors de la combustion du carburant est perdue sous forme de chaleur [YAN09, ESP10]. L'utilisation de thermogénérateurs placés sur la ligne d'échappement permettrait la transformation de cette chaleur en énergie électrique et pourrait alimenter les différents dispositifs électroniques de la voiture (figure 4). L'énergie produite par ces thermogénérateurs permettrait de réduire l'utilisation d'un alternateur, entraînant ainsi une diminution de la consommation en carburant. Des prototypes équipés de ces dispositifs (BMW, GM)

roulent actuellement et les tests ont montré qu'à 125 Km/h le dispositif génère suffisamment d'électricité pour se passer d'un alternateur, entraînant ainsi une économie de carburant d'environ 5%. Les thermogénérateurs permettront donc de diminuer la consommation en carburant et donc de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

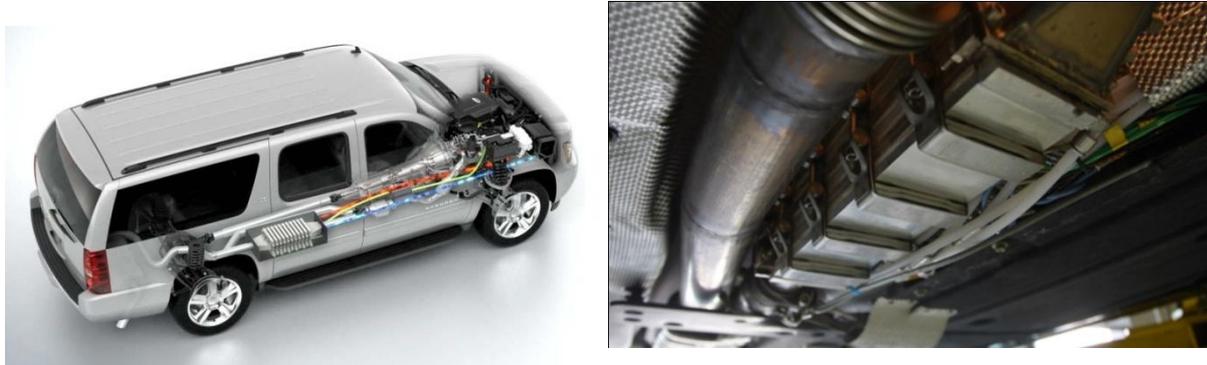


Figure 4 : représentations de générateurs thermoélectriques équipant des prototypes de véhicule

En utilisant la différence de chaleur entre le corps humain et l'air ambiant il devient possible de réaliser des appareils auto-alimentés en énergie. L'exemple le plus connu est la montre Thermic de Seiko (figure 5) [KIS99]. Le gradient de température entre le poignet et l'air ambiant est de 1 K. Des modules implantés dans la montre délivrent au maximum 22 μ W sous 300mV et un amplificateur de tension est donc utilisé pour augmenter la tension à 1,5 V. De cette manière, il devient possible d'alimenter la batterie de la montre. L'utilisation de thermogénérateurs est également expérimentée pour l'alimentation électrique d'appareils médicaux qui sont utilisés pour le suivi de certains patients (figure 5). Cela évite ainsi aux patients les fréquents passages nécessaires dans les centres médicaux liés au changement de la batterie équipant l'appareil d'analyse. L'autonomie fortement accrue de ces appareils médicaux permet ainsi un suivi à distance du patient et une amélioration de son confort de vie [LEO10].



Figure 5 : montre et appareil médical (oxymètre à pouls) alimentés par des dispositifs thermoélectriques

Différents travaux portent également sur la réalisation de textiles thermoélectriques [LEO09]. Pour les militaires, la possibilité d'équiper les soldats du futur de « vêtements thermoélectriques » permettrait d'alimenter l'ensemble de l'équipement tactique de combat porté par les soldats (GPS, système de transmission d'informations, ...). En utilisant ces textiles, un gain de poids (jusqu'à 30%) est espéré car l'utilisation de ces thermogénérateurs permettrait de se passer des batteries habituellement utilisées pour l'équipement tactique. Dans le domaine civil, l'utilisation de ces textiles permettrait la création de « vêtements intelligents » permettant le rechargement d'un téléphone portable par exemple.

4. Equations fondamentales :

a) Effet Seebeck :

Lorsqu'un matériau conducteur électrique homogène et isotrope est soumis à un gradient de température $\vec{\nabla}T$, un gradient énergétique apparaît aux bornes du conducteur car l'énergie moyenne des électrons est plus élevée du côté chaud. Les porteurs de charge (électrons, trous) vont alors diffuser du côté chaud vers le côté froid, ce déplacement créant ainsi un gradient de potentiel qui va induire un champ électrique \vec{E} . La relation entre le champ \vec{E} et le gradient de température $\vec{\nabla}T$ est alors décrite par la relation suivante :

$$\vec{E} = S\vec{\nabla}T$$

Le coefficient S traduit le pouvoir thermoélectrique (PTE) absolu du matériau, appelé coefficient Seebeck, exprimé en $V.K^{-1}$. Le signe de ce coefficient dépend du type de porteurs de charge : il sera négatif si les porteurs de charge sont des électrons, positifs si ce sont des trous.

b) Effet Peltier :

Dans ce cas, lorsque le conducteur électrique est soumis à un gradient de potentiel, il apparaît un flux de charges \vec{j} mais également un flux de chaleur \vec{q} tel que :

$$\vec{q} = \pi\vec{j}$$

Le coefficient π est appelé coefficient Peltier. Celui-ci peut-être négatif ou positif.

Dans le cas d'un circuit constitué de deux conducteurs a (de coefficient Peltier π_a) et b (π_b) dans lequel circule un courant I, une discontinuité du flux de chaleur va apparaître au niveau de la jonction des deux matériaux. Lorsque le courant circule du conducteur a vers le conducteur b (en supposant $\pi_a > \pi_b$) un dégagement de chaleur se produit au niveau de la jonction. Dans le cas contraire ($\pi_a < \pi_b$), une absorption de chaleur sera observée. Si le sens du courant est inversé (de b vers a), les observations seront inversées.

c) Effet Thomson :

Ce troisième effet thermoélectrique lie l'échange de chaleur entre un matériau conducteur avec son environnement. Lorsque le matériau est soumis à un gradient de température et traversé par un courant électrique, le taux de chaleur échangée par unité de temps et de volume Q_T est exprimée par :

$$Q_T = - \tau \vec{j} \cdot \vec{\nabla} T$$

Dans cette relation, le coefficient τ est le coefficient Thomson.

W. Thomson démontra en s'appuyant sur une théorie de la thermodynamique réversible que les coefficients S , π et τ pouvaient être reliés entre eux par les deux équations suivantes :

$$\begin{cases} \pi = ST \\ \tau = T \frac{dS}{dT} \end{cases}$$

Malgré le fait que ces deux relations aient été établies en se basant sur une théorie de la thermodynamique réversible (alors que les phénomènes de conduction électrique et thermique sont irréversibles), elles se sont néanmoins révélées exactes.

5. Performances des dispositifs thermoélectriques :

a) Rendement et facteur de mérite :

Les dispositifs thermoélectriques peuvent être utilisés comme système réfrigérant ou comme générateur électrique (figure 6). Comme nous l'avons vu précédemment, ces dispositifs sont constitués de matériaux semiconducteurs p et n reliés entre eux par des connexions métalliques.

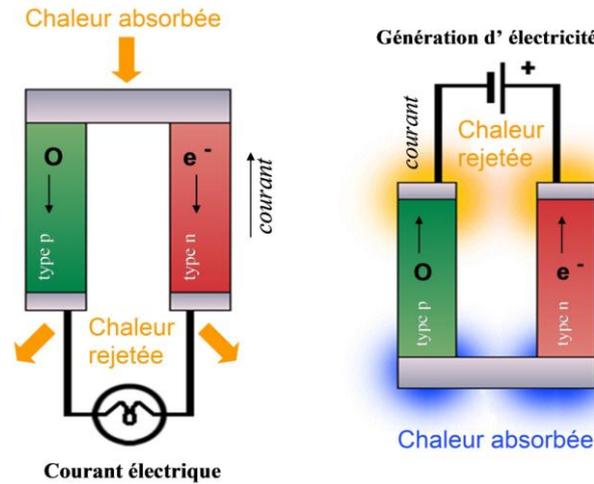


Figure 6 : thermocouples fonctionnant en réfrigération (a) ou en génération d'électricité (b)

Lorsqu'un générateur de courant électrique alimente le dispositif thermoélectrique constitué d'un seul thermocouple, il y aura, sous l'effet du passage de courant, soit absorption soit dégagement de chaleur au niveau des jonctions métal/semiconducteur. Si on met un objet en contact avec la jonction froide, il sera alors possible de le refroidir. Le dispositif fonctionne alors comme un réfrigérateur. L'efficacité des systèmes réfrigérants est caractérisée par le Coefficient de Performance (COP), traduit par la relation :

$$COP = \frac{Q_f}{P}$$

où Q_f représente la puissance calorifique absorbée par l'objet disposé du côté froid du thermocouple et P la puissance fournie par le générateur.

Dans le cas où le système est disposé dans un gradient de température, celui-ci génère alors un courant du fait du déplacement des porteurs de charges dans les branches p et n. Le générateur thermoélectrique peut alors être caractérisé par son rendement énergétique η (inférieur à l'unité) :

$$\eta = \frac{P_u}{Q_c}$$

P_u représente ici la puissance électrique utile générée et Q_c la puissance calorifique apportée par la partie chaude du gradient thermique.

Les coefficients COP et η peuvent cependant être maximisés en optimisant le courant électrique provenant de la source dans le premier cas, ou bien la géométrie des semi-conducteurs p et n (second cas). Les coefficients COP et η maximisés peuvent alors s'écrire :

$$(COP)_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} + 1}$$

$$\eta_{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} + \frac{T_f}{T_c}}$$

Dans ces expressions, T_m représente la température moyenne de fonctionnement, T_c et T_f indiquent respectivement les températures des parties chaude et froide du gradient thermique. Le coefficient Z_{pn} est appelé le Facteur de Mérite du thermocouple (exprimé en K^{-1}) et est décrit par la relation :

$$Z_{pn} = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left[(\rho_p \lambda_p)^{1/2} + (\rho_n \lambda_n)^{1/2} \right]^2}$$

Dans cette expression, ρ représente la résistivité électrique du matériau (p ou n) et λ sa conductivité thermique. Les performances des dispositifs thermoélectriques ne peuvent dépasser celles correspondants à une machine idéale (machine de Carnot) car ceux-ci sont assimilés à des machines thermiques dithermes et obéissent donc aux lois de la thermodynamique. L'expression des coefficients $(COP)_{max}$ et η_{max} montre que le rendement de conversion des dispositifs thermoélectriques est donc lié à la différence de température aux bornes du dispositif et à la valeur du facteur Z_{pn} . Dans les deux cas (réfrigérateur ou générateur), plus la valeur du coefficient Z_{pn} sera élevée, plus le rendement de conversion sera important.

Lorsque l'on s'intéresse aux propriétés thermoélectriques d'un matériau donné, il faut alors prendre uniquement en compte le Facteur de Mérite thermoélectrique pour ce seul matériau :

$$Z = \frac{S^2}{\rho \lambda} = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} = \frac{PF}{\lambda}$$

Le paramètre $PF = S^2 \sigma$ définit le Facteur de Puissance qui indique la puissance utile libérée par le matériau lorsque celui-ci génère du courant. Le facteur Z étant dépendant de la température, on le représente le plus souvent sous la forme ZT , le Facteur de Mérite adimensionnel. Ainsi il est possible de caractériser les propriétés thermoélectriques du matériau à une température donnée.

b) Caractéristiques d'un bon matériau thermoélectrique :

D'après l'expression du facteur de mérite adimensionnel ZT , il apparaît immédiatement que l'on peut définir le matériau thermoélectrique idéal comme étant celui qui posséderait à la fois un coefficient Seebeck S élevé, une résistivité électrique ρ et une conductivité thermique λ faibles :

- plus S est élevé, plus la conversion thermoélectrique sera importante
- une faible résistivité ρ améliore les propriétés de transport des porteurs de charge et réduit les pertes par effet Joule
- une faible conductivité λ permet de maintenir le gradient de température aux extrémités du dispositif

Ces trois paramètres ne sont pas indépendants les uns des autres et sont reliés à la concentration des porteurs de charge, ainsi qu'à des facteurs structuraux et microstructuraux. De plus, leur comportement n'évolue pas de la même manière avec l'augmentation du taux de porteurs n comme le montre la figure 7. Ainsi, la diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation du taux de porteurs conduira à une diminution du coefficient S . De même, cette augmentation du taux de porteurs engendrera une augmentation de la conductivité thermique.

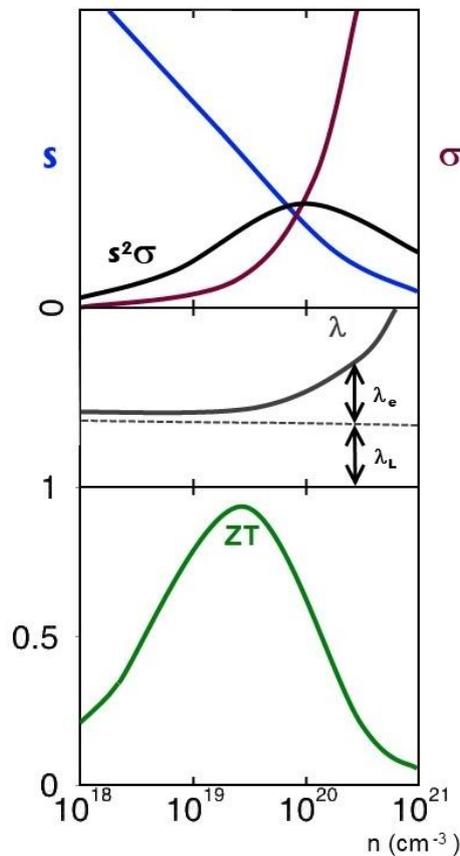


Figure 7 : évolution des paramètres S , ρ , λ ($= \lambda_e + \lambda_L$) et ZT en fonction du taux de porteurs [OHT05]

Au final, à température ambiante, le paramètre ZT sera maximisé pour un taux de porteurs de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} , ce qui correspond à des matériaux semiconducteurs fortement dopés (voire dégénérés) ou à des semimétaux.

Les recherches menées dans le but d'optimiser et d'améliorer les propriétés thermoélectriques des matériaux reposent sur deux stratégies. La première vise à la réalisation de nouveaux matériaux massifs pouvant amener à un découplage des propriétés électriques et thermiques. Le but est de créer un matériau présentant simultanément une conductivité thermique faible et une conductivité électrique élevée (mobilité importante des porteurs de charges). Ce concept est appelé PGEC pour Phonon Glass Electron Crystal. Le second axe de recherche porte sur l'étude des systèmes de basse dimensionnalité dans lesquels au moins une des dimensions de l'objet est de l'ordre de quelques nanomètres. Dans ces systèmes, les phénomènes de transport sont totalement différents de ceux observés dans les matériaux massifs de même composition et le confinement quantique permet également d'augmenter significativement la figure de mérite (cette thématique sera développée dans la deuxième partie du chapitre III).

Afin de bien comprendre ces différentes approches, il est nécessaire de détailler dans le paragraphe suivant les différentes relations entre le facteur de mérite ZT , les propriétés de transport électrique et thermique, la température et la concentration des porteurs de charge dans les matériaux. Celles-ci peuvent être en partie déterminées à partir de l'équation de Boltzmann, comme l'a montré A. Ioffe dans les années 50 [IOF56].

c) Relations entre les paramètres thermoélectriques, le taux de porteur et la température :

I. Expression du coefficient Seebeck :

Le coefficient Seebeck S peut être décrit comme la chaleur ramenée à un porteur de charge ($S \approx C/q$), avec q la charge électrique du porteur.

Dans le cas d'un métal, les porteurs de charges sont considérés comme un gaz d'électrons, pour lequel chaque particule possède une énergie $E = \frac{3}{2}(k_B T)$ où k_B est la constante de Boltzmann. Pour les métaux, S peut s'exprimer de la manière suivante en fonction de l'énergie de Fermi E_F :

$$S \approx \frac{C}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e}\right) \frac{k_B T}{E_F}$$

Les métaux possèdent une valeur de S de l'ordre de quelques $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante. Lorsque la température diminue ($E_F \gg k_B T$), S diminue également.

Dans le cas d'un semiconducteur, nous devons considérer le franchissement préalable du gap d'énergie E_g par la particule chargée. L'expression de S devient :

$$S \approx \frac{C}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e}\right) \frac{E_g}{k_B T}$$

La valeur de S est plus élevée dans les semiconducteurs (elle peut atteindre quelques $\text{mV}\cdot\text{K}^{-1}$ dans les semiconducteurs de haute pureté). La valeur de S augmente, lorsque la température diminue.

Dans le cas d'un métal ou d'un semiconducteur fortement dopé, l'expression du coefficient Seebeck peut également être exprimée de la manière suivante en fonction du taux de porteurs de charge :

$$S \propto m^* T n^{-2/3}$$

où m^* représente la masse effective des porteurs de charge. La valeur de S augmente lorsque le taux de porteurs de charge diminue.

II. Relations liées au transport électrique :

La conductivité électrique σ est reliée à la concentration des porteurs de charge n par la relation suivante :

$$\sigma = n e \mu$$

Dans cette expression, e désigne la charge élémentaire ($e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$) et μ la mobilité des porteurs de charge.

Dans le cas des métaux, les électrons occupent partiellement la bande de conduction et une augmentation de la température va provoquer une diminution de la conductivité électrique car les vibrations du réseau cristallin (phonons) vont s'accroître et entraîner une baisse de la mobilité électronique. Concernant les semiconducteurs, les électrons (semiconducteurs type-n) ou trous (types-p) vont se situer respectivement près de la bande de conduction ou près de la bande de valence. Une élévation de la température va conduire à une augmentation du nombre de porteurs de charge mobiles et donc à une augmentation de la conductivité.

III. Relations liées au transport thermique :

La conductivité thermique λ d'un matériau est dépendante de deux contributions, la chaleur pouvant être transportée par les électrons, λ_e , et par les vibrations atomiques du réseau, λ_L , les phonons :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L$$

La conductivité thermique liée aux électrons est reliée à la conductivité électrique σ par la relation de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = L_0 \sigma T$$

où L_0 correspond au nombre de Lorentz ($L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2,45 \times 10^{-8} V^2.K^{-2}$). Quant à la contribution phononique, celle-ci est exprimée par la relation suivante :

$$\lambda_L = \frac{1}{3} \times (v_s C L_{ph})$$

dans laquelle apparaissent les termes v_s , la vitesse du son, C , la chaleur spécifique du réseau et L_{ph} , le libre parcours moyen des phonons (quantum de vibration dans un solide cristallin). Pour des températures supérieures à 300 K, dans la plupart des matériaux, les termes C et L_{ph} deviennent indépendants de la température et la contribution phononique de la conductivité thermique ne dépend plus que du libre parcours moyen des phonons.

A basse température, le libre parcours moyen des phonons dépend de la taille des grains et de la présence de défauts tandis qu'à hautes températures, les interactions phonons-phonons conduisent à la diminution du libre parcours moyen.

d) Optimisation de la Figure de mérite ZT :

Lorsque l'on retranscrit l'expression du facteur de mérite en tenant compte de la loi de Wiedemann-Franz [GRA96], on obtient :

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{L_0 T \sigma + \lambda_L} = \frac{S^2 \lambda_e}{L_0 \lambda_e + \lambda_L} = \frac{S^2}{L_0} \frac{1}{1 + \frac{\lambda_L}{\lambda_e}}$$

Il apparaît donc clairement que l'optimisation du coefficient ZT passe par la diminution de la contribution phononique à la conductivité thermique tout en évitant de diminuer la conductivité

électrique. En effet, ZT croît avec le facteur λ_e/λ_L donc avec le facteur σ/λ_L . Ceci nous indique donc que l'amélioration des propriétés thermoélectriques du matériau passe par la recherche de mécanismes permettant de diminuer la propagation des phonons (diffusion) sans affecter celle des porteurs de charge, c'est-à-dire obtenir un matériau qui aurait la conductivité électronique d'un cristal et la conductivité thermique d'un verre : c'est le concept Phonon Glass Electron Crystal (PGEC) proposé par G.A. Slack [SLA95].

L'utilisation de la théorie de Boltzmann montre que les performances thermoélectriques les plus intéressantes sont obtenues pour des matériaux semiconducteurs. Dans ces matériaux, ZT dépend des paramètres E_g (le gap) et d'une constante B :

$$ZT = f\left(\frac{E_g}{kT}, B\right)$$

$$B \propto T^{5/2} (m^*)^{3/2} \frac{\mu}{\lambda_L}$$

En se basant sur l'expression de la constante B et le concept PGEC (diffusion des phonons), il devient possible d'établir des critères pour le choix et l'optimisation de matériaux à fort pouvoir thermoélectrique.

e) Sélection des matériaux :

Des informations qualitatives sur la sélection des matériaux peuvent être obtenues via les expressions du facteur de mérite ZT en fonction de E_g et du coefficient B . Les matériaux les plus intéressants seront par exemple les suivants :

- les composés multi-éléments de masse atomique élevée à grande maille favorisent une valeur de λ_L faible
- la réalisation de solutions solides permettra d'optimiser le paramètre μ/λ_L
- les composés constitués d'atomes présentant une faible différence d'électronégativité présentent généralement une mobilité des porteurs de charge plus élevée
- les semi-conducteurs possédant une densité d'états au niveau de Fermi variant fortement présentent un pouvoir thermoélectrique élevé

Les paramètres structuraux vont également jouer un rôle important sur la diminution de la conductivité thermique des matériaux. Dans les structures cristallines, un ou plusieurs mécanismes de diffusion des phonons ont été mis en évidence :

- dans les matériaux à structures complexes : le nombre de modes des phonons optiques (vibrations des atomes en opposition de phase) va être augmenté, la chaleur étant transportée principalement par les phonons acoustiques (lorsque les atomes vibrent en phase)
- dans les matériaux « cages », l'insertion d'atomes lourds au centre de polyèdres complexes (les cages), et qui sont susceptibles de vibrer indépendamment du réseau, va engendrer des interactions vibratoires avec les atomes du réseau qui vont diffuser les phonons
- la présence de lacunes ou la formation de solutions solides entre différents matériaux de même nature vont induire une augmentation du désordre et provoquer la diffusion des phonons par un phénomène de fluctuation de masse sur un ou plusieurs sites cristallographiques
- la présence d'impuretés ou de défauts ponctuels
- l'importance de la taille des grains : les joints de grains sont des zones de diffusion des phonons

6. Etat de l'Art :

Les différents travaux de recherche menés dans les laboratoires ont permis d'identifier de nombreux composés présentant des propriétés thermoélectriques intéressantes, et ce, dans des gammes de température allant de la température ambiante à plus de 1000°C.

La compréhension des mécanismes de transports électrique et thermique ont permis d'élaborer de nouvelles stratégies pour développer des matériaux présentant des performances thermoélectriques accrues. Tous ces travaux ont contribué à une amélioration importante des performances de conversion dans les dispositifs thermoélectriques. Le paragraphe suivant présente les matériaux représentatifs des avancées effectuées dans le domaine de la thermoélectricité.

Les matériaux conventionnels, utilisés pour certains dans différents dispositifs thermoélectriques commerciaux, seront tout d'abord décrits. Les matériaux actuellement développés dans les laboratoires seront ensuite présentés (intermétalliques, oxydes). Dans cette

partie, le développement des matériaux oxydes pour des applications thermoélectriques à haute température sous air sera plus particulièrement abordé.

a) Les matériaux conventionnels :

I. Bi_2Te_3 :

Les composés à base de tellure de bismuth sont les matériaux les plus couramment utilisés dans les dispositifs thermoélectriques, principalement pour des applications en réfrigération. Le composé Bi_2Te_3 présente une structure rhomboédrique (groupe d'espace $R3m$) comportant un empilement de plans $\text{Te}(1)\text{-Bi-Te}(2)\text{-Bi-Te}(1)$ suivant la direction c (figure 8). Un atome $\text{Te}(1)$ a six plus proches voisins : trois $\text{Te}(1)$ et trois Bi , tandis qu'un atome $\text{Te}(2)$ aura six atomes Bi comme plus proches voisins. La liaison $\text{Te}(2)\text{-Bi}$ est covalente et la liaison $\text{Te}(1)\text{-Bi}$ est ionocovalente. Quant aux liaisons $\text{Te}(1)\text{-Te}(1)$, celles ci sont de type Van der Waals entre deux couches adjacentes [FRA58]. Cette organisation de la structure engendre des propriétés de transports électrique et thermique qui sont fortement anisotropes. Par exemple, la conductivité thermique λ est deux fois moins importante dans la direction de l'axe c ($\lambda = 0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ suivant l'axe c et $\lambda = 1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dans le plan ab) [TRI06].

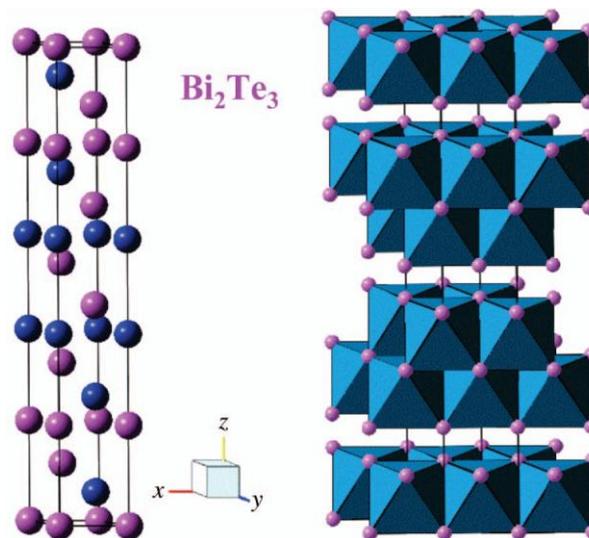


Figure 8 : structure cristallographique du composé Bi_2Te_3 . Les atomes de couleur bleu correspondent à Bi et ceux de couleur violet à Te [TRI06]

Les cristaux de Bi_2T_3 synthétisés présentent une non stoechiométrie qui leur confère un comportement de type p. Les matériaux de type n sont eux obtenus lorsque le mélange initial est constitué d'un excès de Te ou bien lorsque des éléments I ou Br sont ajoutés au mélange initial.

La figure de mérite ZT du composé peut être améliorée via la formation de solutions solides entre les composés Sb_2Te_3 et Bi_2Sb_3 . Ces solutions solides vont permettre de diminuer la conductivité thermique du matériau, par diffusion des phonons acoustiques de faible longueur d'onde, sans dégrader ses propriétés de transport électrique. Les composés de formulation $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (type n) et $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (type p) présentent une ZT proche de l'unité à température ambiante [TRI06].

Ces matériaux sont utilisés pour une gamme de température allant de 200 à 450 K. Au-delà, le composé n'est plus stable thermiquement.

II. PbTe :

PbTe est un matériau qui répond typiquement aux critères de sélection des matériaux thermoélectriques : il est composé d'éléments de masse atomique élevée. De plus, il présente une conductivité thermique relativement faible (λ_L est proche de $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K). Le matériau possède une structure cubique de type NaCl, et les propriétés thermoélectriques du matériau sont donc isotropes.

La réalisation de matériaux de type p ou n est possible par simple écart à la stoechiométrie ou par substitution sur les sites Pb ou Te [ROW89]. La préparation de solutions solides (PbTe-SnTe) a permis de montrer une baisse de la conductivité thermique du réseau sans affecter les propriétés de transport électroniques.

La dépendance en température de la ZT montre que celle-ci est faible à température ambiante mais atteint $\sim 0,7$ à 700 K [TRI06].

Ces matériaux ont été très étudiés pour des applications comme RTG. Cependant, des problèmes de stabilité chimique sont constatés sur les composés de type p. Ces matériaux peuvent être utilisés dans une gamme de température allant de 450 à 800 K. Au-delà, des problèmes de sublimation apparaissent et il est alors nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée (typiquement, un mélange argon-hélium) [YAN06].

D'autres structures dérivées du composé PbTe ont également été étudiées, notamment les composés du type $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ (appelé LAST pour Lead Antimony Silver Tellurium). Des valeurs de

ZT proches de l'unité ont été mesurées pour $m = 10$ à 700K. Pour $m = 18$, ZT atteint alors 2,2 à 800 K [HSU04].

L'inconvénient majeur de ces composés reste leur forte teneur en Pb qui limite l'utilisation de ces composés dans les pays où la législation le permet (aux Etats-Unis ces composés peuvent être utilisés, pas en Europe).

III. Composés TAGS (pour Tellurium-Antimony-Germanium-Silver) :

Ces composés sont obtenus par solutions solides entre les alliages AgSbTe_2 et GeTe et ils peuvent être représentés suivant la formulation $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$ où x représente le nombre de moles de GeTe . La structure cristallographique de ces matériaux est relative à celle du composé PbTe .

Le composé $(\text{AgSbTe}_2)_{0.15}(\text{GeTe})_{0.85}$ présente de très bonnes valeurs de ZT, liée à des propriétés de transports électrique et thermique optimales dans cette famille de matériaux [SNY08]. De plus, cette composition présente de bonnes caractéristiques mécaniques, ce qui est un point important pour l'utilisation de ces matériaux au sein des dispositifs thermoélectriques.

Des études en microscopie électronique en transmission ont montré la présence de phases nanométriques AgSb dans la matrice PbTe . La difficulté de contrôler la nature, la taille et la dispersion des phases AgSb semblent responsables de la dispersion des valeurs de ZT reportées dans la littérature [LIN05]. Ces composés ne sont pas utilisés dans les modules commerciaux.

IV. Alliages Si-Ge :

Les alliages de formulation $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sont des matériaux performants à hautes températures et ont donc été très utilisés dans les sondes spatiales. En effet, ceux-ci peuvent fonctionner jusqu'à des températures de 1300 K sans dégradations notables [OBR08].

Alors que les éléments Si et Ge présentent des conductivités thermiques élevées, leur alliage diminue la conductivité thermique liée au réseau. Les performances élevées de ces matériaux ont permis de remplacer les alliages PbTe habituellement employés dans les thermogénérateurs à radioisotopes.

Les composés semiconducteurs p et n sont préparés par dopage au B ou P, respectivement. Les formulations les plus intéressantes du point de vue thermoélectrique ont été observées dans les composés riches en Si (pour $x = 0.1-0.3$), avec des figures de mérite ZT atteignant 0,7 à haute température [YAM00, TRI06].

Les composés actuellement utilisés dans les dispositifs thermoélectriques présentent de nombreux désavantages malgré leurs performances intéressantes (figure 9): ils sont chers (germanium-tellure), toxiques (plomb) et sont composés d'éléments lourds (bismuth-plomb-tellure). Pour des applications thermoélectriques à grande échelle, il apparaît donc nécessaire d'élaborer de nouveaux composés selon de nouveaux concepts (PGEC, nanostructuration) ou bien d'étudier de nouvelles familles de composés (oxydes) en fonction des applications choisies.

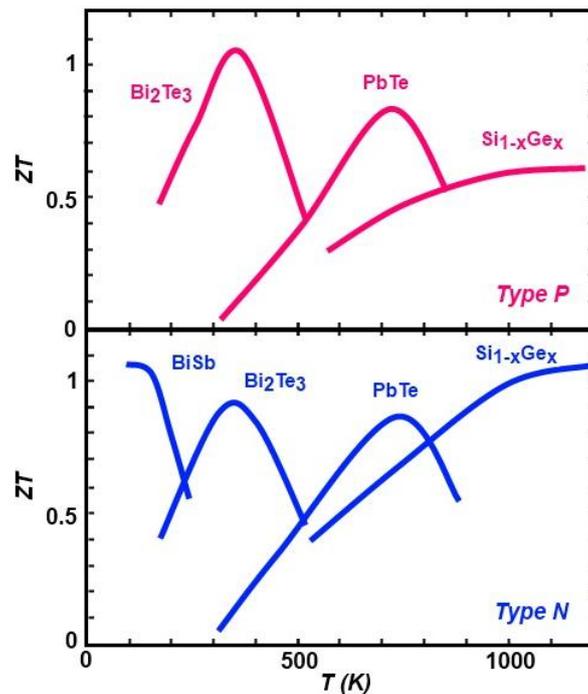


Figure 9 : évolution de la figure de mérite ZT des composés thermoélectriques conventionnels en fonction de la température

b) Les nouveaux matériaux thermoélectriques :

I. Intermétalliques :

- Skutterudites :

Les skutterudites ont une structure cubique (de type CoAs_3) composée de 8 octaèdres TX6 (avec $T = \text{Co, Rh, Ir}$ et $X = \text{P, As, Sb}$) qui sont liés entre eux par les sommets (figure 10). La disposition des octaèdres crée un large site vacant au centre de la maille qui est susceptible d'être occupé par des atomes de degré d'oxydation variable (monovalent : K ou Na ; divalent : Ca, Sr ou Ba ; trivalent : La, Ce, Pr, Nd, Th, U, ou de valence mixte : Yb). Les vibrations de l'atome inséré dans le site vacant va permettre de diminuer la conductivité thermique du matériau par diffusion des phonons et permet d'améliorer ainsi les performances thermoélectriques du matériau [NOL99]. Plus l'atome inséré est petit et lourd, plus les amplitudes de vibration de l'atome seront importantes et conduiront à une diminution significative de la conductivité thermique de réseau.

Les skutterudites, dans lesquelles de l'antimoine est substitué, sont les plus étudiées car ce sont elles qui présentent les cages de plus grandes dimensions. Ce sera donc dans ce type de composé que la conductivité thermique sera la plus diminuée. Par exemple, la figure de mérite ZT pour les formulations de type p et n, $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ et $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$, atteint une valeur proche de 1,4 pour des températures supérieures à 900°C [SAL96].

De nombreuses formulations chimiques sont réalisables dans cette famille de matériaux car il est possible de moduler les propriétés de transport thermique en jouant sur la nature de l'atome inséré dans la structure [MOR97] mais des substitutions atomiques sont également possibles et permettent ainsi de jouer sur les propriétés électriques du composé. Cependant, il a été remarqué qu'un faible taux de remplissage de la structure permettait d'obtenir un meilleur facteur de puissance par comparaison avec des structures complètement remplies. Un remplissage partiel de la structure permet d'optimiser le taux de porteurs tout en réduisant la conductivité thermique grâce aux centres de diffusion des phonons.

L'inconvénient majeur de ces composés demeure leur instabilité en raison de la sublimation de l'élément Sb à haute température.

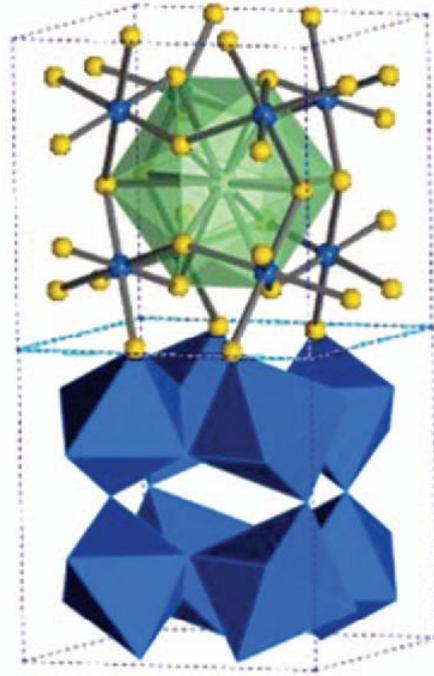


Figure 10 : Structure cristallographique d'une skutterudite. L'atome hôte se situe dans la structure verte, entourée d'atomes jaunes (éléments Bi, Sb, As, P ou N). Les sites métalliques sont représentés en bleu. L'environnement octaédrique de ces sites est représenté en bleu dans la partie inférieure de la figure [NOL06]

- Clathrates :

Les clathrates sont des solides périodiques dans lesquels des atomes (typiquement Si, Ge ou Sn), reliés entre eux sous forme de tétraèdres, vont former un réseau de cages dans lesquelles peuvent être insérés d'autres types d'atomes [KAS65] (figure 11). Les atomes de la structure peuvent adopter différents arrangements et les clathrates sont donc classés par type (type-I, ..., type-X). Les clathrates de type-I, type-II, type-VIII et type-IX ont été beaucoup étudiés pour des applications en thermoélectricité [CED10, ZAI10].

En effet, ces matériaux présentent une conductivité thermique très faible, essentiellement liée à la présence des atomes hôtes dans les cages qui vont diffuser les phonons. En fonction du type de clathrate, un remplissage total ou partiel de la structure est possible. Ceci permet de contrôler le taux de dopage et ainsi ajuster le facteur de puissance du matériau.

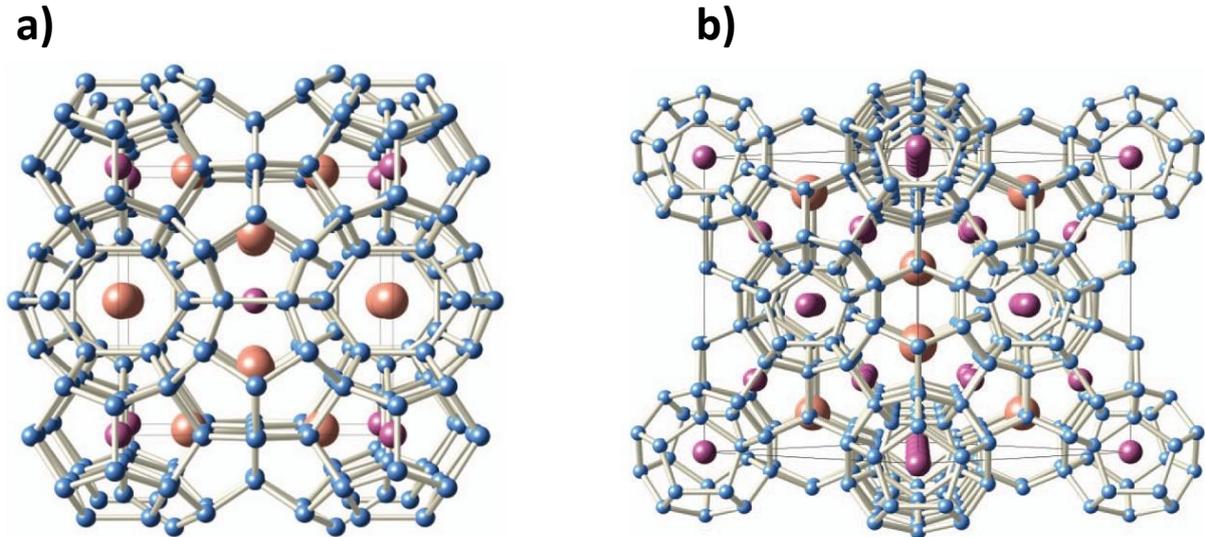


Figure 11 : structure cristallographique d'un clathrate de type I (a) et de type II (b). Le réseau atomique est représenté en bleu tandis les atomes hôtes sont représentés en orange et violet en fonction de la cage qu'il occupe [NOL06]

De ce fait la chimie de ces composés est également très riche car il est possible de moduler les propriétés thermoélectriques de ces matériaux en fonction de la nature des atomes remplisseurs mais aussi de travailler sur des substitutions atomiques pour optimiser les propriétés de transport électrique [MUD02]. Dans le cas des clathrates de type II, les atomes interstitiels peuvent même jouer simultanément un rôle de dopants et de centres de diffusion des phonons [NOL05].

L'une des valeurs de ZT les plus élevées observées dans ce type de matériaux a été reportée pour le composé $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ($ZT = 1,35$ à 900 K) [SAR06].

Cependant, le contrôle de la stoechiométrie du composé est difficile et peut engendrer l'apparition de phases secondaires. De plus, les clathrates présentent une résistance à la corrosion insuffisante dans l'air et leur point de fusion est bas [ZAI08].

- Phases de Zintl :

Parmi les différents matériaux « PGEC » actuellement développés, les composés ternaires polycristallins de type p dérivés des phases de Zintl $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ se révèlent parmi les plus prometteurs. Ces composés sont d'ailleurs très étudiés par la NASA afin d'être intégrés dans des

thermogénérateurs RTG car leurs performances thermoélectriques à hautes températures (> 900 K) sont quatre fois supérieures à celles des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ actuellement utilisés [BRO06].

Les phases de Zintl présentent une formulation chimique $\text{A}_{14}\text{MPn}_{11}$ dans laquelle A est un terre rare ou un alcalin, M un métal de transition et Pn un pnictogène. Les phases $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ont été tout d'abord étudiées du fait de leurs intéressantes propriétés magnétiques, optiques et de transport. C'est en 2006 que des caractéristiques thermoélectriques prometteuses ont été rapportées dans la littérature [BRO06]. L'intérêt du composé $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ repose sur ses excellentes propriétés de transport électronique alliées à sa structure complexe (figure 12) présentant une conductivité thermique faible (de 7 à 9 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ de 300 à 1275 K). Ces caractéristiques permettent d'atteindre une figure de mérite ZT proche de 1 à 1223 K.

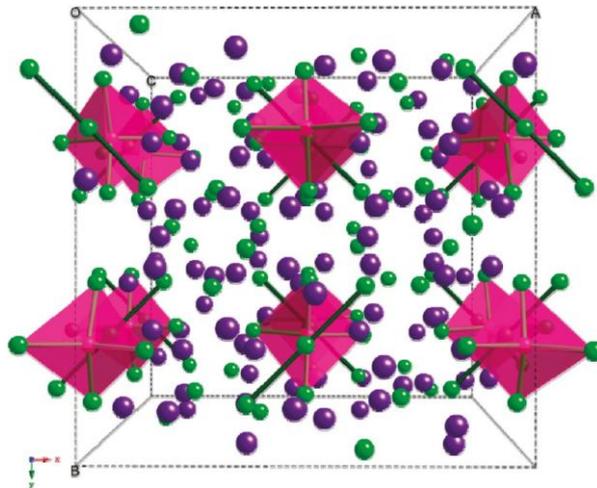


Figure 12 : représentation de la structure $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ selon l'axe c montrant la distorsion des tétraèdres $[\text{MnSb}_4]^{9-}$ (en rose), les unités polyanioniques linéaires $[\text{Sb}_3]^{7-}$ (atomes verts liés), les anions Sb^{3-} et cations Yb^{2+} sont respectivement représentés en vert et violet [KAS11]

La chimie riche de ces composés permet d'influer sur les propriétés thermiques et électroniques par dopage de la structure sur différents sites. Le dopage du site cationique A va avoir une influence sur le taux de porteurs et sur la diffusion des phonons dans la structure en introduisant du désordre structural, tandis que le dopage sur le site M va modifier les propriétés de transport électroniques [BRO06].

Un exemple de la flexibilité de la structure concerne la solution solide $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) [GAS05]. Dans cet intervalle de composition, le matériau passe d'un comportement métallique pour $x = 0$ (YbZn_2Sb_2 : plus faible résistivité électrique, plus faible coefficient Seebeck, plus forte

concentration en porteurs) et évolue vers un comportement semi-conducteur lorsque x tend vers 1 (CaZn_2Sb_2 : plus forte résistivité électrique, plus fort coefficient Seebeck, plus faible taux de porteurs). La mobilité des porteurs est toutefois indépendante du dopage. Le désordre structural généré par le dopage diminue significativement la conductivité thermique pour les compositions intermédiaires, conduisant ainsi à une amélioration de la figure de mérite ZT . Les valeurs de ZT de ces matériaux se situent entre 0,3 et 0,5 à 673 K [GAS05]. Les composés $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, ainsi que tous les composés à base d'antimoine (skutterudites, clathrates), présente néanmoins le même problème de stabilité chimique sous air à haute température (volatilisation de l'élément Sb) et la protection du composé par encapsulation apparaît la seule solution possible [BRO06].

En dehors des différents matériaux présentés précédemment, nous pouvons également mentionner des résultats très intéressants en termes de performances thermoélectriques dans d'autres structures. Il s'agit des composés Zn_4Sb_3 [CAI97], les composés semi-Heusler [UHE99] ou encore les semiconducteurs à base de Mg_2X (avec $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ou Sn) [ZAI06].

II. Les composés thermoélectriques à base d'oxydes :

L'étude des oxydes métalliques est récente. En effet, les oxydes métalliques présentent des liaisons fortement polarisées alliées à un recouvrement des orbitales atomiques moins important par comparaison aux composés covalents, il en résulte donc une faible mobilité des porteurs de charge. La résistivité électrique de ces matériaux est donc élevée et les fortes énergies des liaisons ioniques associées à la faible masse atomique de l'oxygène engendrent une propagation importante des ondes élastiques dans la maille cristalline ce qui conduit à une conductivité thermique de réseau élevée. Ces deux paramètres, résistivité électrique et conductivité thermique élevées, sont contraires aux caractéristiques des bons matériaux thermoélectriques mais l'utilisation de ce type de composé présente par rapport aux matériaux thermoélectriques conventionnels des avantages importants. En effet, les composés oxydes présentent une haute stabilité chimique sous air à haute température et rendent possible la réalisation de formulations chimiques non toxiques et non polluantes.

Pour des applications thermoélectriques, deux stratégies peuvent être exploitées. La première approche porte sur les composés présentant des porteurs de masse effective élevée pouvant être fortement dopés. Ceci confère alors simultanément au composé un fort coefficient S et une conductivité électrique élevée (par exemple dans les oxydes de Co en couches). L'autre approche vise à réduire le caractère ionique de la liaison métal-oxygène afin d'augmenter la mobilité des porteurs (cas des composés à base de ZnO et d' In_2O_3).

- Les oxydes de cobalt lamellaires :

➤ $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$:

Cet oxyde est le premier composé oxyde dans lequel des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été découvertes. Le coefficient Seebeck de cet oxyde est anormalement élevé ($100 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300 K) si l'on considère sa concentration élevée en taux de porteurs [TER97].

La structure de cet oxyde correspond à des couches hexagonales CoO_2 (de type CdI_2) et des couches Na qui sont alternativement raccordées suivant l'axe c (figure 13). Les couches Na sont largement non-stoechiométriques (30 à 50% des sites Na sont déficitaires). On note le plus souvent la formule chimique du composé sous la forme Na_xCoO_2 (avec x proche de 0.5). La conduction électrique est assurée par les plans CoO_2 (valence mixte du Co). Quant à la conductivité thermique, celle-ci est faible du fait d'une diffusion des phonons aux interfaces entre les couches. Cependant, les performances élevées de ce matériau semblent surtout être liées au coefficient S qui est anormalement élevé si l'on considère le taux important de porteurs. Il semblerait que l'origine de cette haute valeur de coefficient S soit attribuée à une forte corrélation électronique due à une fluctuation de spin [KOU06].

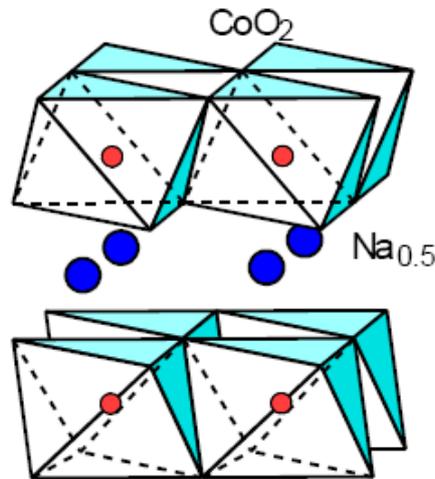


Figure 13 : illustration de la structure cristallographique d'une cobaltite de formulation Na_xCoO_2

[OHT05]

Les valeurs thermoélectriques rapportées sur cet oxyde ont été réalisées en premier lieu sur des monocristaux de petites dimensions et la valeur de ZT a été estimée proche de l'unité à 800 K [FUJ01]. Différentes études réalisées sur des composés céramiques ont clairement montré l'importance de la texturation sur les performances thermoélectriques car la conductivité électrique

au sein des couches CoO_2 dans les céramiques texturées est dégradée par rapport à des monocristaux. Ceci amène donc à une dégradation de la figure de mérite ZT (ZT atteint au maximum 0,8 dans le composé NaCo_2O_4 [ITO03]). De plus, ces composés sont très sensibles à l'humidité et instables à haute température.

➤ Structures misfit en couches $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$:

Les structures misfit sont des composés lamellaires à structure désaccordée de formule générale $[(\text{AO})_n]\text{RS}[\text{CoO}_2]_{b_1/b_2}$ dont les plans CoO_2 (type CdI_2) sont séparés par des couches AO (type NaCl , RS : rock-salt), n pouvant prendre les valeurs 2, 3 et 4. Le sous-réseau CoO_2 (noté S_2) va s'accorder avec le sous-réseau AO (noté S_1) selon l'axe a mais pas selon l'axe b. Le ratio selon l'axe b de S_1 et S_2 , noté b_1/b_2 , permet de mesurer l'incommensurabilité des deux sous réseaux [MAS00a].

Dans le cas du composé $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, les couches CoO_2 alternent avec une triple couche Ca_2CoO_3 (CaO-CoO-CaO). Cet empilement (couche hexagonale sur une couche cubique) va provoquer une distorsion de la structure (figure 14). Le ratio b_1/b_2 vaut alors 1,625 (13/8). La formule générale de cet oxyde est donc le plus souvent notée : $[(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_n]\text{RS}[\text{CoO}_2]_{1.62}$.

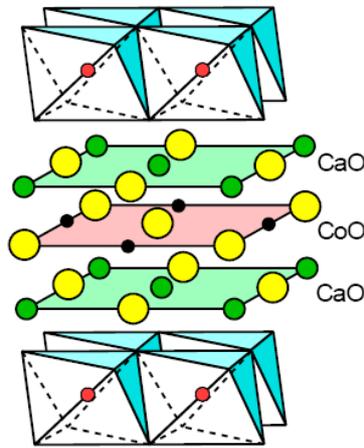


Figure 14 : structure cristallographique d'une cobaltite de formulation $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [OHT05]

Les propriétés de cet oxyde sont très anisotropes. En effet, cette structure présente une résistivité électrique faible dans le plan (a,b) ($\rho \sim 12 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K sur des monocristaux), mais celle-ci est beaucoup plus élevée suivant l'axe c ($\rho \sim 200 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K) [MAS00a]. Dans ces composés, la conductivité thermique dépend essentiellement du réseau et présente de faibles

valeurs ($\sim 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 973 K) liée au désaccord entre les couches CoO_2 et Ca_2CoO_3 [SHI03]. Les mesures de ZT dans les plans (a,b) réalisées sur un monocristal sont proches de l'unité à haute température [FUN00], confirmant ainsi le fort potentiel de ce matériau pour des applications thermoélectriques. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment pour le composé Na_xCoO_2 , la figure de mérite ZT est moins élevée dans le cas de matériaux massifs polycristallins (ZT = 0,3 à 1000 K) [WAN04].

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous reviendrons sur l'étude de ce matériau dans le montage d'un dispositif thermoélectrique (chapitre IV).

- Composés oxydes à mobilité de porteurs élevée :
 - Les composés à base d'oxyde de zinc :

L'oxyde ZnO est un semiconducteur à large gap, avec un gap direct de 3,2 à 3,5 eV [TSU97a], cristallisant dans une structure Wurtzite hexagonale. Le zinc possédant une électronégativité élevée, la polarisation de la liaison Zn-O est moins importante que dans les autres oxydes métalliques et de ce fait la mobilité des porteurs de charge est plus importante.

L'oxyde ZnO est un semiconducteur de type n présentant une augmentation de la conductivité électrique avec la température. Comme rapporté par Tsubota et coll. [TSU97a], pour un faible ajout d'Al ($0 < x < 0.05$), la valeur de la conductivité électrique du composé $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ peut être augmentée d'un facteur trois à température ambiante et le composé présente un comportement métallique. Par cet effet de dopage, la valeur du facteur de puissance mesurée dans ces composés est comprise entre 8 et $15 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ pour une gamme de température comprise entre la température ambiante et 1000°C. Ces valeurs s'avèrent comparables à celles mesurées dans les alliages Si-Ge utilisés dans les thermogénérateurs à radioisotopes. Cependant, du fait de la liaison Zn - O forte et de la structure cristalline simple du matériau, composée d'éléments de masses atomiques faibles, la conductivité thermique est élevée ($40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante), résultant d'une forte mobilité des phonons acoustiques conduisant la chaleur. Malgré cette conductivité thermique élevée, la figure de mérite ZT atteint 0,3 à 1273 K ce qui constitue l'une des valeurs les plus élevées mesurées pour un oxyde de type n.

Les calculs ont montré que la conductivité thermique du composé était majoritairement liée au réseau. Les travaux réalisés par l'équipe de Tsubota et coll. ont montré qu'il était possible de diminuer significativement la conductivité thermique liée au réseau par l'ajout de Ga ou d'In

[TSU97b] dans la structure ou en réalisant des solutions solides avec les oxydes MgO [TSU98] et NiO [OHT98]. Ces travaux ont mené récemment à la réalisation d'un composé de formulation $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ présentant une ZT de 0,65 à 1273 K [OHT09] qui correspond à la plus haute valeur de ZT reportée pour un matériau massif oxyde de type n. Cependant, ce résultat est contesté car les résultats publiés sur les composés à base ZnO montrent une large dispersion des valeurs qui peut être expliquée par le rôle important des conditions de préparation des échantillons [GUI09a, BER10]. De plus, la question de stabilité des composés à base de ZnO, après plusieurs cycles de fonctionnement sous air ou azote, reste posée car il a été montré très récemment que les propriétés de transport électrique étaient changées de manière irréversible par une succession de recuits sous air ou azote.

➤ Les composés à base d'oxyde d'indium :

L'oxyde d'indium In_2O_3 est un semiconducteur transparent typique à large gap (gap direct de 3,55 à 3,75 eV) [XU08] qui possède un point de fusion de 1913°C. Sa densité calculée est de $7,1 \text{ g.cm}^{-3}$ [MAR66].

La structure cristalline de cet oxyde est cubique centrée dans les conditions ambiantes et est identique à celle du minéral bixbyite de formulation $(Fe, Mn)_2O_3$ qui peut être décrite comme une fluorine lacunaire (CaF_2 , groupe d'espace Fm_3m). Dans cette structure, les atomes In occupent les mêmes positions atomiques que les atomes de Ca et les atomes O occupent les trois quarts des positions anioniques de la fluorine (figures 12 et 13). La représentation de la maille cristallographique est obtenue en enlevant deux anions dans le cube de coordination du cation, ce qui entraîne une distorsion de la maille. Les cations d'indium sont situés, pour un quart d'entre eux, dans des octaèdres comprimés diagonalement (site b) ; et pour les trois quarts restants dans des octaèdres fortement distordus (site d). Dans le cas des sites b, les sites anioniques sont vides aux sommets opposés du cube de coordination, alors que pour les sites d, les sites anioniques vides sont disposés le long d'une face du cube. Quant aux lacunes d'oxygène, celles-ci sont localisées le long des quatre axes $\langle 111 \rangle$ du cube de coordination. Par rapport à la maille cristallographique de la fluorine ($Z = 4$ unités formulaires), la maille unitaire de In_2O_3 est donc plus grande ($Z = 16$). Le groupe d'espace du composé In_2O_3 correspond à $Ia\bar{3}$ [MAT01, MAR66].

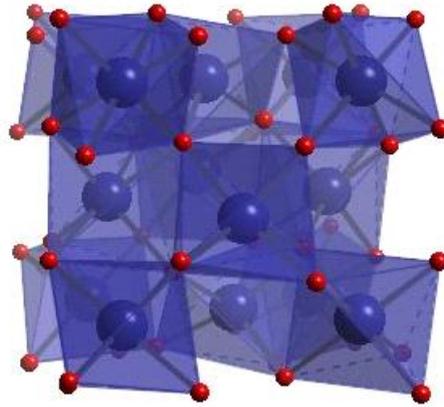


Figure 12 : représentation de la structure cristallographique de l'oxyde In_2O_3 . Les atomes In sont représentés en bleu et les atomes O sont en rouge

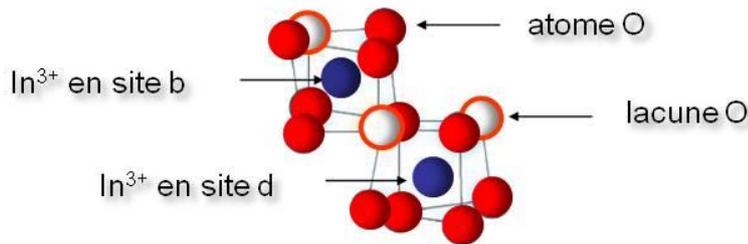


Figure 13 : sites cationiques de la structure In_2O_3 (1/16 de la maille unitaire est représentée). Les distances interatomiques In-O sont : $Inb-O = 2,19 \text{ \AA}$ et $Ind-O = 2,12 - 2,19 \text{ et } 2,21 \text{ \AA}$ [GON04]

L'oxyde d'Indium In_2O_3 est utilisé dans de nombreuses applications industrielles, principalement sous sa forme dopée à l'étain $In_2O_3-SnO_2$ (composé ITO pour Indium Tin Oxide), composé non stoechiométrique semiconducteur de formulation $In_{2-x}Sn_xO_{3-\delta}$ où δ varie en fonction des conditions de préparation du composé et du taux de dopage. Ce composé combine une haute transparence dans la région du visible (transparence optique > 80%) et une conductivité électrique élevée (pouvant être > $10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) [EDW04]. De par ses caractéristiques, ce matériau est utilisé sous forme de films minces en optoélectronique (électrodes transparentes pour les afficheurs à cristaux liquides, pour écrans plats [LUI02] ou pour les cellules solaires [HUA07]), dans l'industrie du bâtiment et de l'automobile [LIJ96] (films réfléchissants pour les fenêtres, électrodes pour vitrages électrochromes), dans le domaine des détecteurs de gaz [LIE07]. Ce matériau est également utilisé comme blindage contre les interférences électromagnétiques [HUA01] ou encore dans les réflecteurs de Bragg en optique de diffraction [HOS99].

Les composés à base d'oxyde d'indium se sont avérés comme des matériaux potentiels pour des applications en thermoélectricité au regard de leurs faibles résistivités électriques. La première étude portant sur les performances thermoélectriques de l'oxyde d'indium pur a été réalisée par M.J. Arvin en 1962 [ARV62]. Arvin y rapporte que les valeurs du coefficient Seebeck sont négatives pour des températures allant de l'ambiante à 500°C, ce qui est la caractéristique des semiconducteurs de type n. Une étude importante a été publiée par Ohtaki et coll. en 1994 et concerne les propriétés thermoélectriques à haute température des composés de formulation équimolaires $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_x$ avec $\text{MO}_x = \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{NiO}, \text{ZnO}, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5$ et SnO_2 [OHT94]. Dans toute la gamme de température, les valeurs du coefficient S sont négatives. Dans le cas des composés $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ et $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, celles-ci augmentent de manière linéaire avec la température, atteignant des valeurs de -90 et -210 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 1000°C respectivement.

Alliée à une conductivité thermique relativement faible ($\lambda = 1,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à température ambiante), la figure de mérite ZT atteint 0,04 à 1000°C pour $M = \text{Sn}$. Ces composés sont toutefois multiphasiques et poreux ce qui engendre de faibles conductivités électriques.

A partir de 2007, des études ont été initiées au laboratoire CRISMAT pour améliorer les procédés d'élaboration et étudier précisément le rôle du dopage sur les propriétés thermoélectriques dans ces composés. Une nouvelle étude publiée en 2008 par Bérardan et coll. portant sur les composés de formulation $\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$ (avec $M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$) [BER08a] a été réalisée pour étudier les propriétés de transport dans ces systèmes. Ces formulations ont été choisies suite aux travaux de Choynet et coll. [CHO04, BIZ05] car elles présentent théoriquement des charges électriques parfaitement compensées et, de ce fait, la présence d'oxygène ou d'électrons en excès ou en défaut dans la structure est espérée évitée. Il a été ainsi montré que la cosubstitution engendre une diminution simultanée de la résistivité électrique et du coefficient S comparé au composé In_2O_3 pur. Cette diminution de la résistivité est importante pour des taux de substitution faible et son amplitude dépend de la nature du cation M. Ceci est attribué à une compensation de charges incomplète ($\text{Sn}/M > 1$) qui permet à la bande de conduction d' In_2O_3 d'intégrer les électrons induits par un faible excès d'étain. Le facteur de puissance est fortement amélioré (au maximum $\text{PF} = 5 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$), malgré la diminution du coefficient S. Cette étude montre également que la cosubstitution $\text{M}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ va engendrer du désordre au niveau des sites In^{3+} et ainsi diminuer la conductivité thermique liée au réseau par une diffusion des phonons par fluctuation de masse. La meilleure ZT reportée dans cet article est de 0,3 à 1273 K pour le composé $\text{In}_{1,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_3$.

Par ailleurs, Bérardan et coll. ont rapporté l'étude du dopage de la structure In_2O_3 par du Ge [BER08b]. La conductivité électrique a pu être augmentée d'un ordre de grandeur par la substitution

de In^{3+} par du Ge^{4+} dans la structure jusqu'à la limite de substitution (0,5 at%). Lié à des valeurs de S relativement élevés ($|S| \sim 120 \mu\text{V.K}^{-1}$), le facteur de puissance atteint ainsi des valeurs proches de $1 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ à 1100 K. Cette étude a également mis en avant la faible limite de substitution du Ge dans la structure. Au-delà de cette limite de substitution, une étude par diffraction des rayons X et microscopie à balayage a montré la présence de phases secondaires de composition $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ qui semblent engendrer une diminution de la conductivité thermique aux forts taux de dopage (λ est inférieure à $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans le composite $\text{In}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_3$), cette diminution de la conductivité thermique serait donc liée à un effet composite. Cette diminution de la conductivité thermique couplée aux facteurs de puissance élevés dans les composés dopés, la figure de mérite ZT atteint une valeur supérieure à 0,45 pour la formulation $\text{In}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_3$ à 1273 K. Ceci correspond à l'une des deux valeurs les plus élevées rapportées dans la littérature pour des oxydes de type n. Cependant, l'accroissement de la présence de phases secondaires, sous forme de sphères creuses (figure 14), s'accompagne également d'une augmentation de la porosité ce qui ne permet pas de déterminer l'origine exacte de la diminution de la conductivité thermique au-delà de la limite de substitution (présence des phases secondaires ou augmentation de la porosité). La réalisation de matériaux massifs $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ présentant des microstructures plus homogènes et de meilleures densités apparaît donc nécessaire pour permettre de déterminer le rôle de ces phases secondaires sur la diminution de la conductivité thermique. Cette problématique constitue d'ailleurs une des motivations de ce travail de thèse.

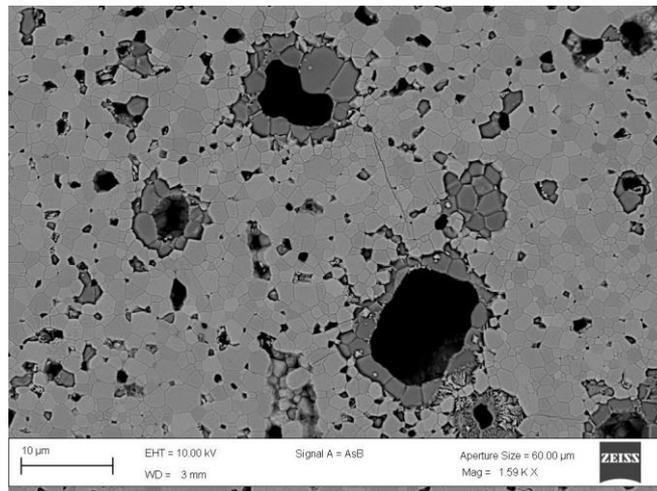


Figure 14 : microstructure d'une céramique de composition $\text{In}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_3$. Les phases secondaires de composition $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ apparaissent en gris foncé [BER08b]

Afin de mieux comprendre les effets de dopage sur les propriétés thermoélectriques des composés à base d'oxyde In_2O_3 , Guilmeau et coll. ont étudié l'influence de la nature et de la concentration de l'élément dopant M sur les propriétés de transport dans les composés de formulation $\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (avec $M = \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ta}^{5+}$ et Nb^{5+}) [GUI09b]. Il ressort de cette étude que la limite de solubilité dans ces composés est très faible (comprise entre 0,3 et 0,5 at%). Le comportement des paramètres ρ et S est similaire à celui observé pour le composé $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$: la conductivité électrique est fortement augmentée avec le taux de porteurs jusqu'à la limite de substitution. Au-delà, ces valeurs restent globalement constantes. Ces résultats ont démontré le rôle essentiel de la valence de l'élément dopant. En effet, pour de faibles taux de dopage, les cations M^{4+} présentent une mobilité de Hall plus importante que les cations M^{5+} , liée à une diffusion plus importante des électrons par les cations pentavalents que les cations tétravalents. Les mesures indiquent que, pour un même taux de dopage, les taux de porteurs sont deux fois plus importants dans les composés $\text{In}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ et $\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ que dans les composés substitués avec des cations tétravalents ce qui entraîne une diffusion électron-électron plus importante. Les performances électriques de ces matériaux (i.e. le facteur de puissance) peuvent donc être parfaitement ajustées en contrôlant le taux de porteurs lié au dopage. Dans ces systèmes, la conductivité thermique dépend essentiellement de la contribution électronique. Les ZT les plus importantes sont donc obtenues pour des faibles taux de dopage, pour lesquels se conjuguent un facteur de puissance élevé et une conductivité thermique faible. Les ZT maximales obtenues sont proches de 0,3 à 1000K pour des taux de dopage x compris entre 0.002 et 0.006.

L'oxyde In_2O_3 se révèle comme un composé modèle permettant de mieux comprendre les mécanismes de transports au sein des matériaux. Même si les composés à base d' In_2O_3 se révèlent parmi les matériaux oxydes de type n les plus performants pour des applications en conversion thermoélectrique, le coût relativement élevé de l'indium limite l'intégration de ces composés dans des modules commerciaux. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles formulations présentant des performances thermoélectriques intéressantes mais avec un taux moins important d'indium. Dans cette optique, différentes formulations ont donc été développées au laboratoire CRISMAT comme $\text{Ga}_{3-x}\text{In}_{5+x}\text{Sn}_2\text{O}_{16}$ [BHA10] et $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ [ZHO11]. Les recherches menées notamment par Ohta et coll. sur les composés lamellaires en couches de formulation $(\text{ZnO})_n\text{In}_2\text{O}_3$ (où n correspond à un nombre entier) ont révélées des performances thermoélectriques intéressantes [OHT96]. Ces composés présentent une structure cristalline de groupe d'espace $R\bar{3}m$ et P63/mc. En 2002, Isobe et coll. ont reporté une ZT de 0,33 à 1073 K dans le composite $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ dopé à l'yttrium [ISO02]. D'autres formulations ont été développées afin de diminuer la conductivité thermique du composé par l'insertion d'atomes de grandes tailles, comme Ba, Ca, Sr, ou Sn. Ces

dopages ont ainsi permis l'amélioration de la figure de mérite ZT avec $ZT = 0,31$ à 1050 K pour $n = 3.5$ après texturation suivant le plan ab [KAG04, MAS00b].

7. Conclusion :

Ce premier chapitre a permis de démontrer le grand intérêt de l'utilisation des dispositifs thermoélectriques en tant que nouvelle source d'énergie fiable et non polluante pour le futur. Dans cette optique, le développement des matériaux oxydes est très prometteur grâce à leur résistance naturelle à l'oxydation et leur stabilité chimique à hautes températures. Cependant, l'obtention de matériaux thermoélectriques performants, présentant une figure de mérite ZT supérieure à l'unité, n'est pas aisée. Il est en effet nécessaire d'optimiser trois paramètres interdépendants, le coefficient Seebeck et les conductivités électrique et thermique, pour aboutir aux meilleures performances. Néanmoins, il est possible d'influer favorablement sur les propriétés thermoélectriques en optimisant les propriétés de transport électrique ou en diminuant la conductivité thermique du composé.

Parmi les différents matériaux actuellement développés dans les laboratoires, les composés à base d'oxyde d'indium se révèlent prometteurs. Les performances électriques ont pu être fortement améliorées, par rapport au composé In_2O_3 pur, par des effets de dopage (substitution) et une diminution de la conductivité thermique a pu être observée dans les systèmes cosubstitués (désordre au niveau des sites In^{3+}) et dans les composés $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ (semblant liée à un effet composite : présence de phases secondaires $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$). Cette étude nécessite désormais le développement de nouveaux procédés de synthèse et de mise en forme afin d'obtenir des échantillons homogènes et parfaitement denses permettant ainsi de mieux comprendre les relations synthèse-micro/nano structure de ces matériaux et les propriétés électriques et thermiques qui en découlent. Ceci constitue la problématique majeure de ce travail de thèse.

Références bibliographiques :

- [ALL93] D.D. Allred, *An overview of thermoelectrics in "Short course on thermoelectric"*, edited by the International thermoelectric society, 1993
- [ARV62] M.J. Arvin, *Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Indium Oxide*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23[11] (1962) 1681
- [ALT09] E. Altenkirch, *Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung*, Pysikalische Zeitschrift, 12 (1909) 920
- [BHA10] S.D. Bhame, T. Zhou, E. Guilmeau, Y. Kinemuchi, F. Delorme, B. Raveau, *Synthesis and thermoelectric properties of oxygen deficient fluorite $Ga_{3-x}In_{5+x}Sn_2O_{16}$* , Journal of Applied Physics, 108 [9] (2010)
- [BER08a] D. Bérardan, E. Guilmeau, A. Maignan, B. Raveau, *Enhancement of the thermoelectric performances of In_2O_3 by the coupled substitution of M^{2+}/Sn^{4+} for In^{3+}* , Journal of Applied Physics, 104 (2008) 064918
- [BER08b] D. Bérardan, E. Guilmeau, A. Maignan, B. Raveau, *$In_2O_3: Ge$, a promising n-type thermoelectric oxide composite*, Solid State Communications, 146 (2008) 97
- [BER10] D. Bérardan, C. Byl, N. Dragoe, *Influence of the Preparation Conditions on the Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO*, Journal of the American Ceramic Society, 93[8] (2010) 2352
- [BIZ05] L. Bizo, J. Choisnet, R. Retoux, B. Raveau, *The great potential of coupled substitutions in In_2O_3 for the generation of bixbyite-type transparent conducting oxides, $In_{2-2x}M_xSn_xO_3$* , Solid State Communications, 136 (2005) 163
- [BRO06] S.R. Brown, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin, G.J. Snyder, *$Yb_{14}MnSb_{11}$: New high efficiency thermoelectric material for power generation*, Chemistry of Materials, 18[7] (2006) 1873
- [CAI97] T. Caillat, J.P. Fleurial, A. Borshchevsky, *Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3* , Journal of Physics and Chemistry of Solids, 58[7] (1997) 1119

- [CED10] D. Cederkrantz, M. Nygren, A. E. C. Palmqvist, *Thermoelectric properties of partly Sb- and Zn-substituted $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ clathrates*, Journal of Applied Physics, 108 (2010) 113711
- [CHA95] C. Chauvel, T. Lavergne, A. Cohen, P. Ducimetière, J.Y. Leheuzey, J.Valty, L. Guize , *Radioisotopic Pacemaker - Long-Term Clinical-Results, Pacing and Clinical Electrophysiology*, 18[2] (1995) 286
- [CHA08] S. Chatterjee, *Thermoelectrically heated/cooled wheeled stretcher*, Proceedings: 6th European Conference on Thermoelectrics, ECT2008, Paris, France
- [CHO04] J. Choynet, L. Bizo, R. Retoux, B. Raveau, *Antimony and antimony–tin doped indium oxide, IAO and IATO: promising transparent conductors*, Solid State Sciences, 6 (2004) 1121
- [ESP10] N. Espinosa, M. Lazard, L. Aixala, H. Scherrer, *Modeling a Thermoelectric Generator Applied to Diesel Automotive Heat Recovery*, Journal of Electronic Materials, 39[9] (2010)
- [EDW97] D.D. Edwards, T.O. Mason, F. Goutenoire, K.R. Poeppelmeier, *A new transparent conducting oxide in the Ga_2O_3 - In_2O_3 - SnO_2 system*, Applied Physics Letters, 70 (1997) 1706
- [EDW04] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, D.V. Morgan, R.M. Perks, *Basic materials physics of transparent conducting oxides*, Dalton Transactions, 19 (2004) 2995
- [ERS08] L.B. Ershova, G.G. Gromov, *Optimal thermoelectric cooling in laser diode sub-assemblies*, Proceedings: 6th European Conference on Thermoelectrics, ECT2008, Paris, France, p. O-18, 4-6 jul. 2008
- [FRA58] M.H. Francombe, *Structure-cell data and expansion coefficients of bismuth telluride*, British Journal of Applied Physics, 9 (1958) 415
- [FUJ01] K. Fujita, T. Mochida and al., *High temperature thermoelectric properties of $Na_xCoO_{2-\delta}$ single crystals*, Japanese Journal of Applied Physics, 40 (2001) 4644
- [FUN00] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, S. Sodeoka, *An oxide single crystal with high thermoelectric performance in air*, Japanese Journal of Applied Physics, 39 (2000) L1127

- [GAS05] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S.M. Haïle, G.J. Snyder, *Zintl phase as thermoelectric materials: tuned transport properties of the compounds $Ca_xYb_{1-x}Zn_2Sb_2$* , *Advanced Functional Materials*, 15 (2000) 1860
- [GOL64] H. J. Goldsmid, *Thermoelectronic Refrigeration*, Plenum Limited, New-York, 1964
- [GOL86] H. J. Goldsmid, *Electronic Refrigeration*, Pion Limited, London, 1986
- [GON04] G. B. González, T. O. Mason, and J. P. Quintana, *Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide*, *Journal of Applied Physics*, 96 [7] (2004) 3912
- [GRA96] M.J. Graf, S.K. Yip, J.A. Saul, D. Rainer, *Electronic thermal conductivity and the Wiedemann-Franz law for unconventional superconductors*, *Physical Review B*, 53[22] (1996) 15147
- [GUI09a] E. Guilmeau, A. Maignan, C. Martin, *Thermoelectric Oxides: Effect of Doping in Delafossites and Zinc Oxide*, *Journal of Electronic Materials*, 38 [7] (2009) 1104
- [GUI09b] E. Guilmeau, D. Bérardan, Ch. Simon, A. Maignan, B. Raveau, D. Ovono Ovono, F. Delorme, *Tuning the transport and thermoelectric properties of In_2O_3 bulk ceramics through doping at In-site*, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 053715
- [HAR02] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge, *Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices*, *Science*, 297 (2002) 2229
- [HIC93a] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*, *Physical Review B*, 47 (1993) 12727
- [HIC93b] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor*, *Physical Review B*, 47 (1993) 16631
- [HIC96] L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, M. S. Dresselhaus, *Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*, *Physical Review B*, 53 (1996) 10493
- [HOS99] H. Hosono, M. Kurita, H. Kawazoe, *Excimer laser crystallization of amorphous indium-tin oxide thin films and application to fabrication of Bragg gratings*, *Thin Solid Films*, 351 (1999) 137-140

[HSU04] K.F. Hsu, S.L. Loo, F. Guo and al., *Cubic AgPb_mSbTe_{2+m}: bulk thermoelectric materials with high figure of merit*, Science, 303 (2004) 818

[HUA07] C.H. Huang, C.H. Huang, T.P. Nguyen, *Self-assembly monolayer of anatase titanium oxide from solution process on indium tin oxide glass substrate for polymer photovoltaic cells*, Thin Solid Films, 515 (2007) 6493–6496

[IOF56] A.F. Ioffe, S.V. Airapetyants, A.V. Ioffe, N.V. Kolomoets, L.S. Stil'bans, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 106 (1956) 931

[ISO02] S. Isobe, T. Tani, Y. Masuda, W-S Seo and K. Koumoto, *Thermoelectric performance of yttrium-substituted (ZnO)₅In₂O₃ improved through ceramic texturing*, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 41[2A] (2002) 731

[ITO03] M. Ito, T. Nagira, D. Furumoto, S. Katsuyama, H. Nagai, *Synthesis of Na_xCo₂O₄ thermoelectric oxides by the polymerized complex method*, Scripta Materialia, 48[4] (2003) 403

[KAG04] H. Kaga, R. Asahi and T. Tani, *Thermoelectric properties of doped (ZnO)_mIn₂O₃*, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 43[6A] (2004) 3540

[KAS65] J.S. Kaspar, P. Hagemuller, M. Pouchard and al., *Intermetallic clathrates*, Science, 150 (1965) 1713

[KAS11] S. Kastbjerg, C.A. Uvanov, S.M. Kauzlarich, E. Nishibori, M.A. Spackman, B.B. Iversen, *Multi-temperature synchrotron powder X-ray diffraction study and Hirshfeld surface analysis of chemical bonding in the thermoelectric Zintl phase Yb₁₄MnSb₁₁*, Chemistry of Materials, 23 (2011) 3723

[KIS99] M. Kishi, H. Nemoto, T. Hamao, M. Yamamoto, S. Sudou, M. Mandai and al., *Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source*, 18th International conference on thermoelectric, (1999) 301

[KOU06] K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi, *Complex oxide materials for potential thermoelectric applications*, MRS Bulletin, 31 (2006)

[LEO09] V. Leonov and R.J. M. Vullers, *Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective*, Journal of Renewable and Sustainable Energy, 1[6] (2009) 02701

[LEO10] V. Leonov, T. Torfs, R.J.M. Vullers, C. Van Hoof, *Hybrid Thermoelectric–Photovoltaic Generators in Wireless Electroencephalography Diadem and Electrocardiography Shirt*, Journal of Electronic Materials, 39[9] (2010) 1674

[LEV05] E. Levnor, I. Linkov, J.M. Proth, *Strategic Management of Marine Ecosystems*, Springer, (2005) 21, ISBN 1-4020-3158-0

[LIE07] C.M. Lieber, Z.L. Wang, *Functionnal nanowires*, MRS Bulletin, 32 (2007) 99

[LIJ96] H.P. Lijbl, M. Huppertz, D. Merge, *ITO films for antireflective and antistatic tube coatings prepared by d.c. magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology 82 (1996) 90

[LIN05] H. Lin, E.S. Bozin, S.J.L. Billinge and al., *Nanoscale clusters in the high performance, thermoelectric $AgPb_mSbTe_{m+2}$* , Physical Review B, 72 (2005) 174113

[LUI02] A. Luisa, C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, *ITO coated flexible transparent substrates for liquid crystal based devices*, Vacuum 64 (2002) 475–479

[MAR66] M. Marezio, *Refinement of the Crystal Structure of In_2O_3 at two Wavelengths*, Acta Crystallographica, 20 (1966) 723

[MAS00a] A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, *Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $Ca_3Co_4O_9$* , Physical Review B, 62 (2000) 166

[MAS00b] Y. Masuda, M. Ohta, W-S. Seo, W. Ptischke, K. Koumoto, *Structure and thermoelectric transport properties of isoelectronically substituted $(ZnO)_5In_2O_3$* , Journal of Solid State Chemistry, 150 (2000) 221

[MAT01] S.F. Matar, A. Villesuzanne, G. Campet, J. Portier, Y. Saikali, *Investigation of the electronic structures of pure and tin-doped In_2O_3* , Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série II Fascicule C-Chimie, 4 [5] (2001) 367

[MOR97] D.T. Morelli, G.P. Meisner, B.X. Chen, S.Q. Hu, C.Uher, *Cerium filling and doping of cobalt triantimonide*, Physical Review B, 56 [12] (1997) 7376

[MUD02] Y. Mudryk, P. Rogl, C. Paul and al., *Thermoelectricity of clathrate I type Si- and Ge-phases*, Journal of Physics - Condensed Matter, 14 (2002) 7991

[NI05] H.L. Ni, X.B. Zhao, T.J. Zhu and al., *Synthesis and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 based nanocomposites*, Journal of Alloys and Compounds, 397 (2005) p. 317

[NOL99] G.S. Nolas, D.T. Morelli, T.M. Tritt, *Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications*, Annual Review of Materials Science, 29 (1999) 89

[NOL05] G.S. Nolas, *Thermoelectrics Handbook: Macro- to Nano-Structured Materials*, D.M. Rowe, CRC Press, NY 2005

[NOL06] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, *Recent developments in bulk thermoelectric materials*, MRS Bulletin, 31 (2006)

[OBR08] R.C. O'Brien, R.M. Ambrosi, N.P. Bannister, S.D. Howe, H.V. Atkinson, *Safe radioisotopes thermoelectric generators and heat sources for space applications*, Journal of Nuclear Materials, 377 [3] (2008) 506

[OHT94] M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi, H. Arai, *High-temperature thermoelectric properties of In_2O_3 -based mixed oxides and their applicability to thermoelectric power generation*, Journal of Materials Chemistry, 4 (1994) 653

[OHT96] H. Ohta, W.S. Seo, K. Koumoto, *Thermoelectric properties of homologous compounds in the $ZnO-In_2O_3$ system*, Journal of the American Ceramic Society, 79 (1996) 2193

[OHT98] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, Proc. 17th Int.Conf. Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, (1998) 610

[OHT05] M. Ohtaki, *Oxide Thermoelectric Materials for Heat-to-Electricity Direct Energy Conversion*, Micro Review, Special Issue
http://ncrs.cm.kyushu-u.ac.jp/assets/files/Newsletter/volume_3/en/NCRS_NLEVol3_05MR.pdf

[OHT09] M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, *High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics*, Journal of Electronic Materials, 38 (2009) 1234

[OPP93] Office of Polar Programs Environment Section, Environmental Action Memorandum, *Installation, Maintenance and Removal of Automatic Weather Stations in Antarctica*, OPP opp93102 (202/357-7766), 1993

[PEL1834] J.C. Peltier, *Mémoire sur la formation des tables des rapports qu'il y a entre la force d'un courant électrique et la déviation des aiguilles des multiplicateurs ; suivi de recherches sur les causes de perturbation des couples thermo-électriques et sur les moyens de s'en garantir dans leur emploi à la mesure des températures moyennes*, Annales de Chimie (Paris),1, (1834) 371

[ROW89] D.M. Rowe, Handbook of thermoelectric, Taylor and Francis Ltd. (1989)

[ROW95] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995)

[SAL96] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, *Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials*, Science, 272 (1996) 1325

[SAR06] A. Saramat, G. Svensson, A.E.C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S.G.K. Williams, D.M. Rowe, J.D. Bryan, G.D. Stucky, *Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$* , Journal of Applied Physics, 99 (2006) 023708

[SEE1822] T.J. Seebeck, *Ueber die Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz*, Abhandlungen der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1820-1821, (1822) p. 289-346

- [SHI03] M. Shikano, J. Funahashi, *Electrical and thermal properties of single-crystalline $(Ca_2CoO_3)_{0.7}CoO_2$ with a $Ca_3Co_4O_9$ structure*, Applied Physics Letters, 82 (2003) 1851
- [SLA95] G.A. Slack, *New materials and performance limits for thermoelectric cooling*, CRC Handbook of Thermoelectric, Ed. ROWE (D.M.), CRC Press, Boca Raton, FL, p. 407-440 (1995)
- [SNY08] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*, Nature Materials, 7 [2] (2008) 105
- [TER97] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Large thermoelectric power in $NaCo_2O_4$ single crystals*, Physical Review B, 56, (1997) R12685-12687
- [THO1851] W. Thomson, *On the dynamical theory of heat. Part VI. Thermoelectric Currents*, Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, (1851) 91
- [TRI06] T.M. Tritt and M.A. Subramanian, *Thermoelectric Materials, Phenomenon and Applications: a Bird's Eye View*, MRS Bulletin, 31 (2006)
- [TSU97a] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, *Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion*, Journal of Materials Chemistry, 7 [1] (1997) 85-90
- [TSU97b] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, Proc. 16th Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, (1997) 240
- [TSU98] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, Journal of Materials Chemistry, 8 (1998) 409
- [UHE99] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner, *Transport properties of pure and doped $MNiSn$ ($M=Zr, Hf$)*, Physical Review B, 59 [13] (1999) 8615
- [VEN01] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*, Nature, 413 (2001) 597
- [WAN04] D. Wang, L. Cheng, Q. Yao, J. Li, *High-temperature thermoelectric properties of $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ with Eu substitution*, Solid State Communications, 129 (2004) 615

[XU08] P. Xu , Z. Cheng, Q. Pan, J. Xu, Q. Xiang, W. Yu and Y. Chu, *High aspect ratio In₂O₃ nanowires: synthesis, mechanism and NO₂ gas-sensing properties*, Sensors and Actuators B 130 (2008) 802-808

[YAM00] O. Yamashita, N. Sadatomi, *Thermoelectric properties of Si_{1-x}Gex (x ≤ 0.10) with alloy and dopant segregations*, Journal of Applied Physics, 88 [1] (2000) 245

[YAN06] J. Yang, T. Caillat, *Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation*, MRS Bulletin, 31 (2006)

[YAN09] J.H. Yang, FR Stabler, *Automotive Applications of Thermoelectric Materials*, Journal of Electronic Materials, 38 [7] (2009) 1245

[ZAI06] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Y. Samunin, M.V. Vedernikov, *Highly effective Mg₂Si_{1-x}Sn_x thermoelectric*, Physical Review B, 74 [4] (2006) 045207

[ZAI08] J. V. Zaikina, K. A. Kovnir, F. Haarmann, W. Schnelle, U. Burkhardt, H. Borrmann, U. Schwarz, Yu. Grin, A. V. Shevelkov, *The first silicon-based cationic clathrate III with high thermal stability: Si_{172-x}P_xTe_y (x=2y, y > 20)*, Chemistry a European Journal, 14 (2008) 5414

[ZAI10] J. V. Zaikina, T. Mori, K. Kovnir, D. Teschner, A. Senyshyn, U. Schwarz, Y. Grin, A. V. Shevelkov, *Bulk and Surface Structure and High-Temperature Thermoelectric Properties of Inverse Clathrate-III in the Si-P-Te System*, Chemistry a European Journal, 16 (2010) 12582

[ZHO11] T. Zhou, S.D. Bhave, E. Guilmeau, S. Marinel, B. Raveau, *Enhanced densification and thermoelectric performances of In₄Sn₃O₁₂ by reactive sintering in the Sn-Ga-O system*, Journal of the American Ceramic Society (2011)

Chapitre II

**Synthèse par procédé citrate et propriétés
thermoélectriques de composé $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$**

1. Introduction :

Les composés à base d'oxyde d'indium présentent des propriétés thermoélectriques très intéressantes. En particulier, le dopage par du germanium de la structure In_2O_3 a permis d'atteindre des valeurs de ZT proches de 0,3 à 1000 K pour des taux de dopage compris entre 0,1 et 15 atom.% [BER08], ces performances thermoélectriques figurent parmi les plus élevées rapportées dans la littérature pour des composés oxydes de type n synthétisés sous air. La compréhension des phénomènes à l'origine de ces bonnes propriétés, notamment concernant le rôle des phases secondaires sur la diminution de la conductivité reste à déterminer. Dans ce contexte, la préparation de matériaux présentant des microstructures homogènes et denses est nécessaire.

L'amélioration des aspects microstructuraux des céramiques passe tout d'abord par la synthèse de précurseurs dont les caractéristiques morphologiques peuvent être contrôlées. Dans cette optique, les techniques de synthèse de poudres en milieu liquide, les procédés par « chimie douce », ont été développées pour la synthèse des poudres précurseurs.

Dans ce deuxième chapitre, le développement d'un procédé par chimie douce pour la synthèse de poudres à base d'oxyde d'indium dopé au Ge, le procédé citrate, est présenté. L'influence de l'utilisation de cette technique de synthèse sur la micro/nanostructure des céramiques sera tout d'abord discuté, puis les relations micro/nanostructures - performances thermoélectriques de ces céramiques seront étudiées et comparées avec les performances d'échantillons de mêmes compositions mais préparés par réaction à l'état solide [BER08]. Cette étude a pour objectif d'étudier l'influence de la présence des phases secondaires sur la diminution de la conductivité thermique observée au-delà de la limite de substitution du Ge dans la structure In_2O_3 .

2. Synthèse de poudres à base d' In_2O_3 par chimie douce :

a) Amélioration des propriétés structurales des céramiques liées aux procédés de synthèse par chimie douce :

La préparation des composés céramiques est généralement effectuée par réaction à l'état solide de précurseurs. Cette méthode de préparation consiste dans un premier temps à mélanger les matières premières sous forme pulvérulente puis à porter ce mélange à haute température pendant un certain temps afin de permettre aux phases recherchées de se former. Les précurseurs peuvent être de différents types (oxydes, hydroxydes ou carbonates) et leur mélange (homogénéisation) peut être effectué de différentes manières : par mélange manuel ou mécanique en utilisant différents appareillages (broyeurs à tambours, à billes, attriteur,). Ces techniques de synthèse sont très utilisées dans la préparation des céramiques car elles sont simples à mettre en œuvre en ne nécessitant pas l'utilisation d'appareillages sophistiqués. Néanmoins, ces techniques de préparation des poudres présentent des limites importantes dans le cas de la préparation de céramiques visant à être utilisées dans des applications technologiques. Du fait de la cinétique de réaction faible entre les différentes espèces mélangées, et malgré des traitements thermiques longs à haute température, un contrôle optimal de la morphologie ou de l'homogénéité en composition chimique des poudres obtenues est difficile [GUI05]. Le tableau 1 résume la plupart des liens entre les problèmes rencontrés par la méthode de synthèse par réaction à l'état solide et leurs causes [HAU96].

Problèmes possibles	Causes
Homogénéité faible	Mélange mal préparé Particules de trop grandes tailles Mauvaise diffusion
Particules de produit de trop grandes tailles	Passage par une phase liquide (T trop élevée) Cristallisation de grains avec grossissement
Grande quantité d'impuretés	Contamination lors de l'étape d'homogénéisation (broyeurs)
Défauts de stoechiométrie	Défaut de précision des pesées (humidité...) Distribution inhomogène des poudres dans le broyeur Réaction incomplète Maintien insuffisant en température
Mauvaise distribution des constituants mineurs	Mauvaise homogénéité des constituants dans le mélange

Tableau 1 : principaux problèmes rencontrés dans un procédé de préparation de poudres par réaction à l'état solide

Pour améliorer le contrôle de la morphologie et de l'homogénéité chimique des poudres céramiques, différentes techniques de synthèse en milieu liquide ont été développées.

La première étape de ces techniques de synthèse consiste à dissoudre en milieu aqueux ou dans un solvant les précurseurs sous forme de sels (nitrates, chlorures, acétates). De cette façon, la répartition des éléments ioniques dans le milieu réactionnel est homogène et induit donc une meilleure réactivité des précurseurs. La pureté et l'homogénéité chimique du composé final sont ainsi améliorées, notamment en permettant un contrôle précis du taux de dopage ; ce contrôle de l'homogénéité chimique des matériaux étant un paramètre essentiel pour l'élaboration de matériaux présentant des caractéristiques physico-chimiques fiables et reproductibles [GUI05].

L'utilisation de ces techniques de préparation conduit généralement à la synthèse de particules de taille nanométrique présentant une distribution en taille étroite, ce qui permet d'améliorer significativement la compaction des poudres lors de l'étape de mise en forme. La réalisation de céramiques mieux compactées à cru liée à l'utilisation de particules fines va permettre d'abaisser la température de frittage de ces céramiques par comparaison avec des céramiques synthétisées de manière conventionnelle [LAK94]. La densification des poudres nanométriques, avec des particules de tailles comprises entre 1 et 100 nm, est en effet très élevée à relativement basse température grâce à l'importante surface spécifique des particules.

Les méthodes de préparation de poudres en milieu liquide regroupent en fait différents types de procédés parmi lesquelles les synthèses hydro ou solvothermales, les synthèses par coprécipitation, par émulsion ou par procédés sol-gel (les spécificités de ces techniques sont décrites dans la suite de ce chapitre).

De nombreuses études ont été réalisées sur la synthèse de particules à base d'oxyde In_2O_3 par chimie douce et concernent plus particulièrement la synthèse de particules de composition ITO (oxyde In_2O_3 dopé Sn) pour des applications en électronique (Chapitre I, page 52). La synthèse de ces particules dans des conditions spécifiques a permis la préparation de particules présentant différentes morphologies : nanotubes, nanofils, particules en forme d'aiguilles, cubes, particules de forme ovale ou sphérique [YAN06, KIM06, LI06, LI10].

Le paragraphe suivant présente une revue bibliographique des différentes techniques de synthèse par chimie douce rapportées dans la littérature pour l'élaboration de particules de formulation In_2O_3 et ITO. Ces résultats rapportent également l'influence des paramètres de synthèse sur la morphologie des particules obtenues et permettent d'établir les avantages et inconvénients de chaque technique de préparation dans le but de déterminer une voie de synthèse appropriée à ce

travail de thèse pour la synthèse de poudres de composition $In_{2-x}Ge_xO_3$. La technique de synthèse choisie devra permettre la préparation de céramiques présentant des microstructures denses et homogènes après frittage, en considérant les coûts et les rendements de production de ces techniques.

b) Etude bibliographique : élaboration de particules de formulation $In_{2-x}Sn_xO_3$ par chimie douce :

I. Synthèse par coprécipitation :

Dans une synthèse par coprécipitation, une espèce alcaline inorganique extérieure est utilisée comme agent de précipitation par ajout dans une solution contenant les précurseurs cationiques sous forme de sels (chlorures, nitrates, acétates, ...). L'addition du composé alcalin va conduire à la formation d'un précipité par changement du pH dans le milieu réactionnel. Le précipité obtenu est ensuite récupéré par centrifugation, subit ensuite plusieurs cycles de lavage puis est séché. Un traitement thermique approprié est finalement utilisé pour décomposer le précipité en oxyde (calcination).

Pour la synthèse de particules de composition In_2O_3 ou ITO, les précurseurs utilisés sont essentiellement des nitrates ou des chlorures hydratés. Certains auteurs utilisent également des lingots d'In ou de Sn qui sont ensuite dissous dans de l'acide nitrique ou chlorhydrique pour obtenir les sels cationiques. Cependant, dans la plupart des études, l'utilisation de sels sous forme de nitrates est privilégiée car l'utilisation de chlorure implique la présence d'ions Cl^- dans le milieu réactionnel qui peuvent engendrer une pollution (ces ions étant difficiles à éliminer des espèces précipitées, même après plusieurs séries de rinçage du précipité). La présence des ions Cl^- dans le milieu réactionnel va également provoquer une agglomération importante des particules et avoir une influence sur leur morphologie (particules de forme aciculaire d'où une diminution de la densification) [KIM06]. La présence d'agglomérats dans des poudres de formulation ITO synthétisées par coprécipitation peut également résulter d'une calcination effectuée à trop haute température.

Les différentes études rapportées dans la littérature concernant la synthèse des composés In_2O_3 ou ITO par cette technique portent essentiellement sur l'influence des paramètres de synthèse (pH et température du milieu de réaction, nature des précurseurs utilisés ou de la proportion d'étain, atmosphère utilisée lors de la calcination ou du frittage) sur la morphologie des particules obtenues (taille et forme). Ces différents travaux montrent également que les morphologies des particules obtenues après traitement thermique sont identiques à celles des espèces précipitées. Le contrôle de

la morphologie des particules dépend dans un premier temps de la température du milieu réactionnel. Dans le cas des composés ITO, il a été montré qu'une élévation de la température du milieu de précipitation va entraîner un changement dans la forme des particules synthétisées, mais pas de leur taille. En effet, pour une température du milieu de 40°C, les particules (d'une taille de l'ordre de 10 à 20 nm pour des températures de calcination de 300 à 675°C) sont de forme sphérique alors qu'à 100°C elles présentent une forme de bâtonnets ou de nanotubes (diamètres de 20 à 30 nm pour une longueur comprise entre 40 et 120 nm) [PRA02, LI06]. La morphologie des particules synthétisées, ainsi que leur cristallinité (présence de phases hexagonale ou cubique), évolue également lorsque la valeur du pH de précipitation des espèces est modifiée [KIM04]. Les particules, de forme sphérique (20 nm) et rectangulaire (60 nm) à pH = 6,75 présentent une morphologie et une distribution en taille plus homogène en augmentant la valeur de pH (pH = 10). Récemment, un contrôle précis de la température et du pH du milieu réactionnel lors de la coprécipitation a permis la synthèse de particules ITO présentant une structure cristalline de type corindon [KIM08]. Le taux de dopage en Sn a également un impact direct sur la forme des particules synthétisées [KIM06]. Pour le composé In_2O_3 pur, les particules sont de forme sphérique tandis que les échantillons dopés peuvent présenter une forme d'aiguilles.

L'utilisation de cette technique de synthèse rend également difficile le contrôle du taux de dopage dans les échantillons car la valeur du pH peut fortement fluctuer lors de l'injection de l'espèce précipitante. Les cations In^{3+} et Sn^{4+} ne sont pas hydrolysés simultanément durant la précipitation, ce qui va affecter l'uniformité de la répartition du dopant Sn^{4+} dans le précurseur d'ITO [LI06]. Le pH du milieu peut cependant être maintenu lors de l'injection de l'espèce précipitante en utilisant un mélange de triéthanolamine et polyvinylpyrrolidone comme agent de précipitation, le pH de la solution étant ajusté par l'ajout d'HCl dilué. Une solution contenant les précurseurs $InCl_3$ et $SnCl_4$ est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution de départ et de l'hydroxyde d'ammonium est injectée dans le système afin de stabiliser la valeur du pH [PAN09]. Cette manière de procéder rend néanmoins la technique de synthèse par coprécipitation plus complexe à mettre en œuvre.

Comme nous venons de le voir dans ce paragraphe, la préparation de composés à base d'oxyde In_2O_3 par coprécipitation est simple à mettre en œuvre mais demande un parfait contrôle des conditions de synthèse pour maîtriser de manière reproductible la morphologie des particules obtenues après calcination. Il apparaît également que l'élaboration par ce procédé de composés de formulation complexe reste difficile du fait des problèmes de cinétique de précipitation différentes de plusieurs phases à une même valeur de pH. Il faut également prendre en compte la précipitation possible d'espèces parasites qui peuvent entraîner une pollution des échantillons par d'autres éléments chimiques.

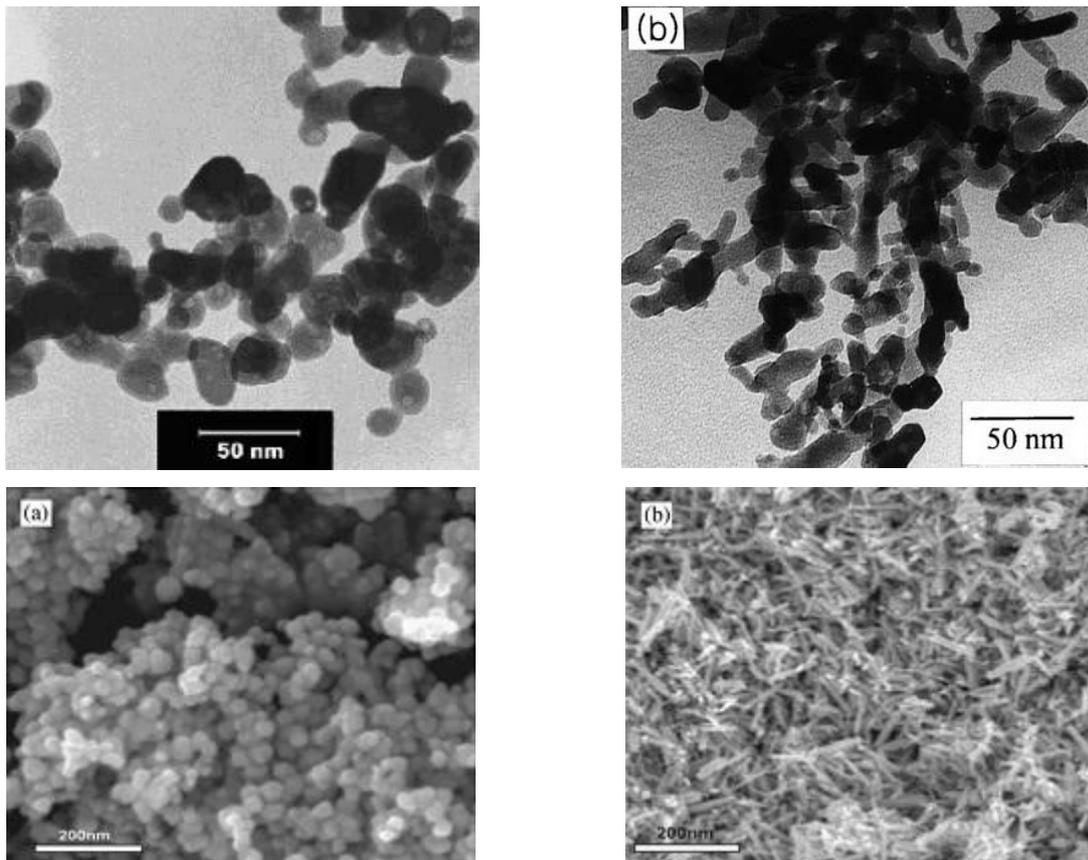


Figure 1 : exemples de nanoparticules ITO obtenues par coprécipitation [KIM04, KIM02, LI06]

II. Synthèse hydrothermale/solvothermale :

De manière générale, la synthèse hydrothermale/solvothermale est un procédé de préparation de particules de haute cristallinité par nucléation et croissance à partir d'une solution aqueuse contenant les précurseurs puis par un traitement thermique reposant sur un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition), ce qui nécessite l'utilisation d'un appareillage spécifique (récipient sous pression en acier : bombes de minéralisation, autoclave). Les particules sont obtenues par la dissolution préalable des précurseurs (sous forme de sels, d'hydroxydes,) dans le milieu réactionnel suivi d'une précipitation des produits. Dans des conditions appropriées, cette technique permet ainsi la synthèse de particules d'oxydes cristallisées à la fin du procédé. Les étapes de calcination et de broyage généralement employées dans les autres types de procédés peuvent ainsi être évitées. De plus, de nombreux composés inorganiques peuvent être préparés à des températures sensiblement moins élevées par rapport à une réaction à l'état solide grâce à une faible distance de diffusion des réactifs dans le milieu réactionnel durant la cristallisation, atténuant ainsi les problèmes de stœchiométrie.

Dans le cas d'une synthèse hydrothermale, le milieu aqueux peut parfois empêcher certaines réactions de se produire car certains précurseurs peuvent se décomposer en présence d'eau [LEE05]. Afin d'éviter ce problème, d'autres types de solvants peuvent être alors utilisés, c'est la synthèse solvothermale. Yu et coll. ont rapporté que les paramètres physico-chimiques du solvant, comme la polarité ou la viscosité, vont fortement influencer la solubilité et la diffusion des précurseurs dans le milieu réactionnel et vont jouer un rôle important sur la morphologie des particules obtenues [YU01]. En fonction du type de solvant utilisé, lorsque la viscosité du solvant devient importante, la forme des particules évolue d'une forme sphérique à cubique et la taille des particules croît également [LEE05].

Concernant la préparation de particules de compositions In_2O_3 et ITO par synthèse hydrothermale, les particules obtenues présentent généralement différentes phases cristallines [LEE05] et un traitement thermique supplémentaire est donc nécessaire pour obtenir un composé parfaitement cristallisé à partir des précurseurs précipités $In(OH)_3$ et $InOOH$ [UDA00, UDA01, YAN00]. Toutefois, une étude récente rapporte la préparation de particules de composition In_2O_3 parfaitement cristallisées à l'issue du traitement hydrothermal, sans passer par une étape de calcination [YAN08]. Cette technique utilise un procédé hydrothermal couplé à une synthèse en milieu polyol (précipitation directe de particules oxydes au sein d'un polyalcool). A l'issue de la synthèse, les particules obtenues sont de forme cubique et de taille comprise entre 10 et 30 nm. Cette étude montre néanmoins que la présence de diéthylène glycol (agent surfactant) est nécessaire à la formation du composé In_2O_3 et que la morphologie des particules peut être contrôlée par l'ajout d'eau ou d'urée. De manière générale, dans le cas d'une synthèse hydrothermale/solvothermale, d'autres paramètres comme la nature du milieu de précipitation, les conditions de la synthèse, la composition du précurseur utilisé (nitrate ou chlorure) ou la présence de surfactants dans le milieu réactionnel influent également sur la morphologie des particules comme le montre la figure 2 [DU08] : nanosphères (synthèse en présence de 3 mL d'éthylènediamine), « nanofleurs » (synthèse en présence de 1 mL d'éthylènediamine), microcubes (synthèse en présence de 3 mL d'acide acétique) et nanotubes (synthèse en présence de 3 mL d'acide oléique).

En termes de densification, les céramiques préparées à partir de poudres synthétisées par synthèse hydrothermale présentent des densités intéressantes de l'ordre de 90 à 92% de la densité théorique (frittage à 1450°C durant 3 heures sous air) [UDA00].

Par rapport à la technique de synthèse par coprécipitation, les techniques de synthèse hydrothermale/solvothermale permettent d'améliorer significativement l'homogénéité chimique et

de diminuer l'agglomération des particules synthétisées. Cependant, l'efficacité et le rendement de cette technique de production reste faible.

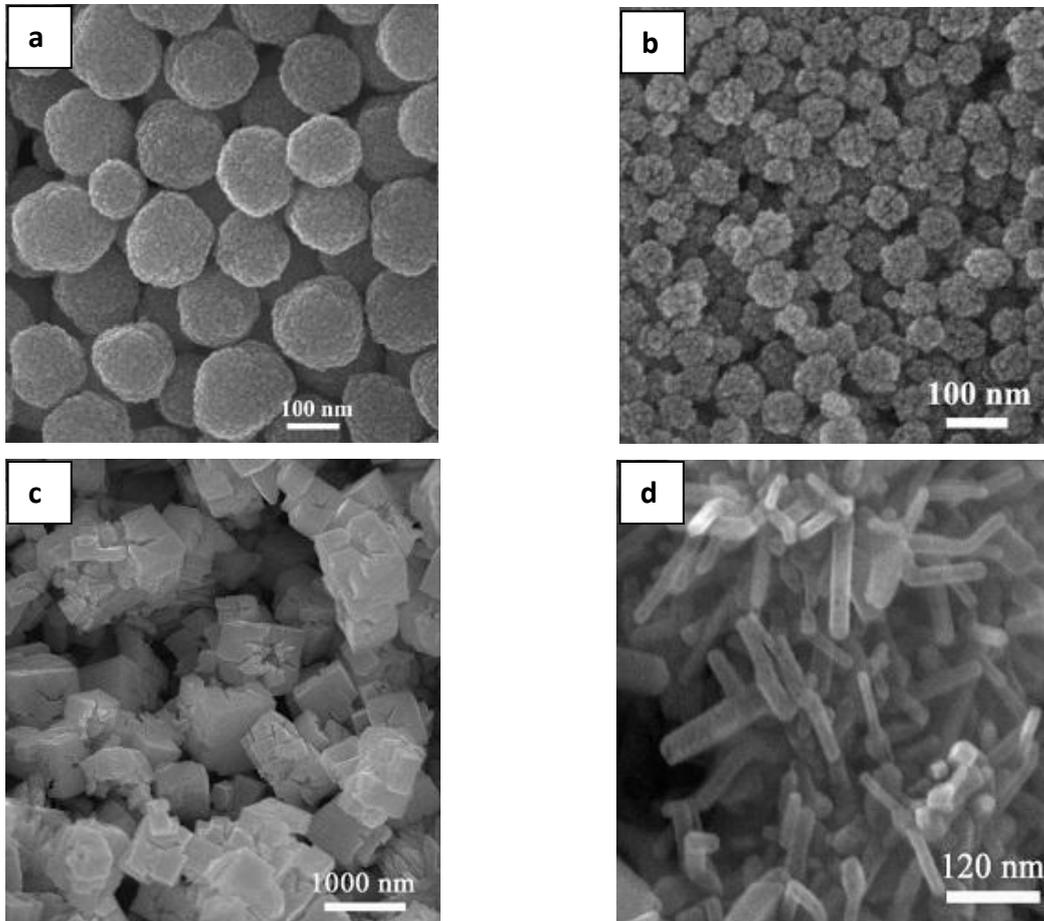


Figure 2 : exemples de particules In_2O_3 préparées par synthèse solvothermale en fonction de différents surfactants : a) nanosphères, b) « nanofleurs », c) microcubes et d) nanotubes [DU08]

III. Synthèse par précipitation dans les émulsions :

Le procédé de synthèse par précipitation dans les microémulsions consiste à disperser des nanogouttes d'eau dans un milieu hydrophobe (généralement de l'huile) dans lesquelles la synthèse de particules est obtenue par nucléation puis croissance. Les gouttelettes de l'émulsion contiennent un réactif A soluble dans l'eau. Le réactif B contenu de la phase huileuse va migrer progressivement pour pénétrer à l'intérieur des gouttelettes de l'émulsion et réagir avec le réactif A pour donner un produit C (particules). L'homogénéisation en composition des éléments est assurée par les collisions entre gouttes d'eau. La croissance des particules est limitée par les molécules de surfactant adsorbées à la surface des gouttes en empêchant ainsi une croissance incontrôlée de la taille des

particules par des collisions interparticules (figure 3). Les particules sont récupérées en déstabilisant le milieu réactionnel par ajout d'acétone, celles-ci étant ensuite récupérées par centrifugation, lavées, séchées puis calcinées. Les tailles de particules obtenues par cette technique sont généralement inférieure à $0,1 \mu m$ et présente une distribution en taille monodisperse.

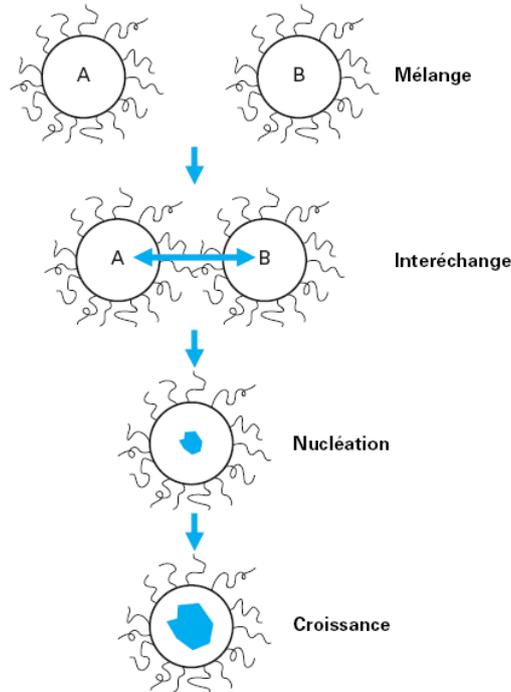


Figure 3 : principe du mécanisme de synthèse dans les microémulsions [COS01]

Dans cette méthode de préparation, le contrôle des paramètres de synthèse va avoir un rôle important sur la morphologie des particules obtenues. La taille des particules va donc dépendre de la taille des gouttes d'eau mais également de la concentration en réactifs [DEV02], de la composition chimique des réactifs [ZHA04] et de l'adsorption des molécules de surfactant sur les particules. Les particules synthétisées seront de taille plus importante en augmentant la concentration en réactifs. La température de calcination va influencer non seulement sur la taille des particules mais également sur leur forme et leur distribution en taille [KIM99].

Couplée à un traitement thermique des espèces précipitées dans des conditions hydrothermales, cette technique de synthèse conduit, via un contrôle précis des paramètres de synthèse, à l'élaboration d'une grande variété de morphologie de nanoparticules : fuseaux, agglomérats sphériques de nanotubes [YAN06], nanocubes [Li10] ou encore nanotubes, « microbriques », nanoellipses, microsphères (en ajustant le rapport molaire solvant/eau, la température de réaction, les concentration en réactifs) [Yin09] (figure 4).

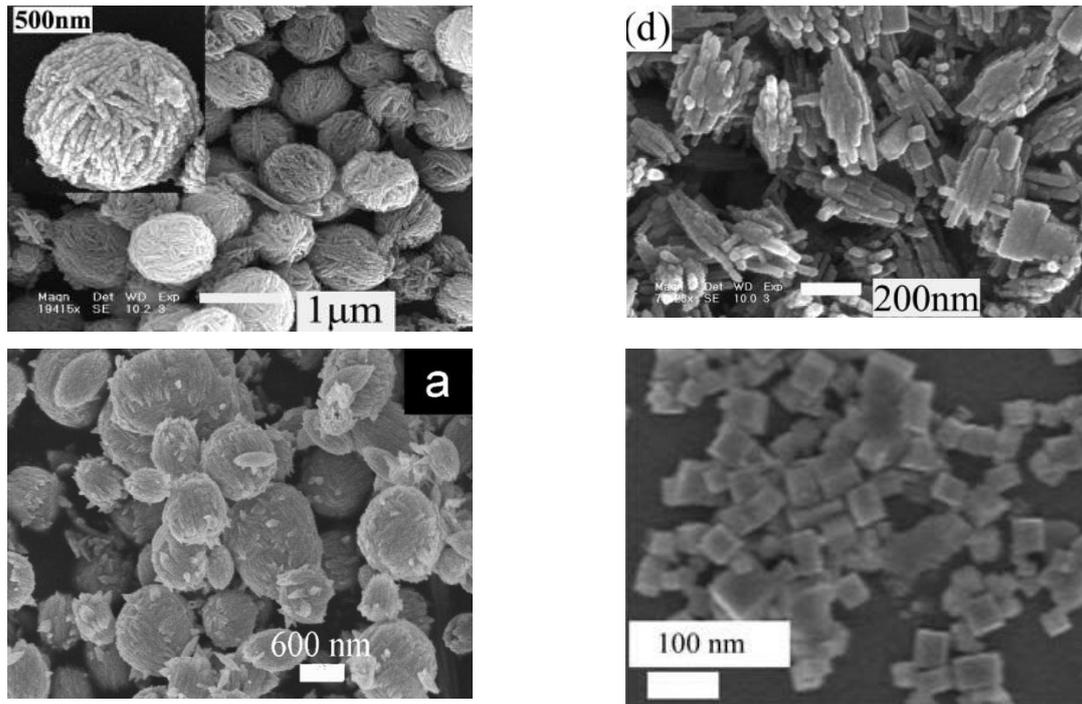


Figure 4 : micrographies SEM de particules de formulation In_2O_3 synthétisées par précipitation dans des microémulsions [YAN06, YIN09, LI10]

L'utilisation des techniques de précipitation dans les microémulsions montrent que les particules présentent un degré d'agglomération moins important par rapport à des particules préparées par coprécipitation. De ce fait, la densité des pièces en ITO préparés à partir de poudres obtenues par précipitation dans les microémulsions atteint 95 à 97% de la densité théorique après frittage à 1350°C durant 6 heures [DEV02]. Toutefois, cette technique de synthèse nécessite des volumes importants de composés organiques ce qui conduit à un coût de production élevé.

IV. Synthèse par procédé sol-gel :

- Définition, principe :

Par définition, les procédés « sol-gel » correspondent à la transformation d'un *sol* (suspension de particules dispersées dans une phase liquide) en un *gel* (système constitué d'un double réseau interpénétré continu tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide). Les procédés sol-gel impliquent la préparation d'un « sol » à partir de précurseurs minéraux (sels) ou organiques (alcoxydes) dissous dans un solvant. Le sol contient alors des entités polymériques comme des macromolécules ou de fines particules de précipités. Les chaînes moléculaires du sol vont s'agglomérer et former des amas qui vont croître et conduire à une viscosité infinie du milieu, c'est la

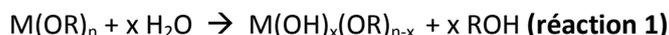
« transition sol-gel ». L'étape finale du procédé consiste à décomposer le gel par un traitement thermique pour obtenir le composé désiré. L'homogénéité chimique du composé final repose sur la distribution homogène des espèces cationiques dans le gel et il est donc nécessaire d'éviter toute ségrégation de phases lors de la gélification du sol [KAK96, LAK94, PHA04].

La formation d'un gel peut être obtenue par deux mécanismes réactionnels distincts, soit par des réactions successives d'hydrolyse (action de l'eau comme réaction d'activation) et de condensation (polymérisation inorganique : étape de croissance des chaînes), soit par la formation d'un réseau moléculaire tridimensionnel basé sur la déstabilisation de particules dispersées dans un milieu liquide [KAK96]. Les procédés de synthèse « sol-gel » regroupent en fait trois voies de synthèse :

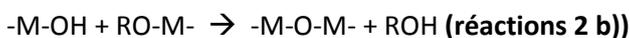
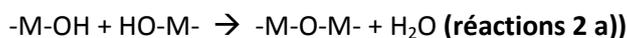
- formation d'un gel par réactions contrôlées d'hydrolyse-condensation d'alcoxydes métalliques : « voie alcoxyde »
- formation de complexes de sels métalliques : « voie métal-chélate »
- formation d'un réseau polymérique : « voie polymère »

➤ Voie alcoxyde :

La réaction est initiée par une réaction d'hydrolyse qui va conduire à la formation de groupements hydroxyles sur le monomère et à l'élimination de molécules d'alcool (réaction 1) :



L'hydrolyse est suivie par l'étape de condensation qui va amener à la formation des liaisons – M-O-M- et à l'élimination de molécules d'eau (réactions 2 a)) ou de molécules d'alcool (réactions 2 b)), un réseau polymère inorganique est ainsi progressivement construit :



La préparation d'un gel comprenant une répartition homogène de différentes espèces cationiques est plus complexe car elle nécessite la préparation de différents alcoxydes métalliques. Le degré d'homogénéité du gel obtenu dépend non seulement du degré d'homogénéité des différents alcoxydes mélangés mais également de la réactivité de chaque alcoxyde avec l'eau. La structure du composé est étroitement liée à la réactivité chimique entre les alcoxydes métalliques, ce qui entraîne la formation de nombreuses nouvelles espèces chimiques en plus des alcoxydes initialement présents dans le mélange. De ce fait, la préparation d'un précurseur homogène donnant lieu à la formation d'oxydes mixtes purs reste difficile.

➤ Voie métal-chélate :

La conservation de la répartition homogène des cations du sol lors de la transformation sol-gel peut être obtenue par évaporation du solvant. Cependant, l'évaporation du solvant conduit à la formation d'un mélange hétérogène de précipités métalliques ou d'hydroxydes colloïdaux ce qui entraîne la perte de l'homogénéité chimique du sol. Pour préserver cette homogénéité, des acides organiques sont utilisés afin de former des complexes métalliques stables comprenant les cations hydratés de la solution précurseur. De cette manière, l'homogénéité chimique du précurseur et la distribution homogène des cations sont préservées lors de l'étape d'évaporation du solvant. Dans ce type de procédé, l'acide citrique ou le composé éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) sont les plus souvent utilisés.

L'utilisation de l'acide citrique comme agent complexant se révèle particulièrement prometteuse et a été utilisée pour la synthèse de différents oxydes mixtes [ROY93, PAR08]. Dans ce procédé, l'acide permet la formation de complexes citrate-nitrate stables en solution et l'évaporation du solvant conduit à la formation d'un gel transparent. Lorsque l'évaporation du solvant est menée à trop haute température, la chaleur peut provoquer une réaction d'oxydo-réduction entre le citrate et les ions nitrates, ce qui va entraîner une combustion spontanée (ou autocombustion) du gel. Ce phénomène d'autocombustion est propre à l'utilisation de l'acide citrique dans les procédés sol-gel. Cette voie de synthèse est particulièrement simple à mettre en œuvre en ne nécessitant pas un contrôle rigoureux des différents paramètres comme le pH de la solution ou la température d'évaporation du solvant [BAS04].

Dans certains cas, l'utilisation de l'EDTA comme agent complexant est privilégiée par rapport à l'utilisation de l'acide citrique. En effet, l'EDTA permet la préparation de complexes plus stables présentant une solubilité plus élevée. Par exemple, pour la préparation de gel contenant des cations Sr, l'EDTA permet d'éviter une ségrégation de phases et la précipitation du nitrate de strontium normalement engendrée par la faible stabilité du complexe strontium-citrate [HOD00].

➤ Voie polymère :

Cette troisième méthode de synthèse sol-gel passe par la formation d'un réseau polymère organique qui peut être obtenu de deux manières. La première consiste à réaliser une réaction polymérique « in-situ » dans laquelle le gel est obtenu par la polymérisation de monomères organiques, qui peut être également combinée avec la formation de complexes métalliques. La deuxième manière de synthétiser le réseau polymère passe par l'augmentation de la concentration des espèces en solution (les ions métalliques et les espèces polymères), entraînant ainsi

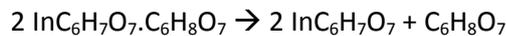
l'augmentation de la viscosité de la solution et la transformation finale du gel en composé thermoplastique. Des polymères organiques complexants, comme de l'acide polyacrylique ou des polyéthylèneimines, sont fréquemment utilisés dans ces procédés pour assurer la stabilité des ions métalliques dans le gel.

- Préparation de particules de formulation $In_{2-x}Sn_xO_3$ par procédé sol-gel :

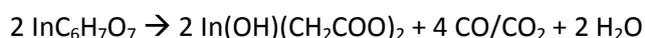
Les techniques sol-gel sont très utilisées pour la préparation de revêtements conducteurs par « spin-coating » ou « dip-coating ». La préparation de nanoparticules de formulation $In_{2-x}Sn_xO_3$ a été étudiée essentiellement à partir de deux types de réactions. La première concerne la réaction entre les précurseurs acétylacétonate ou isopropoxyde d'indium et tert-butoxyde d'étain avec de l'alcool benzylique dans un four autoclave (réaction sol-gel en milieu non aqueux) [NIE06]. Les particules obtenues après synthèse présentent une morphologie uniforme et une distribution en taille étroite. Cependant, le taux d'étain a une influence importante sur la taille moyenne des particules, la taille moyenne des particules diminuant de 25 à moins de 5 nm lorsque la proportion d'étain augmente de 0 à 75 wt% (pourcentage massique) [NER07, NER08]. De plus, une forte concentration en étain (supérieure à 75 wt%) entraîne une modification de la structure cristallographique de l'oxyde qui passe de cubique à tétragonale.

Des particules de formulation ITO ont été également synthétisées par la combustion de complexes citrate-nitrate [REY05]. J.F.Q. Rey et coll. ont notamment étudié la synthèse de particules In_2O_3 en utilisant du nitrate d'indium (obtenu par dissolution d'un lingot d'indium dans de l'acide nitrique). A partir de mesures thermogravimétriques (ATD/ATG) et FTIR, ils ont pu déterminer le mécanisme de formation de l'oxyde In_2O_3 à partir du gel précurseur calciné :

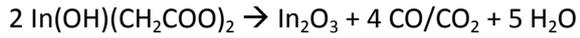
- jusqu'à 150°C, l'augmentation de la température entraîne l'élimination d'une molécule d'acide citrique $C_6H_8O_7$:



- entre 150 et 220°C, la formation d'un composé intermédiaire $In(OH)(CH_2COO)_2$ s'accompagne de l'émission de monoxydes et de dioxyde de carbone ainsi que d'eau :



- au delà de 220°C, le composé intermédiaire est décomposé en In_2O_3 :



Les particules obtenues après la décomposition par traitement thermique du gel sont caractérisées par une morphologie sphérique et une taille de particule nanométrique (< 100 nm) même pour des températures de calcination élevées (jusqu'à 900°C). En utilisant la même technique de synthèse mais dans un solvant eau/éthanol, Bagheri-Mohagheghi et coll. ont obtenu après calcination à 450°C durant 1 heure des particules sphériques agglomérées de taille comprise entre 10 et 45 nm (figure 5) [BAG09]. Ces deux études confirment la grande simplicité de mise en œuvre de cette technique de synthèse notamment en n'impliquant pas de contrôle rigoureux du pH du sol. Cette technique de préparation se révèle donc particulièrement prometteuse pour la préparation de nanoparticules à base d'oxyde d'indium.

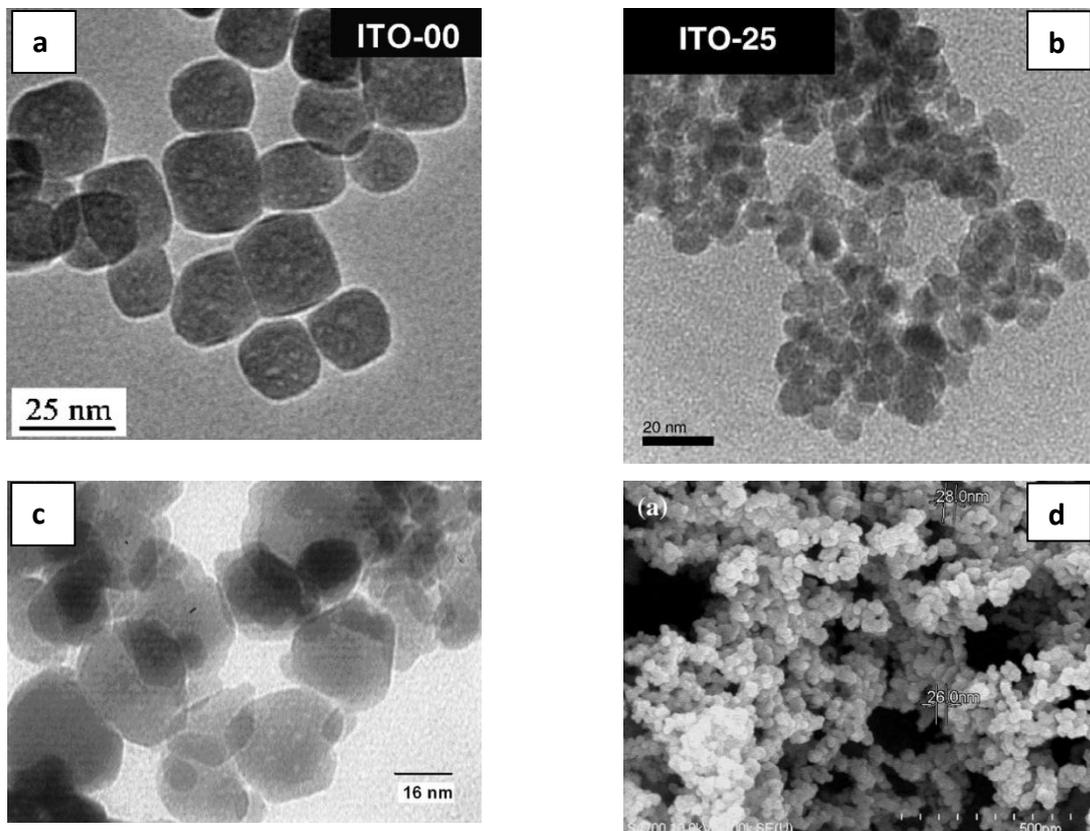


Figure 5 : micrographies TEM et MEB de particules ITO obtenues par a) et b) réaction sol-gel en milieux non aqueux ; c) et d) combustion de complexes nitrate-citrate [NER08, BAG09, HAN07]

V. Choix d'une méthode de préparation de poudre de formulation $In_{2-x}Ge_xO_3$:

Le paragraphe précédant montre que de nombreuses voies de synthèse par chimie douce ont été développées pour la synthèse de particules de composition In_2O_3 ou ITO. Nous avons cependant constaté que la maîtrise des paramètres de synthèse est très importante pour obtenir des poudres présentant des morphologies parfaitement contrôlées et il est important que les particules

synthétisées présentent une forme se rapprochant d'une sphère afin d'obtenir une compressibilité élevée des poudres et ainsi améliorer la densification lors de l'étape de frittage [EUD94].

Afin d'étudier les propriétés thermoélectriques des échantillons de manière reproductible, il est nécessaire d'élaborer les précurseurs par une méthode de préparation simple, peu sensible aux différents paramètres de synthèse et permettant la production de quantités de poudres relativement importantes. L'utilisation d'un procédé sol-gel utilisant la formation de complexes métalliques stables en milieux aqueux est, de ce point de vue, très intéressante car, dans le gel formé, les différents cations sont parfaitement répartis, assurant ainsi une excellente homogénéité chimique du composé final. Ce procédé permet également la préparation de nanopoudres présentant des particules de taille et de forme sphérique homogènes.

Le développement d'une méthode de synthèse de poudre par le procédé citrate doit donc permettre d'améliorer l'élaboration de pièces massives de formulation $In_{2-x}Ge_xO_3$ caractérisées par une microstructure homogène, permettant ainsi l'amélioration des performances thermoélectriques de ce matériau.

3. Développement du procédé citrate pour la synthèse de poudres de formulation $In_{2-x}Ge_xO_3$:

a) Précurseurs utilisés :

Dans cette synthèse, les précurseurs utilisés sont du nitrate d'indium pentahydraté ($In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99,99%, Alfa Aesar)), de l'oxyde de germanium GeO_2 (de phase hexagonale) et de l'acide citrique ($C_6H_8O_7$, Reactpur 100%).

Le précurseur d'indium étant très sensible à l'humidité de l'air, ce précurseur est préalablement mis en solution pour éviter toute variation de stoechiométrie. Ainsi, 50 g de nitrate d'indium ont donc été dissous dans 200 mL d'eau distillée.

L'oxyde de germanium GeO_2 utilisé a été obtenu par précipitation complète d'une solution de chlorure de germanium $GeCl_4$ (99,9999%, Alfa Aesar) suivi d'une dissolution dans de l'eau distillée. Cette solution est finalement évaporée pour obtenir le précurseur GeO_2 de phase hexagonale (phase soluble de GeO_2 en milieux aqueux). Une étude par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée par comparaison avec le diffractogramme de référence de GeO_2 (ICPDF 01-085-0473) et on observe que la poudre est bien cristallisée. On observe bien sur le cliché de diffraction la totalité des pics de

diffraction du composé GeO_2 ainsi que l'absence de raies supplémentaires (Figure 6). Le composé formé correspond bien à la phase recherchée.

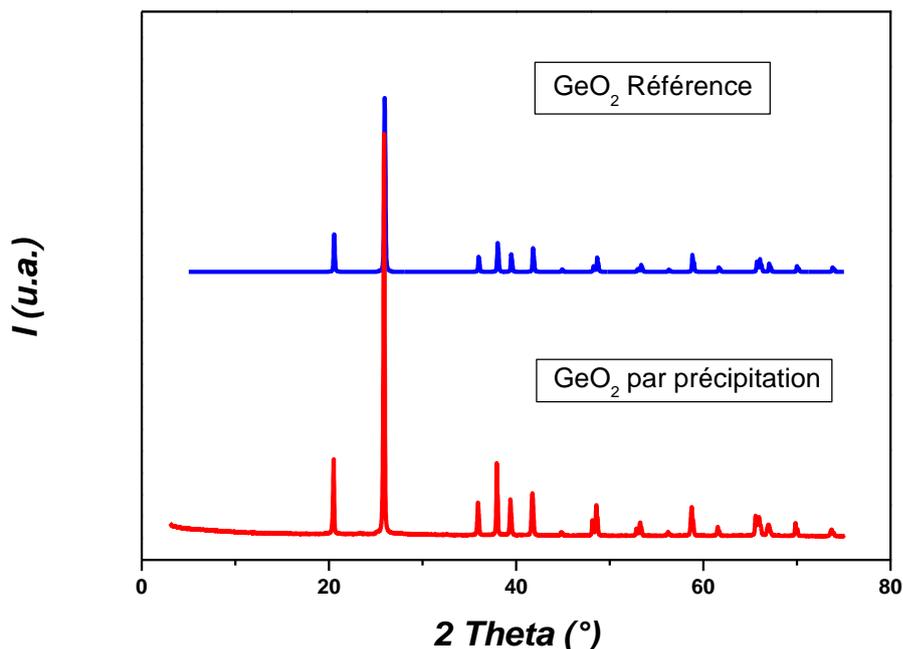


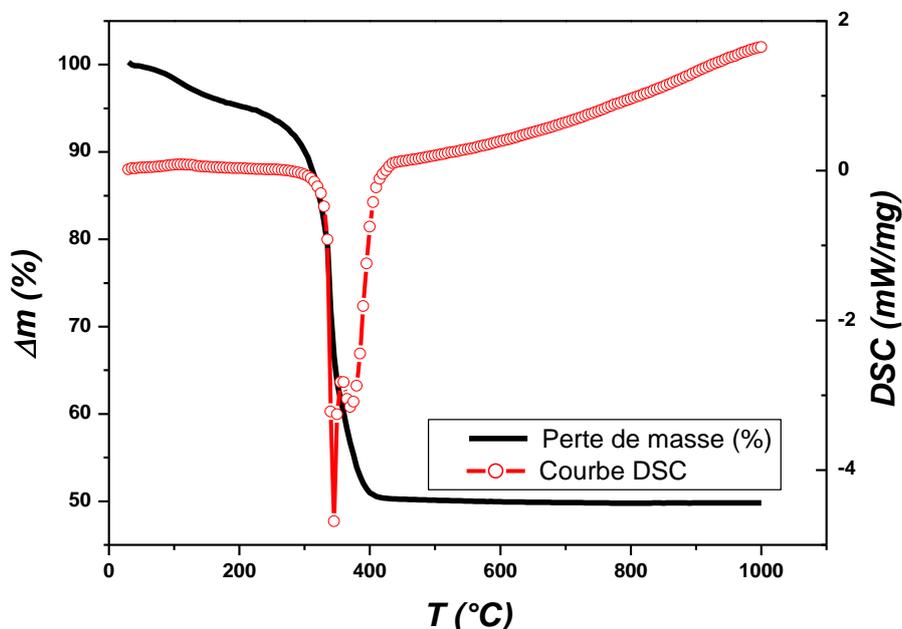
Figure 6 : comparaison de diffractogramme RX du composé GeO_2 obtenu par précipitation de $GeCl_4$ avec une référence

b) Synthèse des poudres par procédé citrate :

L'élaboration des poudres de formulation $In_{2-x}Ge_xO_3$ suit le protocole suivant. Dans un premier temps, la solution de $In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, l'oxyde GeO_2 et l'acide citrique sont mélangés en proportions stoechiométriques ($2-x : x : 1$) dans un bécher sous agitation magnétique continue. A la fin de cette étape, l'ensemble des réactifs est dissous dans le milieu aqueux. La solution est ensuite transférée dans un creuset en alumine qui est disposé sur une plaque chauffante. Le mélange est porté à environ $300^\circ C$ (température de consigne) pendant plusieurs heures. Au fur et à mesure de l'évaporation de l'eau, la viscosité du mélange augmente jusqu'à l'obtention d'un gel. Il est important de noter que cette étape est réalisée sous hotte aspirante car la conversion du milieu réactionnel en gel s'accompagne d'un dégagement de vapeurs nitreuses toxiques. Le gel obtenu est transparent et de couleur brune. Le traitement thermique à $300^\circ C$ est maintenu jusqu'à la décomposition du gel en un composé pulvérulent. Le précurseur obtenu est de couleur blanche et présente une consistance farineuse. Une analyse DRX montre que le précurseur formé est amorphe (figure 8, page 86). La cristallisation du précurseur amorphe en oxyde est obtenue par calcination. Le paragraphe suivant présente les résultats de l'étude réalisée afin de déterminer les conditions optimales de calcination.

c) Calcination du précurseur, obtention de l'oxyde $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$:

L'étude de la décomposition du précurseur citrate a été réalisée par analyse (ATG/ATD, Netzsch STA 449C). Cette étude a été réalisée sous air jusqu'à 1000°C avec une rampe de montée en température de 5°C/min (figure 7).



La décomposition du précurseur engendre une perte de 50% en masse du composé. Cette décomposition se produit en deux étapes. Une faible perte de masse (environ 7%) est d'abord observée entre 100 et 200°C. Une perte de masse importante (environ 40%) est ensuite observée entre 225 et 400°C. La présence de deux pics endothermiques à 345 et 370°C peut être attribuée à la décomposition des composés organiques, ces observations sont d'ailleurs en accord avec celles reportées par Rey et coll. [REY05]. Au-delà de 400°C, aucune variation de masse n'est observée ce qui indique que la décomposition complète du précurseur en oxyde a été effectuée.

Afin de déterminer l'impact de la température de calcination sur la taille des grains, le précurseur obtenu a été séparé en différents lots de poudres qui ont été calcinés à des températures comprises entre 350 et 1200°C durant 1 heure (rampe de montée et de descente en température de 100°C/heure). Les différents lots de poudre obtenus ont été ensuite analysés par DRX (figure 8). Les différents diffractogrammes obtenus montrent que l'ensemble des pics observés peut être attribué aux réflexions de Bragg de l'oxyde In_2O_3 [MAR66]. Les différents diffractogrammes ne présentent aucune raie supplémentaire ce qui indique que les différentes poudres obtenues ne présentent aucune phase secondaire ou impuretés.

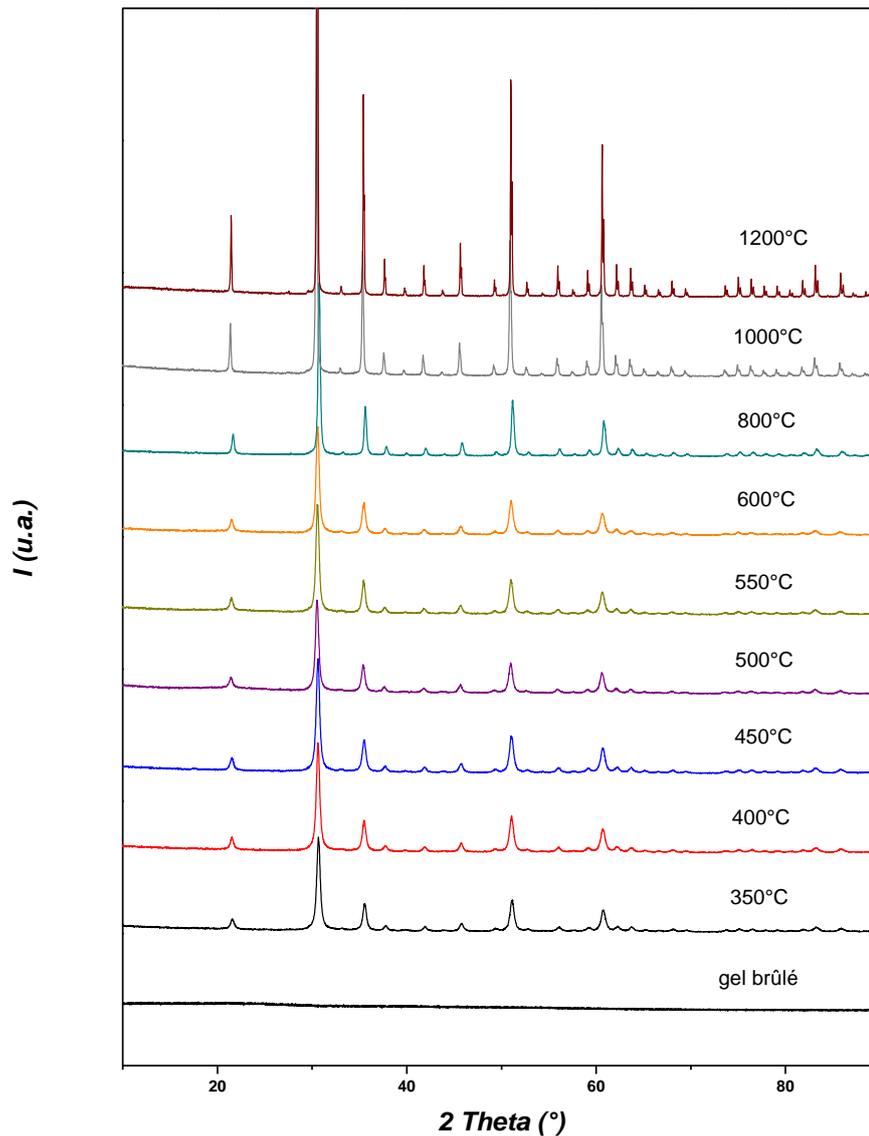


Figure 8 : évolution des diffractogrammes RX en fonction de la température de calcination

L'évolution des tailles moyennes de grains après calcination a été évaluée par affinement Rietveld (logiciel Fullprof). Le logiciel détermine la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et utilise l'équation de Scherrer [ROD93] pour déterminer la taille des grains :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dans cette expression, λ correspond à la valeur d'onde $K_{\alpha 1}$ du Cuivre et β à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. La figure 9 présente l'affinement Rietveld d'un diffractogramme de la poudre In_2O_3 calcinée à 600°C pendant 1 heure. Nous pouvons observer une bonne corrélation entre le diffractogramme RX et le graphe calculé par le logiciel.

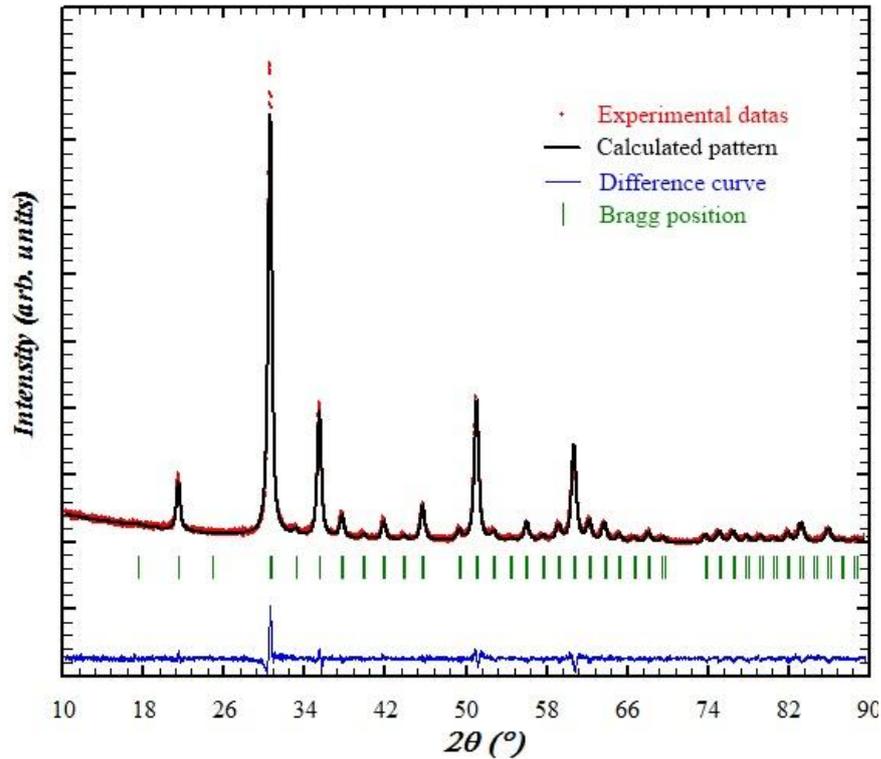


Figure 9 : diffractogramme RX d'une poudre de composition In_2O_3 après affinement Rietveld : le diffractogramme expérimental est représenté en rouge, le diffractogramme calculé en noir et la courbe de différence en bleu.

Lorsqu'on observe les différents diffractogrammes des poudres obtenues après calcination (figure 8), il apparaît tout d'abord que la largeur à mi-hauteur des pics reste visuellement constante dans une gamme de températures de calcination allant de 350 et 600°C. Au-delà, une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est observée ce qui traduit une augmentation significative de la taille des grains de la poudre. Le tableau 2 regroupe les tailles moyennes de grains déterminées par le logiciel Fullprof en fonction de la température de calcination. Les données du tableau montrent que l'augmentation de la température de 350 à 600°C n'engendre pas d'augmentation significative de la taille des grains. Au-delà de 600°C, l'augmentation de la température conduit à une croissance granulaire qui devient très importante pour une température de calcination de 1200°C (température qui correspond certainement à un début de frittage des particules), comme on peut le constater sur la figure 10d).

$T_{calcination}$ (°C)	Taille des grains (nm)	Incertitude de mesure (nm)
350	14,5	1,6
400	14,5	1,5
450	15,2	2,1
500	16,4	1,8
550	16,7	1,7
600	16,2	2,2
800	26,7	1,6
1000	60,5	2,2
1200	155,9	16,6

Tableau 2 : évolution avec la température de calcination des tailles moyennes de grains après décomposition du précurseur

Ces mesures de taille des grains ont été corrélées à des observations par Microscopie en Balayage (MEB). Les morphologies des poudres obtenues après calcination entre 600 et 1200°C durant 1 heure sont présentées sur la figure 10.

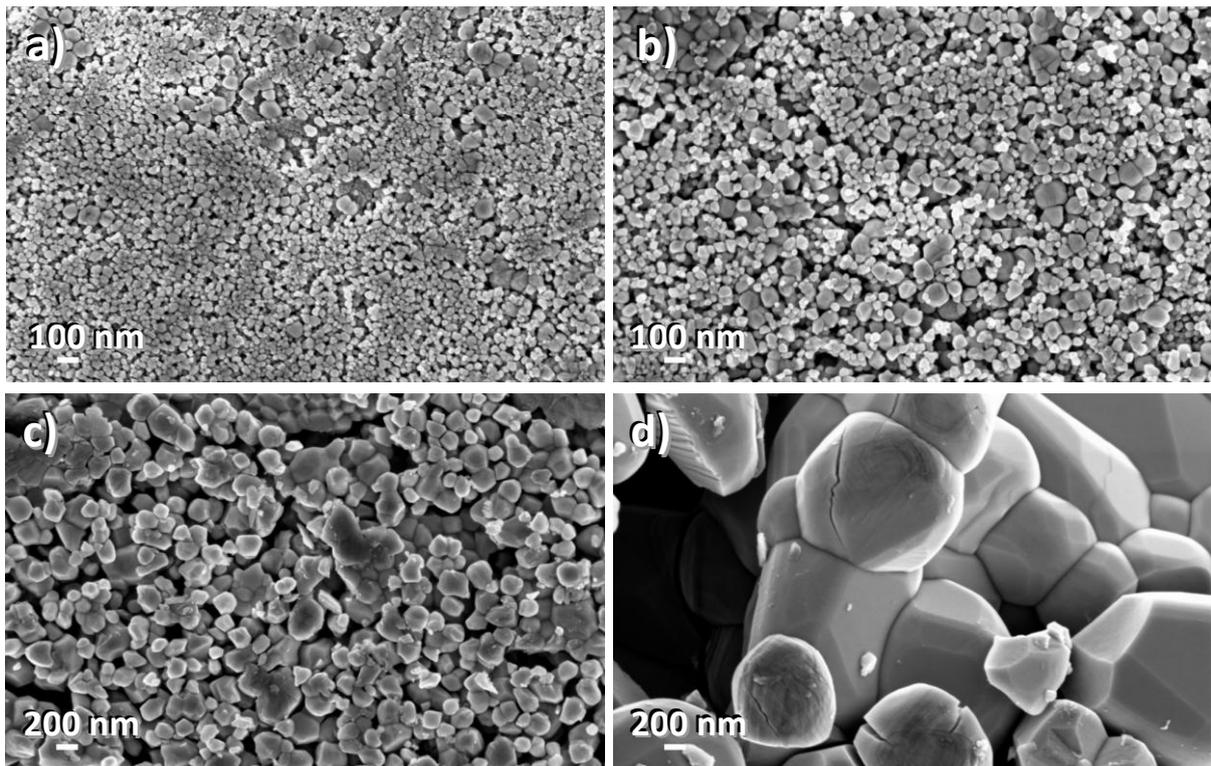


Figure 10 : observations MEB des particules In_2O_3 obtenues après calcination du précurseur à :

a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C et d) 1200°C

Les observations MEB sont en accord avec les mesures réalisées par affinement Rietveld. La taille moyenne des grains est proche de 15 nm pour une température de calcination de 600°C, alors

que pour une calcination effectuée à 1200°C la taille moyenne de grains atteint l'ordre du micromètre. Cette différence observée entre la valeur déterminée par le logiciel d'affinement et l'observation MEB peut être attribuée à un ajustement incorrect du profil de raie calculé sur les diffractogrammes RX correspondant aux calcinations effectuées à températures élevées (1000 et 1200°C) en raison de la forte contribution instrumentale. Les clichés MEB mettent également en évidence la présence d'agglomérats dans les poudres calcinées. L'analyse de la distribution en taille de ces agglomérats par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 2000) a été effectuée sur un lot de poudre calcinée à 600°C et désagglomérée par un broyage par pulvérisette. La figure 11 montre que la distribution apparente en taille est large, comprise entre 1 et 100 μm , la fraction volumique maximale étant centrée sur 10 μm .

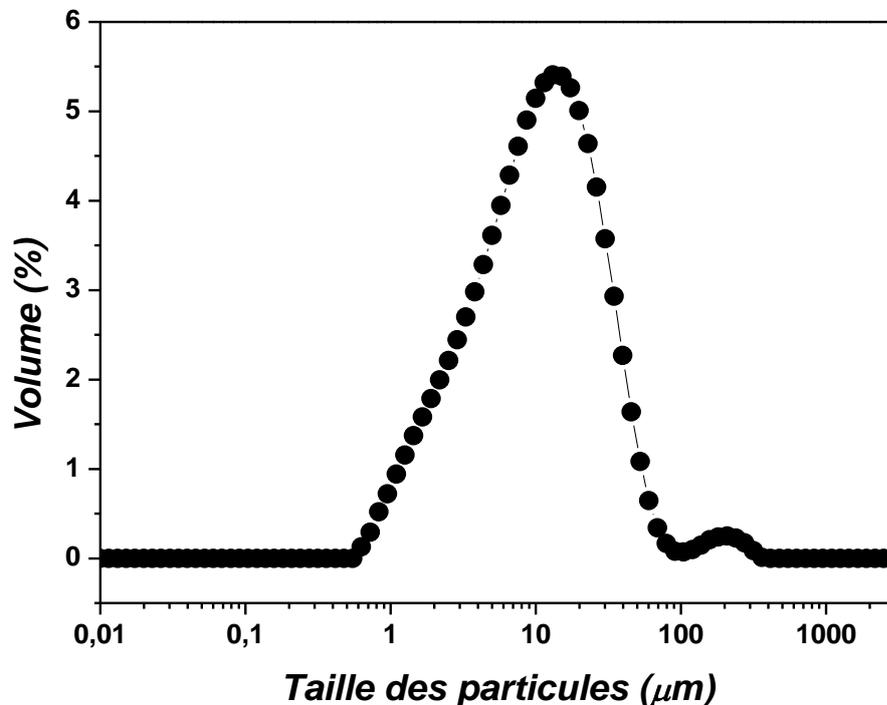


Figure 11 : distribution en taille des particules dans la poudre calcinée à 600°C durant 1 heure

En tenant compte des différents résultats de cette étude, le traitement thermique a été fixé à 600°C durant 1 heure pour l'ensemble des échantillons synthétisés par le procédé citrate, quel que soit le taux de dopage en Ge. Ce cycle en température permet la décomposition complète des composés organiques présents dans le précurseur avant l'étape de frittage, la présence de ces composés pouvant en effet gêner la cinétique du processus de frittage.

d) Elaboration des céramiques :

Les céramiques ont été mises en forme par pressage uniaxial dans différents types de moules en acier. Afin d'assurer la cohésion des pièces crues après démoulage, les poudres synthétisées ont été préalablement mélangées à de l'alcool polyvinylique Rhodoviol (Prolabo, solution à 4% en masse dans de l'eau déminéralisée), ce composé servant de liant organique. Le Rhodoviol est ajouté goutte à goutte à une masse déterminée de poudre jusqu'à l'obtention d'une pâte. Cette pâte est ensuite séchée pendant plusieurs minutes sous épiradiateurs afin d'éliminer le solvant aqueux. La pâte obtenue est ensuite désagglomérée dans un mortier. Les échantillons obtenus après pressage sont des barreaux de dimension $12 \times 3,20 \times 2,15$ mm ou bien des pastilles de diamètre de 6 et 16 mm de différentes épaisseurs. Pour faciliter le démoulage des échantillons, les parois des moules sont recouvertes d'acide stéarique ($CH_3 - [CH_2]_{16} - COOH$, Prolabo, solution saturée dans de l'acétone) afin d'éviter l'adhésion des poudres sur les parois du moule.

Les différentes pièces obtenues ont ensuite été frittées de manière conventionnelle à $1300^\circ C$ durant 48 heures (rampe de montée et de descente en température de $100^\circ C/heure$). Ce cycle est identique à celui utilisé par Bérardan et coll. pour le frittage de céramiques préparées de manière conventionnelle par réaction à l'état solide [BER08]. Ceci nous permettra ainsi de comparer les caractéristiques microstructurales et thermoélectriques de céramiques de même formulation mais préparées par deux procédés différents. Lors du frittage, les échantillons sont disposés sur une feuille de platine placée dans une barquette en alumine. Les feuilles de platine sont utilisées afin d'éviter toute contamination provenant de la barquette d'alumine durant le frittage.

4. Propriétés thermoélectriques des céramiques de formulation $In_{2-x}Ge_xO_3$ préparées par le procédé citrate :

Dans le paragraphe suivant, l'évolution des propriétés thermoélectriques en fonction de la température et du taux de dopage en germanium est discutée. Dans cette étude, les taux de dopage en Ge sont compris entre 0 et 10 atom%.

a) Evolution de la microstructure des échantillons obtenus avec le taux de germanium :

Les microstructures des échantillons préparés ont été observées par microscopie MEB et sont présentées en figure 12. Afin de révéler la microstructure des échantillons, ceux-ci ont été

préalablement polis jusqu'à obtenir une surface « miroir » puis ont subi une trempe thermique à 1200°C durant 5 minutes afin de révéler les joints de grains. Pour une très faible addition de Ge dans la structure ($x = 0.003$), une diminution importante de la porosité est constatée (voir tableau 3). L'accroissement du taux de Ge dans la matrice In_2O_3 (pour x compris entre 0 et 0.01) s'accompagne d'un accroissement de la taille des grains en accord avec l'augmentation de la densité du composé. Ces observations confirment également la faible solubilité du Ge dans la matrice In_2O_3 . Au-delà de cette limite de substitution, des phases secondaires apparaissent dans la structure et bloquent la croissance des grains par des phénomènes d'épingleage aux joints de grains.

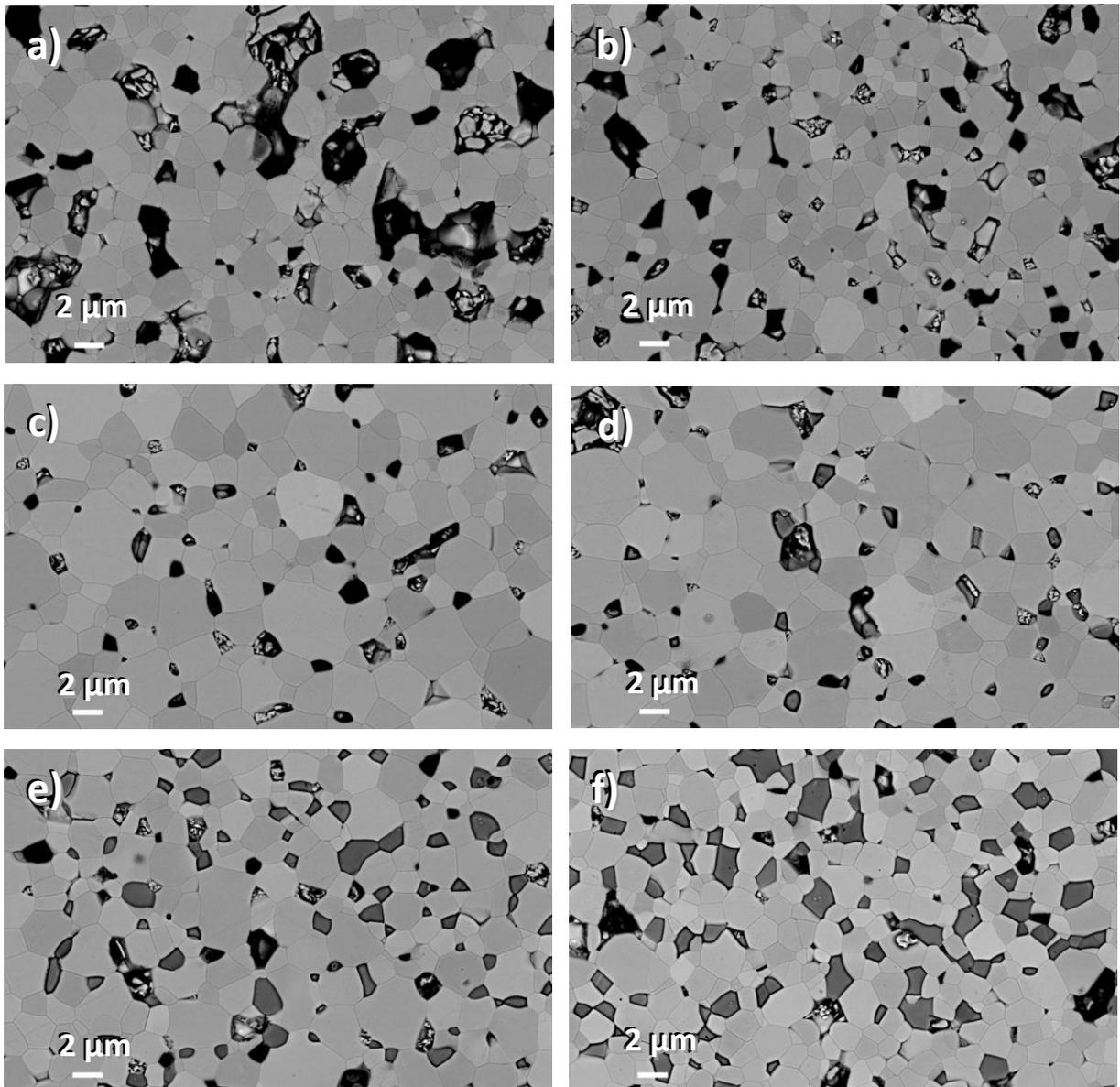


Figure 12 : évolution de la microstructure des échantillons de formulation $In_{2-x}Ge_xO_3$ en fonction du taux de dopage : a) $x=0$, b) $x=0.003$, c) $x=0.010$, d) $x=0.050$, e) $x=0.100$, f) $x=0.200$. Les grains gris foncés correspondent aux phases secondaires $In_2Ge_2O_7$.

Par analyse DRX, l'apparition de pics de diffraction supplémentaires liées aux phases secondaires indique que la composition chimique de ces phases correspond à la formulation $In_2Ge_2O_7$ (figure 13). L'ensemble des pics de diffraction correspond soit à la matrice In_2O_3 ou aux phases secondaires $In_2Ge_2O_7$, ce qui indique que l'ensemble du précurseur GeO_2 a donc réagi durant la synthèse.

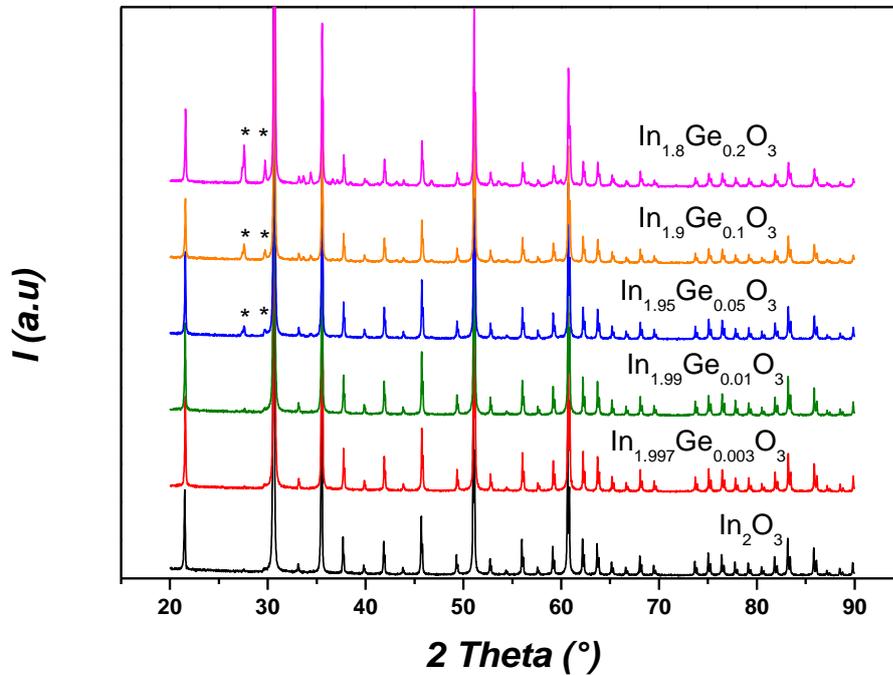


Figure 13 : diffractogrammes RX des céramiques frittées de formulation $In_{2-x}Ge_xO_3$ céramiques préparées par procédé citrate (les symboles * correspondent aux phases $In_2Ge_2O_7$)

Par comparaison avec des échantillons synthétisés par réaction à l'état solide (figure 14), nous constatons que les tailles de grains de la microstructure sont similaires mais la taille et la distribution des phases secondaires sont différentes. Dans le cas des échantillons synthétisés par voie citrate, et contrairement à des céramiques de même formulation préparées par réaction à l'état solide, la distribution des phases secondaires $In_2Ge_2O_7$ est parfaitement homogène dans la structure. Ce point est plus qu'intéressant puisqu'il prouve l'intérêt du procédé de synthèse citrate pour contrôler l'homogénéité de la microstructure au niveau de la distribution des inclusions $In_2Ge_2O_7$ dans la matrice In_2O_3 dopée par rapport au procédé conventionnel de synthèse.

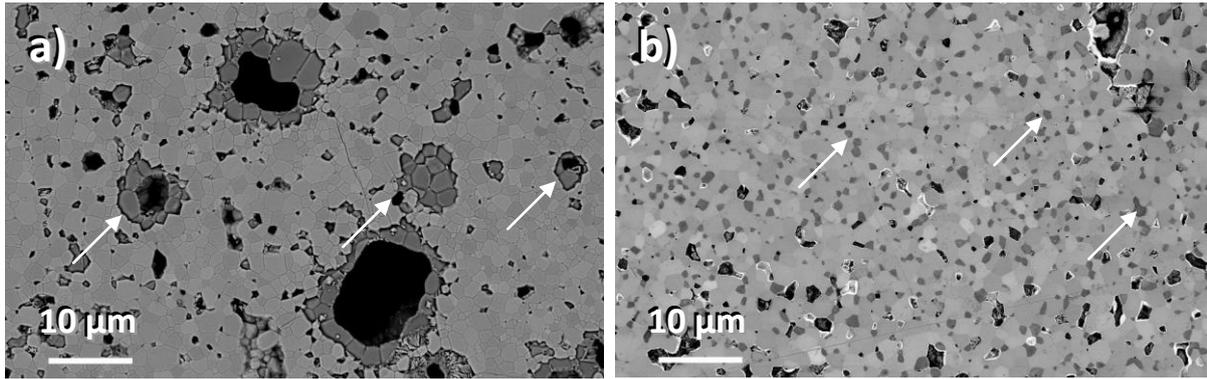


Figure 14 : clichés MEB d'échantillons de formulation $In_{1,9}Ge_{0,1}O_3$ montrant la dispersion des phases secondaires $In_2Ge_2O_7$ au sein du matériau synthétisé par : a) procédé classique et b) voie citrate. Les flèches représentent les phases secondaires $In_2Ge_2O_7$.

Lorsqu'on compare les densités obtenues sur les céramiques préparées par les deux types de procédés (densité des échantillons crus de l'ordre de 55 %), on constate que la synthèse par procédé citrate conduit à une densification après frittage moins élevée (tableau 3), qui peut être probablement attribuée à une présence plus importante d'agglomérats dans les poudres synthétisées par voie citrate et qui vont ralentir la cinétique du frittage. L'évolution de la densité relative en fonction du taux de dopage suggère que la substitution de l'In par du Ge entraîne une augmentation de la densité jusqu'à la limite de substitution. Nous constatons en effet que la densité relative passe de 74% à 84% pour les composés In_2O_3 et $In_{1,99}Ge_{0,01}O_3$ respectivement. Au-delà de la limite de substitution et contrairement à des échantillons préparés par réaction à l'état solide, la densité relative reste constante à 84%. Cette non variation de la densité relative au-delà de la limite de substitution peut être directement liée à la distribution homogène des phases secondaires et au fait que celles-ci ne sont pas obtenues sous forme de sphères creuses.

Composé	Densité géométrique (%)	Densité géométrique (%)
	Réaction à l'état solide	Procédé citrate
In_2O_3	88,1	74,0
$In_{1,997}Ge_{0,003}O_3$	90,7	80,9
$In_{1,99}Ge_{0,01}O_3$	93,0	83,7
$In_{1,95}Ge_{0,05}O_3$	91,5	84,6
$In_{1,9}Ge_{0,1}O_3$	85,7	82,7
$In_{1,8}Ge_{0,2}O_3$	80,6	84,2

Tableau 3 : densités relatives des échantillons $In_{2-x}Ge_xO_3$ préparés par procédé citrate ou réaction à l'état solide.

b) Propriétés thermoélectriques :

Les caractéristiques thermoélectriques des céramiques ont été réalisées par différents appareillages dont le fonctionnement et les caractéristiques sont présentés en annexes. La mesure de l'évolution de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck entre 300 à 1000 K a été obtenue en utilisant le système de mesure ULVAC-ZEM3. La conductivité thermique a été déterminée en calculant le produit de la densité géométrique du matériau par sa chaleur spécifique (Netzsch DSC 404C Pegasus) et sa diffusivité thermique (Netzsch LFA457 MicroFlash). Des mesures par effet Hall ont été également effectuées afin de mesurer les taux de porteurs de chaque échantillon à température ambiante.

La dépendance en température de la résistivité électrique entre 300 et 1000 K est représentée à la figure 15. Nous constatons que la résistivité évolue de manière linéaire croissante pour l'ensemble des matériaux synthétisés, ce qui nous indique que les composés de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ présentent un comportement caractéristique de type métallique.

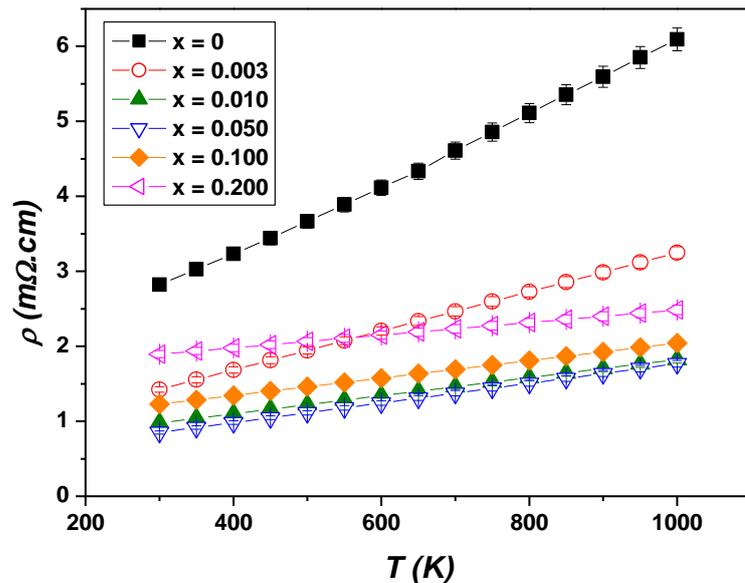


Figure 15 : évolution en température de la résistivité électrique des différents échantillons synthétisés

L'évolution de la résistivité électrique en fonction du taux de Ge à 1000 K est présentée à la figure 16. La résistivité est fortement diminuée pour des dopages de faibles teneurs (pour x compris entre 0 et 0.01), en effet celle-ci diminue d'un facteur 3 (1,92 mΩ.cm) pour le composé $\text{In}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_3$ par rapport au composé pur. Nous pouvons relier cette forte diminution de la résistivité électrique à la diminution de la porosité des matériaux dopés ainsi qu'à l'augmentation du taux de porteurs liée au dopage (comme le montre le tableau 4). Concernant le taux de porteurs du composé In_2O_3 pur

synthétisé par le procédé citrate, nous pouvons noter que la valeur est très élevée pour ce composé ($n = 0,70 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) par comparaison au composé In_2O_3 synthétisé de manière conventionnelle par réaction à l'état solide ($n = 0,11 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) [GUI09]. Cette différence peut être attribuée à l'utilisation du procédé citrate qui permet la synthèse de nanopoudres très réactives, ce qui provoque probablement un accroissement du taux de lacunes d'oxygène dans la structure qui vont constituer des donneurs de charge additionnels.

Pour des taux de dopage supérieurs à la limite de substitution du Ge dans la structure, l'augmentation de la porosité des composés avec l'augmentation du taux de Ge n'est pas observée mais des phases secondaires apparaissent. Ces phases vont engendrer une légère augmentation de la résistivité électrique car celles-ci ont un caractère isolant.

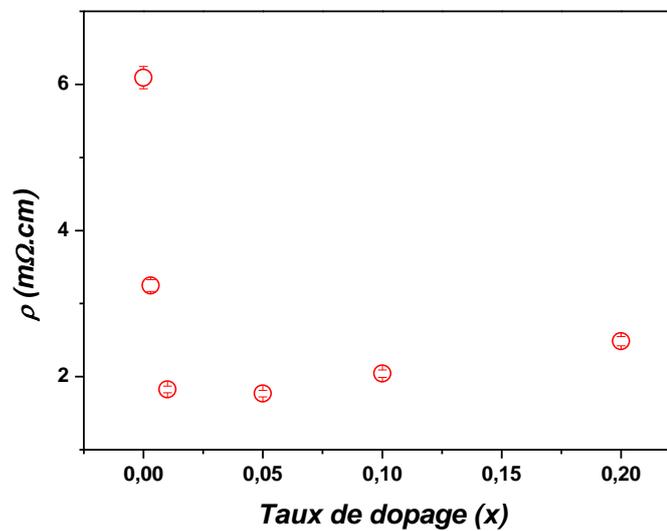


Figure 16 : évolution de la résistivité électrique à 1000 K dans les composés $In_{2-x}Ge_xO_3$ synthétisés par procédé citrate en fonction du taux de dopage

Taux de Ge (x)	0	0.003	0.01	0.05	0.1	0.2
n ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) at 300 K	0,70	0,83	1,53	1,96	1,71	1,15
μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) at 300K	31,6	52,8	41,6	37,4	29,8	28,7

Tableau 4 : évolution en fonction du taux de dopage de la concentration (n) et de la mobilité de Hall (μ) des porteurs de charge à température ambiante

L'évolution de la mobilité dans les composés de formulation $In_{2-x}Ge_xO_3$ en fonction du taux de dopage est également présentée dans le tableau 4. La valeur maximale mesurée est de $52,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le composé $In_{1.997}Ge_{0.003}O_3$. Au-delà de ce taux de dopage, la mobilité diminue. Cette évolution est en accord avec les résultats récemment publiés concernant les matériaux massifs et films minces à base d'oxyde d'indium dopé [GUI09, VAN05]. Pour des éléments dopants de même degré d'oxydation (Sn^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , ...), les valeurs de plus haute mobilité des porteurs sont obtenues

pour de faibles taux de dopage ($x \sim 0.003$). Cependant les valeurs de mobilité mesurées à un même taux de dopage sont différentes pour des cations de même degré d'oxydation. Cette différence semble être liée à la différence d'électronégativité des éléments, voire à la différence de leur rayon ionique, et donc aux interactions entre l'élément ionisé substitué et les électrons. Au-delà de la limite de substitution du Ge, la mobilité des porteurs continue de diminuer car la présence d'impuretés ionisées couplée à une augmentation du taux de porteurs va engendrer une diffusion électron - électron et donc conduire à une diminution de la mobilité.

Concernant l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température, la figure 17 montre que les valeurs sont négatives pour l'ensemble des formulations étudiées, ceci indiquant que les porteurs de charge majoritaire sont les électrons. L'ajout d'éléments dopants Ge^{4+} entraîne une diminution importante de la valeur $|S|$ jusqu'à la limite de substitution. Au-delà, la présence d'inclusions de phases secondaires $In_2Ge_2O_7$ n'a aucune influence sur l'évolution du coefficient S . La valeur $|S|$ reste en effet constante en raison de la faible quantité de phases secondaires dans le matériau.

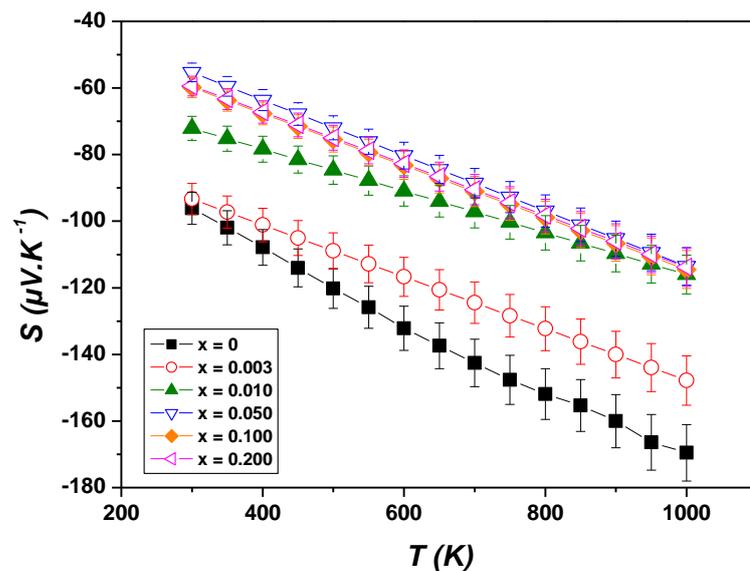


Figure 17 : dépendance en température du coefficient S des différents composés

A partir des valeurs de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck, le facteur de puissance PF a été calculé (cf chapitre I, page 32). Le comportement du facteur PF des différents échantillons en fonction de la température est présenté à la figure 18. A 1000 K et pour des taux de dopage compris entre $x = 0$ et $x = 0.01$, le facteur PF augmente de 0,47 à 0,74 $mW.m^{-1}.K^{-2}$. Pour des taux de dopage supérieurs à la limite de substitution du Ge dans la structure, le facteur PF décroît du fait de la présence des phases secondaires qui engendrent une augmentation de la résistivité électrique.

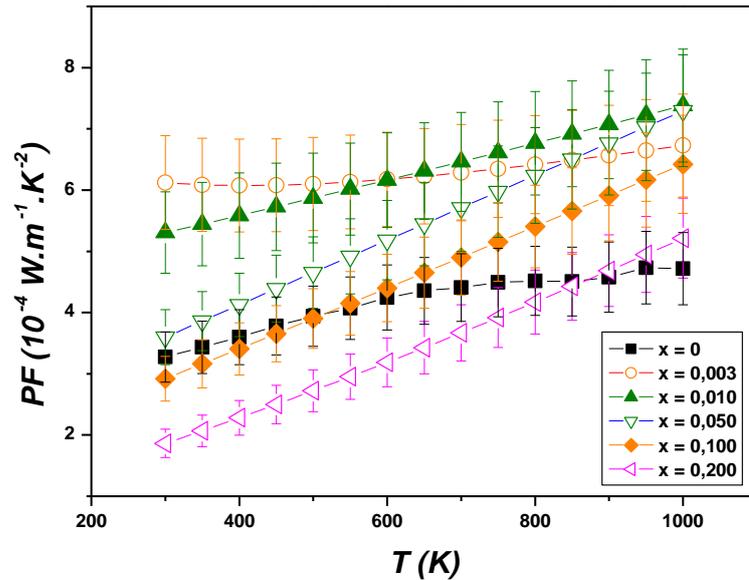


Figure 18 : dépendance en température du facteur de puissance PF des composés de formulation $In_{2-x}Ge_xO_3$ synthétisés par procédé citrate

La figure 19 présente l'évolution de la conductivité thermique des échantillons en fonction de la température. Pour l'ensemble des composés, la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la température. En accord avec la diminution de la résistivité électrique, la conductivité thermique augmente lorsque le Ge est substitué dans la structure jusqu'à la limite de solubilité. A 1000 K, la conductivité thermique est de $2,19 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans le composé non dopé puis atteint $3,28 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la composition $In_{1,99}Ge_{0,01}O_3$. Au-delà de la limite de substitution, nous constatons que la conductivité thermique diminue avec l'augmentation du taux de Ge, et donc de la proportion de phases secondaires $In_2Ge_2O_7$, comme cela a été rapporté par Bérardan et coll. [BER08]. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, l'expression de la figure de mérite ZT peut être exprimée en tenant compte du rapport λ_e / λ_L dans lequel λ_e représente la contribution électronique à la conductivité thermique (calculée par la relation de Wiedemann-Franz), et λ_L la contribution phononique. L'évolution de ce rapport en fonction du taux de dopage est décrite par la figure 20. Il a d'ores et déjà été rapporté que l'augmentation de ce rapport pour les faibles taux de Ge (sous la limite de solubilité) est liée à l'augmentation du taux de porteurs. Ce rapport atteint sa valeur maximale à la limite de solubilité. Pour des taux de dopage plus élevés, le rapport λ_e / λ_L augmente alors que la résistivité augmente (donc λ_e diminue). Pour les composés préparés de manière conventionnelle, du fait de la présence des phases secondaires $In_2Ge_2O_7$ sous forme de sphères creuses et de l'augmentation de la porosité avec l'accroissement du taux de Ge, la diminution de la conductivité thermique ne peut être attribuée uniquement à la présence des phases secondaires mais peut également résulter de l'augmentation de la porosité. Dans les échantillons synthétisés par

le procédé citrate, on ne constate pas d'accroissement de la porosité pour les forts taux de dopage du fait de l'homogénéité en composition et de la répartition homogène des phases secondaires dans la structure. Lorsqu'on compare l'évolution du rapport λ_e / λ_L pour les matériaux élaborés par le procédé citrate ou par réaction à l'état solide [BER08] nous constatons que l'évolution de ce rapport est identique pour les deux « familles » de matériaux. Ce résultat nous permet donc de conclure que la diminution de la conductivité thermique du réseau est vraisemblablement reliée à la présence des inclusions $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

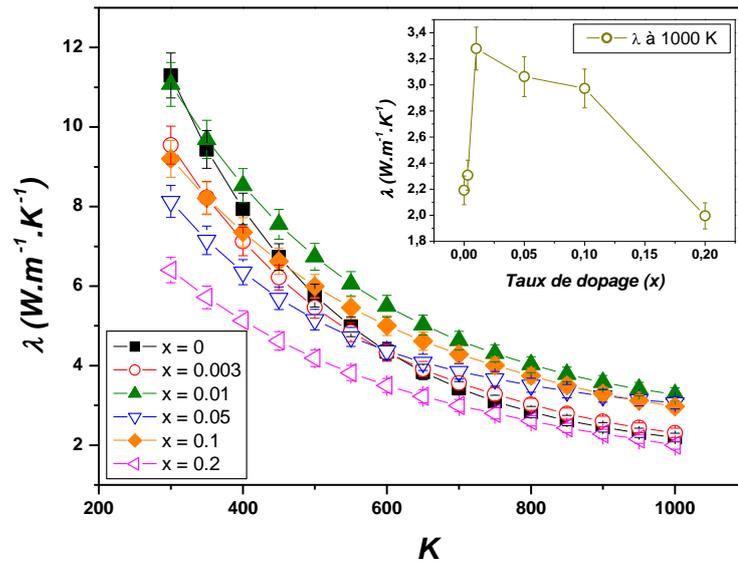


Figure 19 : évolution de la conductivité thermique en fonction de la température des échantillons de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$. En insert : évolution de la conductivité thermique en fonction du taux de dopage (x) à 1000 K

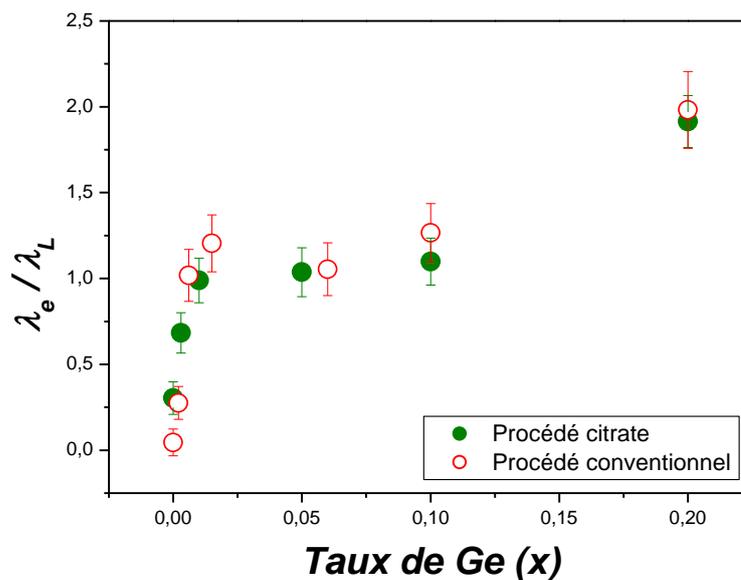


Figure 20 : évolution du rapport λ_e / λ_L en fonction du taux de dopage à 1000 K

Le calcul de la figure de mérite confirme que les composés de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ présentent des performances thermoélectriques très intéressantes, parmi les plus élevées rapportées dans la littérature pour des composés oxydes de type n synthétisés sous air (figure 21). En effet, pour l'ensemble des échantillons synthétisés, la figure de mérite ZT est supérieure à 0,2 grâce aux effets du dopage et de diffusion des phonons par les phases secondaires $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ à fort taux de Ge. A fort taux de dopage, la présence des phases secondaires va provoquer une diminution du facteur PF mais la diffusion des phonons par les phases secondaires provoque une diminution également de la conductivité thermique et permet ainsi de maintenir une figure de mérite ZT élevée. La valeur maximale calculée pour l'ensemble des échantillons atteint 0,3 pour le composé $\text{In}_{1.997}\text{Ge}_{0.003}\text{O}_3$. Cependant, il faut noter que le composé $\text{In}_{1.997}\text{Ge}_{0.003}\text{O}_3$ présente une densité moins élevée (80,9 % de la densité théorique) par rapport aux autres échantillons dopés et, de ce fait, la conductivité thermique λ est donc sous estimée. Toutefois, cet optimum de la figure de mérite ZT a aussi été obtenu sur des échantillons préparés de manière conventionnelle pour de faibles taux de dopage en Sn, Zr et Ti [GUI09], taux pour lesquels des optimums de mobilité sont atteints. Ceci démontre également qu'il est primordial de contrôler précisément les concentrations des porteurs dans les systèmes étudiés afin d'optimiser leurs performances thermoélectriques.

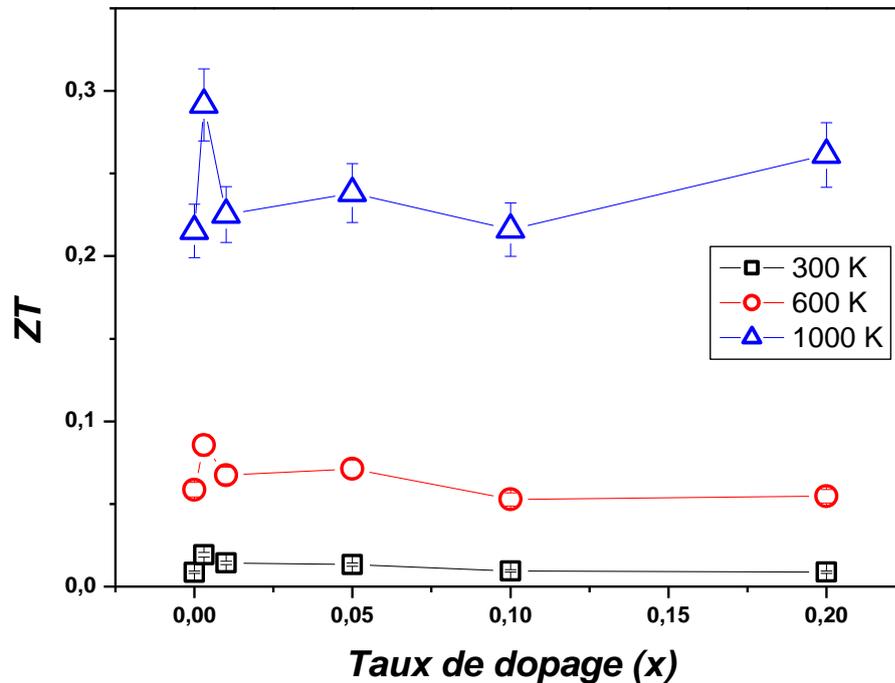


Figure 21 : variation de la figure de mérite ZT en fonction du taux de dopage à des températures de 300, 600 et 1000 K

5. Conclusion :

En conclusion et lorsque nous comparons l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude avec les résultats publiés par Bérardan et coll., nous constatons que les deux « familles » de matériaux présentent des propriétés thermoélectriques similaires malgré une densification plus faible des composés préparés par le procédé citrate. Ceci démontre parfaitement l'intérêt de cette méthode de synthèse pour la préparation de céramiques présentant des microstructures homogènes permettant d'optimiser les propriétés de transport dans les composés. Toutefois, une optimisation du procédé lors de la préparation des nanopoudres est nécessaire afin de diminuer, voire d'éviter, la présence d'agglomérats lors de la synthèse et ainsi améliorer la densification du matériau durant le frittage pour obtenir des performances thermoélectriques accrues.

Il convient également de déterminer si l'origine de la diminution de la conductivité thermique dans ces composés ne résulte pas également de la présence de défauts ou de nano-inclusions dans la microstructure qui pourraient influencer sur les propriétés de transport par des effets de nanostructuration.

Références bibliographiques :

[BAG09] M.M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, E. Mozafari, M. Shokooh-Saremi, *Effect of the synthesis route on the structural properties and shape of the indium oxide (In_2O_3) nano-particles*, Physica E, 41 (2009) 1757

[BAS04] R.N. Basu, F. Tietz, E. Wessel, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *Microstructure and electrical conductivity of $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ prepared by combustion synthesis routes*, Materials Research Bulletin, 39 (2004) 1335

[BER08] D. Bérardan, E. Guilmeau, A. Maignan, B. Raveau, *$In_2O_3: Ge$, a promising n-type thermoelectric oxide composite*, Solid State Communications 146 (2008) 97

[COS01] P. Costa, *Nanomatériaux Structure et élaboration*, Techniques de l'Ingénieur, 10 Septembre 2001

[DEV02] P.S. Devi, M. Chatterjee, D. Ganguli, *Indium Tin Oxide nano-particles through an emulsion technique*, Materials Letters, 55 (2002) 205

[DU08] J. Du, M. Yang, S.N. Cha, D. Rhen, M. Kang, D.J. Kang, *Indium hydroxyde and indium oxide nanospheres, nanoflowers, microcubes, and nanorods: synthesis and optical properties*, Crystal Growth & Design, 8 [7] (2008) 2312

[EUD94] M. Eudier, *Fabrication des produits frittés*, Techniques de l'Ingénieur, 10 avril 1994

[GUI05] S. Guillemet-Fritsch, P. Alphonse, C. Calmet, H. Coradin, P. Tailhades, A. Rousset, *Du choix du précurseur pour la synthèse de poudres d'oxydes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Compte Rendus de Chimie 8 (2005) 219

[GUI09] E. Guilmeau D. Bérardan, Ch. Simon, A. Maignan, B. Raveau, D. Ovono Ovono, F. Delorme, *Tuning the transport and thermoelectric properties of In_2O_3 bulk ceramics through doping at In-site*, Journal of Applied Physics, 106 (2009) 053715.

[HAN07] C.-H. Han, S.-D. Han, J. Gwak, S.P. Khatkar, *Synthesis of indium tin oxide (ITO) and fluorine-doped tin oxide (FTO) nano-powder by sol-gel combustion hybrid method*, Materials Letters, 61 (2007) 1701

[HAU96] F.J.M. Haussonne, *Céramiques pour composants électroniques*, Techniques de l'Ingénieur, 10 juin 1996

[HOD00] S.N.B. Hodgson, X. Shen, F.R. Sale, *Preparation of alkaline earth carbonates and oxides by the EDTA-gel process*, Journal of Materials Science, 35 [21] (2000) 5275

[KAK96] M. Kakihana, *Invited review: « sol-gel » preparation of high temperature superconducting oxides*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6 (1996) 7

[KIM99] D.-W. Kim, S.-G. Oh, J.-D. Lee, *Preparation of ultrafine monodispersed Indium-Tin Oxide particles in AOT-based reverse microemulsions as nanoreactors*, Langmuir, 15 (1999) 1599

[KIM02] B.-C. Kim, J.-H. Lee, J.-J. Kim, T. Ikegami, *Rapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramics: particle size effect*, Materials Letters, 52 (2002) 114

[KIM04] K.Y. Kim, S.B. Park, *Preparation and property control of nano-size indium tin oxide particle*, Materials Chemistry and Physics, 86 (2004) 210

[KIM06] S.M. Kim, K.H. Seo, J.H. Lee, J.J. Kim, H.Y. Lee and J.S. Lee, *Preparation and sintering of nanocrystalline ITO powders with different SnO_2 content*, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) 73

[KIM08] H.W. Kim, Y.I. Kim, *Characteristics of Indium-Tin-Oxide Nanoparticles Prepared by Controlled Chemical Coprecipitation Method*, Bulletin of the Korean Chemical Society, 29 (2008) 1827

[LAK94] C.D.E. Lakeman, D.A. Payne, *Invited Review: Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics*, Materials Chemistry and Physics, 38 (1994) 305

[LEE05] J.-S. Lee, S.-C. Choi, *Solvent effect on synthesis of indium tin oxide nano-powders by a solvothermal process*, Journal of the European Ceramic Society, 25 (2005) 3307

- [LI06] S.T. Li, X.L. Qiao, H.G. Chen, H.S. Wang, F. Jia, X.L. Qiu, *Effects of temperature on indium tin oxide particles synthesized by co-precipitation*, Journal of Crystal Growth, 289 [1] (2006) 151
- [LI10] Y. Li, J. Jiang, Y. Ma, G. Fan, Z. Huang, C. Ban, L. Qin, *Single-microemulsion-based hydrothermal approach to $In(OH)_3$ and In_2O_3 nanocubes*, Chinese Journal of Chemistry, 28 (2010) 2188
- [MAR66] M. Marezio, *Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths*, Acta Crystallographica, 20 (1966) 723
- [NIE06] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Buha, J. Polleux, J. Ba, N. Pinna, *Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents*, Journal of Sol-Gel Technologies, 40 (2006) 259
- [NER07] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, N. Pinna, M. Niederberger, J. Ba, *A study on the microstructure and gas sensing properties of ITO nanocrystals*, Thin Solid Films, 515 (2007) 8637
- [NER08] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, N. Pinna, M. Niederberger, J. Ba, *Effect of the chemical on the sensing properties of In_2O_3 - SnO_2 nanoparticles synthesized by a non-aqueous method*, Sensors and Actuators B, 130 (2008) 222
- [PAN09] R.J. Pan, S.W. Qiang, O.Y. Liew, Y.X. Zhao, R. Wang, J.Z. Zhu, *Effect of stabilizer on synthesis of indium tin oxide nanoparticles*, Powder Technology, 189 [1] (2009) 126
- [PAR08] S.C. Parida, S.K. Rakshit, Z. Singh, *Heat capacities, order–disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets*, Journal of Solid State Chemistry, 181 (2008) 101
- [PHA04] J. Phalippou, L. Kocon, *Elaboration des gels et des aérogels*, Techniques de l'Ingénieur, 10 avril 2004
- [PRA02] N.C. Pramanik, S. Das, P.K Biswas, *The effect of Sn(IV) on transformation of coprecipitated hydrated In(III) and Sn(IV) hydroxides to indium tin oxide (ITO) powder*, Materials Letters, 56 (2002) 671

[REY05] J.F.Q. Rey, T.S. Plivelic, R.A. Rocha, S.K. Tadokoro, I. Torriani, E.N.S. Muccillo, *Synthesis of In_2O_3 nanoparticles by thermal decomposition of a citrate gel precursor*, Journal of Nanoparticle Research 7 (2005) 203.

[ROD93] J. Rodríguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B, 192 (1993) 55

[ROY93] S. Roy, A. Dassharma A, S.N. Roy, H.S. Maiti, *Synthesis of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ powder by autoignition of citrate-nitrate gel*, Journal of materials research, 8 [11] (1993) 2761

[UDA00] C.P. Udawatte, K. Yanagisawa, S. Nasu, *Sintering of additive free hydrothermally derived indium tin oxide powders in air*, Journal of Solid State Chemistry, 154 (2000) 444

[UDA01] C.P. Udawatte, K. Yanagisawa, *Fabrication of low-porosity indium tin oxide ceramics in air from hydrothermally prepared powder*, Journal of the American Ceramic Society, 84[1] (2001) 251

[VAN05] M. F. A. M. van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins, D. S. Ginley, M. P. Taylor, *Titanium-doped indium oxide: a high-mobility transparent conductor*, Applied Physics Letters, 87 (2005) 032111

[YAN00] K. Yanagisawa, C.P. Udawatte, *Preparation and characterization of fine indium tin oxide powders by a hydrothermal treatment and postannealing method*, Journal of Materials Research, 15[6] (2000) 1404

[YAN06] J. Yang, C. Lin, Z. Wang, J. Lin, *$In(OH)_3$ and In_2O_3 nanorods bundles and spheres: microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and luminescence properties*, Inorganic Chemistry, 45 (2006) 8973

[YAN08] J. Yang, C. Li, Z. Quan, D. Kong, X. Zhang, P. Yang, J. Lin, *One-step aqueous solvothermal synthesis of In_2O_3 nanocrystals*, Crystal Growth & Design, 8 [2] (2008) 695

[YIN09] W. Yin, S. Su, M. Cao, C. Ni, S.G. Cloutier, Z. Huang, X. Ma, L. Ren, C. Hu, B. Wei, *$In(OH)_3$ and In_2O_3 micro/nanostructures: controllable NaOAc-assisted microemulsion synthesis and raman properties*, Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 19493

[YU01] S.H. Yu, *Hydrothermal/solvothermal processing of advanced ceramic materials*, Journal of Ceramic Society of Japan, 109 [5] (2001) S65

[ZHA04] Z. Zhan, W. Song, D. Jiang, *Preparation of nanometer-sized In_2O_3 particles by a reverse microemulsion method*, Journal of Colloid and Interface Science, 271 (2004) 366

Chapitre III

Mise en forme et frittage micro-ondes de céramiques



1. Introduction :

Le développement de la synthèse de poudre de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ par le procédé citrate a permis de confirmer les bonnes performances thermoélectriques de ces composés ainsi que l'intérêt de ce matériau modèle pour l'étude des propriétés de transport électronique et thermique dans les composés oxydes, notamment dans les composites $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3 / \text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Toutefois, l'obtention de céramiques parfaitement densifiées à l'issue du frittage reste nécessaire pour améliorer les performances thermoélectriques de ces composés et étudier de manière plus précise leurs propriétés de transport en s'affranchissant des facteurs microstructuraux (présence de porosité). Une autre stratégie peut être mise en œuvre pour améliorer les propriétés thermoélectriques des matériaux, la plupart du temps de manière extrêmement importante, en nanostructurant les composés pour utiliser les effets d'échelles des tailles de grains permettant de découpler les propriétés de transport électrique et thermique et, ainsi, de les optimiser de manière indépendante.

Ce troisième chapitre présente le développement de deux procédés innovants pour l'élaboration de composés $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ présentant des propriétés thermoélectriques accrues. Dans la première partie de ce chapitre, l'étude porte sur la préparation de céramiques présentant une densité maximale (proche de la densité théorique) par l'utilisation d'une méthode particulière de mise en forme en milieu liquide : le procédé de coulage en moule poreux. Le développement de ce procédé, réalisé au laboratoire LCIS-GREENMat de l'Université de Liège dans le cadre de ce travail de thèse, a nécessité la préparation de suspensions de particules $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ stables afin de préparer des céramiques présentant des microstructures homogènes à cru. Les propriétés thermoélectriques d'échantillons $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ mis en forme par cette technique sont présentées et discutées à la fin de cette première partie.

Dans la dernière partie de ce chapitre est abordé le développement d'un procédé de frittage non conventionnel pour l'élaboration de céramiques $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ nanostructurées susceptibles de présenter des propriétés thermoélectriques fortement améliorées par les effets d'échelle. Dans cette étude et par comparaison avec des échantillons synthétisés classiquement présentant des tailles de grains micrométriques (synthèse par réaction en phase solide et frittage conventionnel), nous discuterons des effets de nanostructuration sur les propriétés de transport thermique et électrique et sur les performances finales de ces céramiques nanostructurées thermoélectriques.

2. Mise en forme par coulage en moule poreux :

Dans les céramiques utilisées pour des applications technologiques, la présence de défauts va altérer leur performance et leur fiabilité. Afin de réaliser un matériau uniforme et parfaitement dense à l'issue du frittage, dans laquelle les défauts sont éliminés ou leur taille minimisée, la préparation des échantillons crus doit être parfaitement contrôlée.

La mise en forme des céramiques peut être réalisée de différentes manières [EUD94] : par pressage à sec des poudres (compression uniaxiale ou isostatique) ou par des méthodes sans compression par voie humide (coulage). Les méthodes de mise en forme par pressage nécessitent des équipements coûteux. Les procédés par coulage sont, quant à eux, simples à mettre en œuvre et sont reconnus pour leur efficacité dans la préparation de matériaux massifs présentant une microstructure homogène favorisant la densification au cours du frittage.

Les méthodes de mise en forme par coulage regroupent en fait différents type de procédés (coulage en moule poreux, coulage en bande, coulage sous pression, coulage par coagulation et gélification) qui impliquent la préparation préalable d'une barbotine stable (particules céramiques dispersées de manière homogène dans un solvant) [HAUS05].

Plus particulièrement, le procédé de coulage en moule poreux (ou « Slip-Casting ») est un procédé peu coûteux, simple à mettre en œuvre. Cette technique est très utilisée pour la préparation de composés céramiques dont la densification est proche de 100% de la densité théorique à l'issue du frittage [ALB98, TAR98a, SAN07]. L'utilisation de cette technique est également nécessaire pour la préparation de céramiques présentant des géométries de formes complexes [JAN08]. Cette technique repose sur le coulage d'une suspension céramique dans un moule poreux (typiquement en plâtre) : après remplissage du moule, l'absorption du solvant de la suspension par les parois du moule va permettre aux particules de former une pièce compacte qui, après séchage, peut être dégagée du moule et frittée.

La mise en forme de composés céramiques par coulage en barbotine apparaît très simple à mettre en œuvre mais, dans la pratique, cette technique implique la préparation préalable d'une suspension stable, étape qui peut être difficile à réaliser [HOT95]. La stabilité d'une suspension traduit un milieu liquide dans lequel des particules solides sont bien divisées, mouillées et réparties de manière homogène dans le solvant pendant toute la durée du coulage (le nombre total et la distribution en taille des particules restent invariants au cours du temps). La préparation d'une suspension stable est une étape critique mais primordiale car la microstructure finale du matériau va être directement reliée à l'organisation des particules les unes par rapport aux autres lors de

l'évaporation du solvant dans le moule (figure 1). La préparation de céramiques par « slip-casting » nécessite donc de contrôler les relations entre les caractéristiques des suspensions (stabilité, rhéologie), les conditions de mise en forme et la compacité de l'arrangement des particules obtenu après séchage.

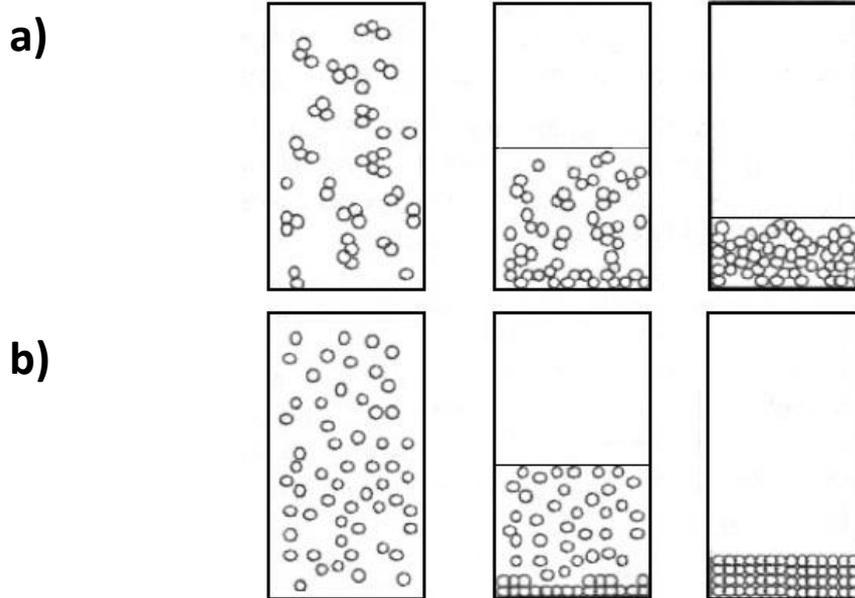


Figure 1 : représentation schématique de la sédimentation de suspensions : a) stables et moyennement dispersées, b) stables et bien dispersées [HAU05]

Dans ce chapitre, nous détaillerons tout d'abord les différents facteurs physico-chimiques qui vont influencer sur l'état de dispersion de particules céramiques au sein de la suspension, puis nous présenterons le développement d'une mise en forme par coulage en barbotine pour la préparation de céramiques de composition $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$.

a) Stabilisation d'une suspension céramique :

Par définition, une suspension peut être considérée comme cinétiquement stable si sa vitesse de déstabilisation est relativement faible par rapport à sa durée de vie souhaitée. Les suspensions étant des systèmes multiphasés complexes, leur stabilité va dépendre fortement de différents paramètres : nature du solvant (aqueux ou non), taux de charge en poudre dans la suspension, distribution en taille et forme des particules (souvent sous forme d'agrégats), pH de la

suspension, type et quantité de composés organiques ajoutés pour améliorer la stabilité de la suspension [HOT95].

Le choix de la composition des suspensions doit donc permettre à la fois de préparer des suspensions stables et d'éviter après coulage l'apparition de défauts. La composition doit également assurer une homogénéité microstructurale et une bonne cohésion des particules après séchage afin de manipuler les pièces et de permettre ensuite une élimination aisée par traitement thermique des différents composés organiques ajoutés (dispersants, liants,).

Deux principaux phénomènes physiques vont entraîner la déstabilisation d'une suspension. Le premier résulte d'une migration ou d'une sédimentation des plus grosses particules sous l'effet de la gravité (il faut toutefois noter que plus le milieu dispersant aura une viscosité élevée, plus les forces de sédimentation seront réduites). Quant au second phénomène de déstabilisation, celui-ci provient d'une variation possible de taille des particules par collisions (mouvement brownien), ces particules agglomérées amenant une agrégation ou une floculation. Les caractéristiques de stabilité et de dispersion des particules en milieu aqueux vont dépendre des forces d'interaction entre les particules (attractives et répulsives). Les interactions répulsives, tendant à conduire les particules séparées les unes des autres, sont donc primordiales pour assurer la stabilité de la suspension.

I. Dispersion de particules oxydes dans la suspension : interface particule/solvant [HAU05, BOS01] :

Le choix du solvant doit amener à une distribution homogène des particules dans la suspension et à la dissolution des composés organiques ajoutés afin d'améliorer la stabilité de la suspension. En fonction du procédé de coulage utilisé, le solvant peut être aqueux ou non (alcools, cétones ou hydrocarbures). Dans le cas du coulage en bande, l'utilisation de solvants organiques est préférée car ceux-ci s'évaporent plus rapidement que l'eau. Néanmoins, les solvants organiques sont inflammables, toxiques et présentent également un impact environnemental. L'utilisation de solvant aqueux est donc généralement préférée, également en raison d'un coût moins important par rapport à l'utilisation de solvants organiques. La faible cinétique d'évaporation de l'eau peut être un problème pour l'utilisation des techniques de coulage en milieu industriel mais une évaporation satisfaisante peut être obtenue en accélérant ce processus par chauffage [GUT01, GRE97].

Lors de la préparation de suspensions aqueuses, les espèces minérales contenues dans l'eau vont influencer sur les propriétés chimiques des suspensions. Il est donc important, afin d'obtenir une

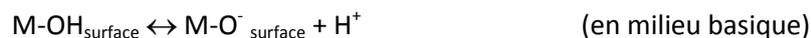
bonne reproductibilité de préparation des suspensions, d'utiliser toujours le même solvant. Des changements dans la nature et dans les concentrations des espèces minérales dissoutes peuvent ainsi modifier la stabilité des suspensions (notamment lorsque les compositions d'eau procèdent à des ajustements).

Dans des conditions normales, lorsque deux particules hydrolysées se rencontrent, il n'y a pas réaction car leurs surfaces ne sont pas réactives. Toutefois, malgré leur hydratation et sous l'effet des forces de Van der Waals (attractions dues à la différence de polarisabilité électronique entre la phase dispersée et la phase dispersante), il arrive que les particules hydratées forment des agrégats. Pour éviter l'aggrégation des particules (par contacts ou collisions), il faut donc les tenir à distance l'une de l'autre. Pour cela, il peut être à la fois possible de modifier les propriétés électriques superficielles des particules pour favoriser la répulsion inter-particules par répulsion électrostatique ou bien d'augmenter la distance inter-particules via l'adsorption à leur surface de molécules de taille importante (répulsion stérique).

- Stabilisation par répulsion électrostatique :

Généralement, une partie des liaisons chimiques des surfaces solides ne sont pas saturées et entraîne ainsi la présence de charges électriques de surface qui peuvent provoquer la capture superficielle d'atomes ou de molécules du milieu par des forces ioniques (phénomène de chimisorption). En milieu aqueux, la dissolution partielle du solide, l'ionisation de groupements superficiels ou bien la substitution d'ions du réseau cristallin du solide va conduire à la création de charges de surface qui vont modifier l'organisation des autres espèces ioniques du milieu (contre-ions) par compensation des charges de signes opposés.

Si on se réfère aux composés oxydes (de formulation MO), à cause de la dissociation des molécules de surface, des groupes hydroxydes amphotères du type M-OH sont formés. Ces groupements vont pouvoir se dissocier comme des acides ou des bases faibles :



La charge de surface va donc être déterminée par la concentration des ions H^+ et OH^- , le pH du milieu va donc avoir une influence sur la stabilité de la suspension. Pour une certaine valeur de

pH, il peut arriver qu'il apparaisse autant de charges positives que négatives, les charges de surface des particules sont donc globalement neutres. Ce cas précis correspond au point isoélectrique des surfaces (nommé P.I.E) : pour des valeurs supérieures à ce pH, la charge de surface des particules est globalement négative alors que pour des valeurs de pH inférieures, celle-ci est globalement positive [CAB03].

Les groupements $M-OH_2^+$ et $M-O^-$, qui constituent pratiquement une partie de la particule, sont localisés dans un plan assimilé à la surface de la particule (plan moyen 0), portant une charge moyenne σ_0 . Au voisinage de la surface, les ions adsorbés avec leurs molécules de solvation forment une première couche compacte, la couche rigide, qui constitue une zone de solvant structurée, appelée « couche de Stern ». On attribue à cette couche un plan moyen β porteur d'une densité de charges σ_β , le plan interne de Helmholtz (PIH). Cette couche est solidaire de la surface et, lorsque la particule est en mouvement, cette couche se déplace avec elle. La distance entre les plans HIP et 0 est de l'ordre d'un rayon ionique (quelques Å). Une seconde couche, la couche diffuse est constituée d'ions du solvant distribués sous l'action combinée des interactions électrostatiques et de l'agitation thermique qui assure la neutralité électrique. La succession de la couche de Stern et de la couche diffuse définit la « couche de Gouy et Chapman ». Le plan de glissement du solvant par rapport à la double couche est localisé à proximité du plan externe de Helmholtz (PEH) de potentiel électrique σ_d (figure 2).

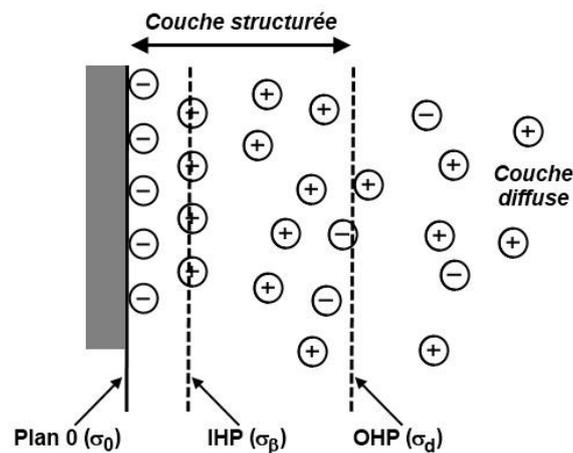


Figure 2 : modèle de la double couche : distribution des charges et des potentiels de surface

En l'absence de contribution stérique, une bonne description du potentiel électrostatique des particules dans les dispersions céramiques peut être obtenue par la théorie DLVO (Derjaguin,

Landau, Verwey, Overbeek) développée en 1940 et qui suggère que la stabilité des particules en suspension dépend d'un potentiel d'interaction total, pouvant être exprimé de la façon suivante :

$$V_T = V_A + V_R + V_S$$

Dans cette expression, le terme V_A correspond à l'énergie des forces attractives de London et de Van der Waals, le terme V_R à l'énergie des forces répulsives et V_S à celle liée au solvant (souvent négligeable). Cette théorie admet que c'est la couche d'ions adsorbés qui porte les charges et que si l'adsorption est uniforme alors toutes les particules sont identiquement chargées. Comme le montre la figure 3, le potentiel de répulsion V_R est associé à la répartition des charges et il décroît exponentiellement avec la distance entre les particules. Les forces d'attraction de London et de Van der Waals dépendent, en première approximation, du diamètre des particules, de la nature du matériau et du milieu de dispersion. Le potentiel d'attraction V_A est inversement proportionnel à la distance séparant deux particules. La barrière énergétique empêchant la rencontre entre deux particules correspond à l'énergie potentielle résultante maximale V_{max} et il y a coagulation entre les particules à l'énergie pour laquelle le potentiel est minimal V_{min} . Entre la surface et le PIH, le potentiel électrostatique décroît de manière linéaire et, entre le PIH et le PEH, la décroissance du potentiel conserve le même comportement. Cependant, au delà du PEH, la décroissance devient exponentielle avec la distance dans la couche diffuse. Dans cette zone, qui s'étend sur une centaine d'Å, la concentration et la charge des ions de l'électrolyte (la substance conductrice contenant des ions mobiles) vont influencer sur l'épaisseur de la couche diffuse. Plus la charge et la concentration sont élevées, plus cette couche est comprimée. Lorsqu'on a compression de la double couche, les particules vont alors se rapprocher et l'attraction électrostatique va permettre aux particules de s'associer et de former des agrégats qui vont déstabiliser la suspension par floculation et sédimentation.

Dans des conditions isothermes et en l'absence d'agitation mécanique, la stabilisation par répulsion électrostatique dépend du rayon r des particules et de leur potentiel de surface ψ_0 . Par conséquent, pour une suspension donnée (r défini), on peut modifier les conditions de stabilité en modifiant ψ_0 . Or, sa valeur dépend directement du phénomène à l'origine des charges de surface. C'est pourquoi le pH du milieu, la concentration des ions adsorbés (on parlera de force ionique du milieu dispersant) ou la capacité d'échange sont parmi les facteurs les plus influents sur la stabilisation.

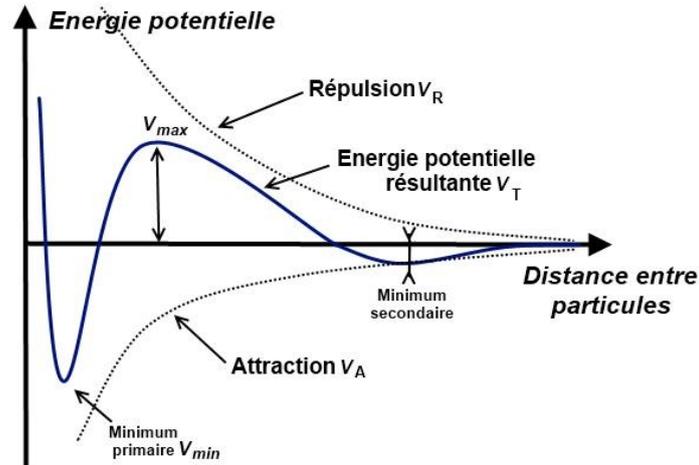


Figure 3 : évolution des potentiels V_A , V_R , V_T déterminée par la méthode DLVO

Lorsque la particule est mise en mouvement dans la solution sous l'action d'un champ électrique, la valeur du potentiel électrique mesurée à la limite entre la couche rigide et la couche diffuse (au niveau du PEH) définit le potentiel électrocinétique zêta (ζ). Le potentiel ζ permet de mieux caractériser l'état de dispersion de la particule dans le milieu que le potentiel de surface. En effet, celui-ci tient compte de la couche adsorbée à la surface de la particule. Le potentiel ζ est un paramètre primordial pour estimer l'état de dispersion des particules, la stabilité et la rhéologie des suspensions. Sa détermination est le plus souvent effectuée à partir de calculs de mobilité électrophorétique ou acoustophérique des particules en mouvement (le principe de la mobilité acoustophérique est présenté en annexes, page IX). Généralement, plus la valeur de ce potentiel est élevée, plus la force de répulsion entre deux particules de la suspension est importante et plus la probabilité de floculation de la suspension est faible. Lorsque cette valeur est égale à 0, au point isoélectrique (ou bien si les potentiels des particules sont de signes opposés) alors les particules vont s'agglomérer. La valeur du potentiel de surface dépendant des ions adsorbés, tels OH^- et H_3O^+ , le pH va influencer sur la valeur du potentiel ζ , tout comme la taille et la concentration des espèces adsorbées à la surface de la particule (force ionique du milieu dispersant). Plus la différence entre le pH de la suspension et celui de l'IEP est importante et plus le potentiel ζ est élevé (stabilisation du système). A 20°C, une barrière de répulsion correspondant au potentiel ζ de 25 mV environ est appropriée pour minimiser la coagulation des particules et avoir une suspension bien stabilisée [GRE00].

La figure 4a) présente, en fonction du pH, l'évolution du potentiel ζ pour un même électrolyte (dans le cas de l'oxyde de titane TiO_2) à différentes concentrations. Nous constatons que la concentration de l'électrolyte joue sur la valeur du potentiel ζ à un même pH mais pas sur le point isoélectrique. Lorsqu'on détermine l'évolution du potentiel ζ avec le pH de la suspension en

présence de cations ou d'anions de tailles différentes (figure 4b)), on observe un décalage des courbes et donc un déplacement du point isoélectrique. Nous pouvons également mentionner qu'un traitement thermique de la poudre peut également modifier la valeur du potentiel ζ en modifiant la surface des particules par l'élimination d'une partie des groupes amphotères -OH à la surface des particules [BOS05]. Néanmoins, la taille des particules n'a aucune influence sur le potentiel ζ .

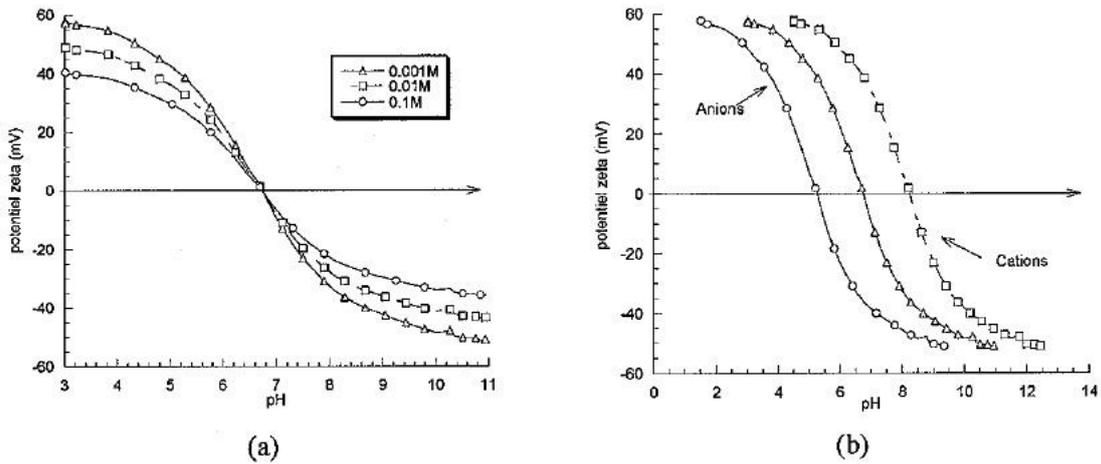


Figure 4 : évolution avec le pH du potentiel ζ de particules de TiO_2 en suspension : a) à différentes concentrations, b) en présence de cations et d'anions de différentes tailles [HAU05]

- Stabilisation par répulsion stérique :

Les forces de répulsion électrostatiques sont à elles seules souvent insuffisantes pour assurer la stabilité des suspensions dans lesquelles le rapport volume solide sur volume liquide est élevé. Une des raisons réside dans le problème de la compression de la double couche engendrée par une concentration ionique trop élevée pouvant résulter de la présence d'impuretés, mais également d'une dissolution partielle des espèces solides aux valeurs de pH où on obtient une bonne stabilisation par répulsion électrostatique. Ces deux paramètres sont augmentés dans les dispersions concentrées, dans lesquelles une faible dissolution des espèces en solution peut fortement accroître la concentration ionique. Dans ce cas, il est nécessaire de recourir à un autre mécanisme permettant de maintenir la dispersion des particules : la stabilisation par répulsion stérique. Ce mécanisme implique l'adsorption en surface d'espèces chimiques par les particules. L'encombrement stérique de la particule, entouré par sa couche adsorbée, limite ainsi le rapprochement entre particules et empêche ainsi leur floculation. Cette technique met en jeu des interactions répulsives se manifestant lorsque deux particules entrent en contact, par rencontre des couches adsorbées. Les agents de

surface stabilisent les suspensions céramiques en changeant la nature de la surface (par effet stérique) mais peuvent également modifier la charge de surface des particules (effet électrostatique). La combinaison des effets électrostatique et stérique est alors appelée « effet électrostérique » et a été souvent utilisé pour la préparation de suspensions céramiques pour obtenir une meilleure stabilité [TSE01].

Ces espèces chimiques ajoutées à la suspension sont généralement appelées dispersants, défloculants ou encore surfactants et peuvent influencer sur l'ajustement du pH de la suspension. En plus de leur nécessité lorsque la répulsion électrostatique entre particules n'est pas assez élevée, l'utilisation des dispersants est impérative dans le cas où une suspension est composée d'un mélange de poudres présentant des évolutions différentes, voire opposées, de leur potentiel ζ en fonction du pH [SCH09].

Placés dans la suspension, les dispersants (polymères) se dissocient. Une fois dissous dans le solvant, des charges apparaissent sur le squelette du polymère et des contre-ions sont générés dans la solution. Ces charges vont dépendre des groupements chimiques présents dans le milieu et du pH de la solution. Le polymère chargé va alors montrer une forte affinité d'adsorption sur les particules et de nombreux points de contacts relie alors le polymère à la surface de la particule. L'effet d'adsorption des espèces chargées sur la surface des particules va varier en fonction du pH. La chaîne polymère peut adopter différentes conformations (disposition dans l'espace) en fonction des interactions entre les groupements fonctionnels présents sur la chaîne polymérique et la surface de la particule, ainsi qu'en fonction de la nature du solvant.

En choisissant un dispersant efficace, une suspension peut être ainsi parfaitement dispersée à une valeur de pH optimale. Cependant, pour chaque type de dispersant, il existe un domaine de concentration optimale car la couche adsorbée doit restée diffuse. En effet, au delà d'une certaine concentration, les molécules de dispersants restent en solution et peuvent influencer les interactions inter-particules en modifiant la pression osmotique entre deux particules. Ceci engendre alors la mise en mouvement de molécules de solvant qui peuvent conduire au rapprochement des particules et donc à une floculation. Le choix d'un bon dispersant va également jouer sur la viscosité de la suspension (et donc sur sa coulabilité) et finalement sur la densité à cru des échantillons coulés.

Les dispersants disponibles portent généralement des noms commerciaux (Darvan, Dolapix, Dispex, ...) et il est donc souvent difficile de connaître leur formulation chimique exacte [TSE01]. Les dispersants les plus fréquemment utilisés dans les suspensions aqueuses sont des composés polymères mais d'autres types de dispersants organiques ont été également employés comme l'acide citrique, l'acide benzoïque et ses dérivés, des polyphosphates [BUR07, PRA02, PAP02]. Parmi

les composés polymères, les acides polyacryliques et les sels de poly-méthyl-acrylates sont parmi les plus utilisés pour la stabilisation des suspensions de particules oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , etc).

Le dispersant sélectionné, de même que sa quantité optimale, doit ainsi permettre la préparation de suspensions stables, contenant une charge en solide élevée, afin de préparer des céramiques présentant un minimum de défauts à l'issue du coulage et du frittage. Pour la sélection d'un dispersant idéal, des mesures de potentiel ζ sont réalisées et des mesures de coulabilité de la barbotine (notamment des tests de vitesse de coulage) peuvent être effectuées. La densité à cru des pièces coulées ainsi que leur solidité après démoulage renseignent également quant à la pertinence du dispersant choisi.

II. Autres paramètres influençant la préparation des céramiques par coulage :

Les différentes étapes de préparation de la suspension sont cruciales car l'ordre d'addition des différents éléments doit éviter les problèmes d'adsorptions compétitives des différentes espèces chimiques ajoutées sur les particules et il est important que les poudres soient ajoutées après la préparation du milieu dispersant, ceci afin d'assurer un bon mouillage des particules dans le milieu.

Comme nous l'avons vu précédemment, le taux de charge solide de la suspension est un paramètre important pour la préparation de céramiques denses à cru, mais ce taux doit toutefois préserver la stabilité de la suspension. Le taux en charge solide va également jouer sur la coulabilité de la suspension et peut, de ce fait, conduire à des inhomogénéités microstructurales dans les pièces coulées si les propriétés rhéologiques de la suspension ne sont pas optimales. Dans le cas de particules de faibles tailles (\leq au μm), la viscosité des suspensions peut augmenter à cause d'interactions particule-particule importantes, ce qui va conduire à une forte détérioration de l'homogénéité de la microstructure après frittage. Les propriétés rhéologiques des suspensions peuvent également être influencées par la température, une hausse de température accélérant le mouvement brownien (mouvement aléatoire des particules dû aux chocs entre les molécules de solvant et les particules), influençant ainsi la viscosité des barbotines.

La préparation de matériaux massifs denses nécessite de minimiser la présence d'agglomérats dans les poudres précurseurs, ces agglomérats diminuant la cinétique de frittage. Généralement, il est possible de diminuer la taille des agglomérats, voire de les éliminer si leur force de cohésion est faible, par une étape de broyage. Un broyage efficace peut avoir également un effet bénéfique sur la stabilisation d'une suspension car la diminution de la taille des particules ainsi

qu'une modification possible de leur surface vont modifier la portée des forces d'interactions entre particules et vont ainsi jouer sur le comportement rhéologique de la barbotine.

A l'issue du coulage et après séchage, les pièces sont généralement assez fragiles et la conservation de la mise en forme du matériau pour la manipulation et le stockage peut donc nécessiter l'utilisation d'un liant. La cohésion de la pièce coulée est ainsi assurée par la mise en place de liaisons inter-particules après évaporation du solvant par le liant. Ces composés peuvent également améliorer le mouillage des particules par le solvant et retarder la sédimentation des particules via une augmentation de la viscosité de la barbotine.

b) Préparation et mise en forme de céramiques $In_{2-x}Ge_xO_3$ par coulage en barbotine :

A notre connaissance, très peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant la préparation de suspensions stables de particules à base d'oxyde d'indium. Afin de caractériser la stabilité de ces suspensions, nous avons procédé à des mesures de potentiel ζ et de vitesse de sédimentation afin de déterminer l'influence du pH et de l'ajout de différents dispersants commerciaux sur la stabilité. Dans cette étude, du fait du coût relativement élevé des poudres, les mesures ont été effectuées en utilisant des suspensions peu concentrées (fraction massique de poudre de 1%).

I. Choix d'une poudre d'oxyde In_2O_3 commerciale :

- Caractéristiques morphologiques des poudres commerciales :

L'étude et la caractérisation d'une suspension céramique nécessitent une quantité de poudre relativement importante et immédiatement disponible. Pour des raisons pratiques, et en vue d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats, nous avons donc décidé de réaliser ces suspensions à partir de poudres commerciales. Deux lots de poudres commerciales ont été étudiés (fournisseurs Neyco (France) et Cerac (USA)). Les caractéristiques de ces deux lots de poudres d'oxyde In_2O_3 sont respectivement :

_ Neyco (désigné poudre 1) : pureté de 99,99%, 325 mesh (45 μ m)

_ Cerac (désigné poudre 2) : caractéristiques identiques indiquées

La figure 5 présente la distribution en taille des particules des deux poudres étudiées et le tableau 1 les paramètres granulométriques : $d_{0,1}$, $d_{0,5}$, $d_{0,9}$, span (indice de dispersion) et mode (diamètre le plus fréquent). Concernant la distribution en taille des particules de la poudre 1, celle-ci est très large (de 0,3 à 105 μm) et le mode est d'environ 35 μm . Quant à la poudre 2, les particules ont une distribution en taille plus étroite (de 6 à 60 μm) et on observe également sur la courbe de granulométrie la présence de particules de taille plus petite (entre 1 et 6 μm). Pour cette poudre, le mode présente une valeur plus faible par rapport à la poudre 1 (environ 23 μm).

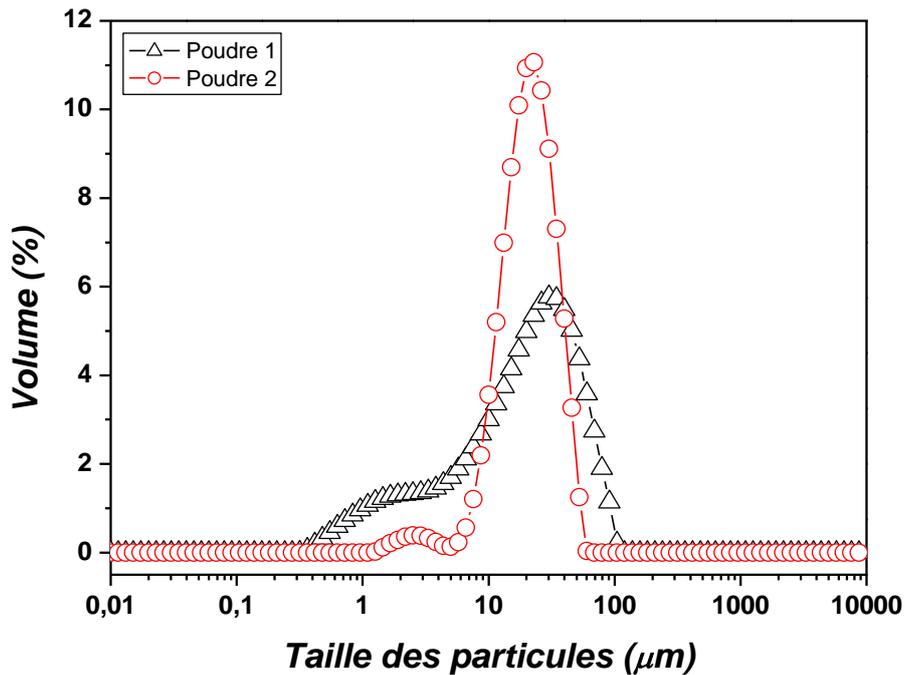


Figure 5 : distribution en taille des poudres commerciales d'oxyde In_2O_3

	$d_{0,1}$ (μm)	$d_{0,5}$ (μm)	$d_{0,9}$ (μm)	Span	Mode
Poudre lot 1	2,15	21,06	59,38	2,72	33,78
Poudre lot 2	11,35	22,27	39,66	1,27	23,45

Tableau 1 : caractéristiques granulométriques des deux poudres commerciales d'oxyde In_2O_3 étudiées

Les deux poudres présentent une valeur de $d_{0,5}$ extrêmement proche mais la différence des $d_{0,1}$ et $d_{0,9}$ rend bien compte de la plus grande dispersion en taille des particules de la poudre 1.

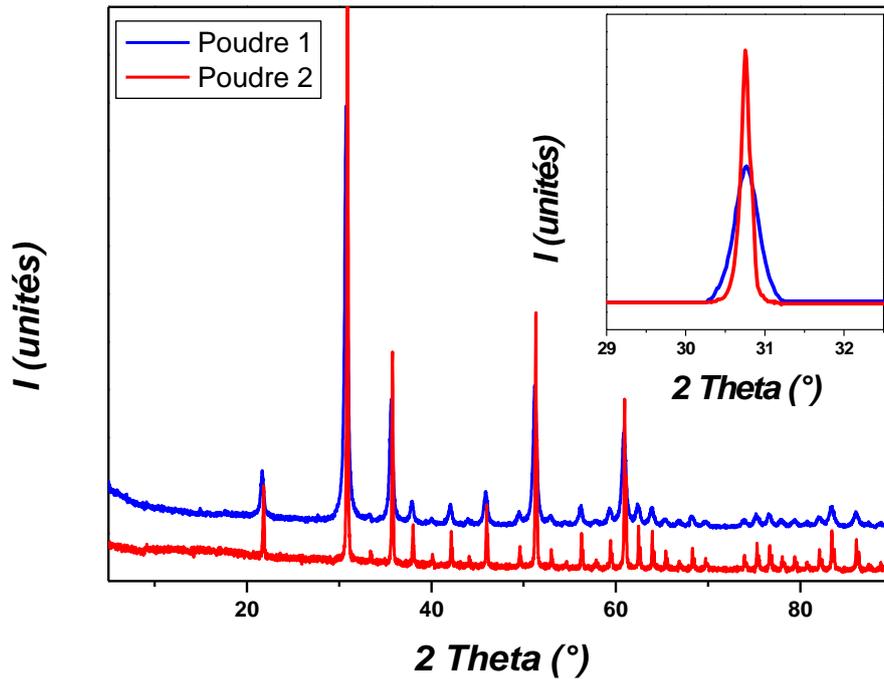


Figure 6 : comparaison des diffractogrammes RX des deux poudres commerciales d' In_2O_3

Les diffractogrammes RX des deux poudres ont été également réalisés et comparés (figure 6). Dans les deux cas, l'ensemble des pics de diffraction peut être attribué aux réflexions de Bragg de l'oxyde In_2O_3 [MAR66] et aucun pic supplémentaire n'est observé. Cependant, il est aisément observable que les largeurs de pics de diffractions sont plus larges pour le diffractogramme de la poudre 1 par rapport au diffractogramme de la poudre 2, ce qui indique que la taille de grains est plus faible dans le cas de la poudre 1. Ceci a été confirmé par une étude en microscopie MEB des deux poudres (figure 7). Les deux poudres d'oxyde In_2O_3 sont en fait des agglomérats de particules de tailles nanométriques, ces agglomérats présentant des morphologies très différentes en fonction de la poudre. En effet, dans le cas de la poudre 2, les agglomérats présentent une distribution en taille plus homogène par rapport à la poudre 1 et la taille des grains est beaucoup plus importante (figures 7e) et 7f)). Pour la poudre 1, la forme des particules et des agglomérats apparaît sphérique. Dans le cas de la poudre 2, les grains présentent des facettes, la poudre présente une morphologie semblable à une poudre ayant subi un traitement thermique (croissance granulaire)).

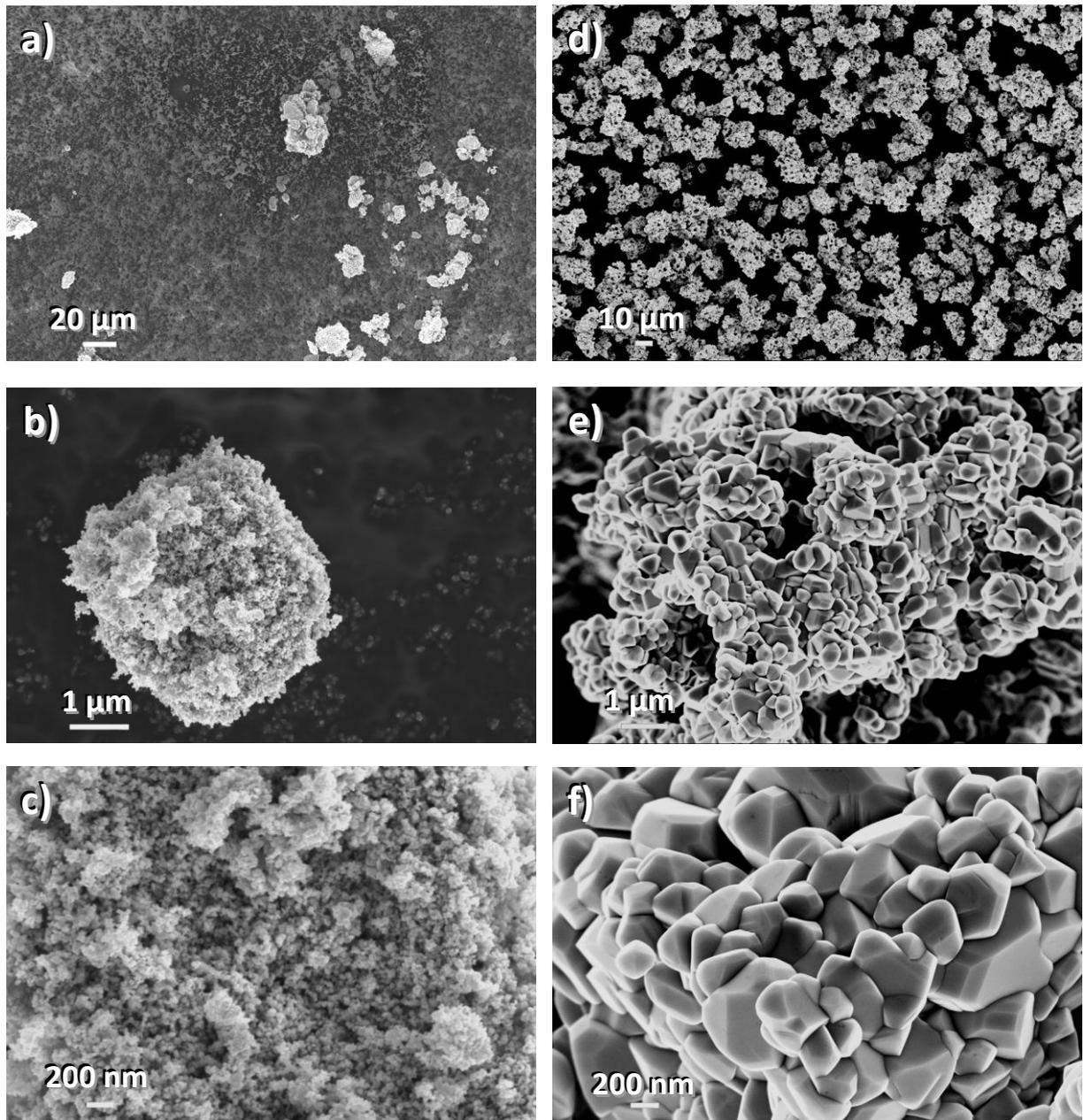


Figure 7 : observations MEB des particules In_2O_3 dans les poudres commerciales : a), b) et c) poudre 1 ; d),e) et f) : poudre 2

Une analyse de la composition chimique des poudres a été également réalisée par des mesures par spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS) afin de contrôler la pureté des poudres et de déterminer les taux des impuretés pouvant être présentes. Les résultats de cette analyse sont répertoriés dans le tableau 2.

	Poudre 1	Poudre 2
C	1 305 419	304 910
Al	53 404	×
Si	11 462	5 629
Mn	140	×
Cu	611	495
Zn	1 254	×
Sr	107	×
Zr	4 476	6 298
Mo	168	164
Cd	599	< 100
Sn	3 347	6 748
Sb	209	459
Ba	333	343
Tl	645	<<100
Pb	3 417	394

Tableau 2 : mesures par ICP-MS de la composition en impuretés dans les poudres commerciales d' In_2O_3 (éléments de taux > à 100 $\mu g/Kg$)

Les résultats montrent la présence d'impuretés de nature et de taux différents en fonction de la poudre analysée. Ces résultats montrent également une présence de carbone très importante dans la poudre 1, la poudre 2 en contient également mais en taux beaucoup plus faible. Ce taux de carbone provient probablement d'espèces organiques qui n'ont pas été éliminées à l'issue d'une étape de calcination. Cette observation semble donc confirmer que la poudre 2 a subi un traitement thermique après synthèse plus important que la poudre 1, ce qui peut ainsi expliquer la différence de taille des grains observée entre les deux poudres commerciales.

- Stabilité des particules en suspension :

Du fait du prix relativement élevé des poudres et d'un problème de rupture définitive des stocks de la poudre 1 chez le fournisseur, l'étude de la stabilité de suspensions à base d'oxyde In_2O_3 a été réalisée à l'aide de suspensions faiblement concentrées (typiquement de l'ordre de 1% en fraction massique).

La figure 8 présente l'évolution respective en fonction du pH des potentiels ζ des particules In_2O_3 des deux poudres en suspensions aqueuses. Les mesures du potentiel ζ ont été réalisées en deux temps. La mesure du potentiel ζ a d'abord été effectuée à pH acides par ajout d'acide HCl dans une première suspension de particules, puis une nouvelle suspension préparée dans les mêmes conditions que la première a été mesurée à pH basiques par ajout de NaOH. Cette manière de procéder a été adoptée afin d'éviter l'ajout successif de deux espèces ioniques (Cl^- et Na^+) dans une même suspension, ce qui conduirait à une très forte augmentation de la force ionique du milieu conduisant à une détermination faussée du potentiel ζ . En effet, la présence de ces différentes espèces ioniques mènerait à une augmentation importante de la conductivité du milieu (compression de la double couche de surface des particules). Les mesures ont été réalisées dans une gamme de pH comprise entre 3 et 11, car, au-delà de cette gamme de pH, les ajouts d'espèces titrantes entraînent une élévation extrêmement importante de la conductivité du milieu (non présentée ici).

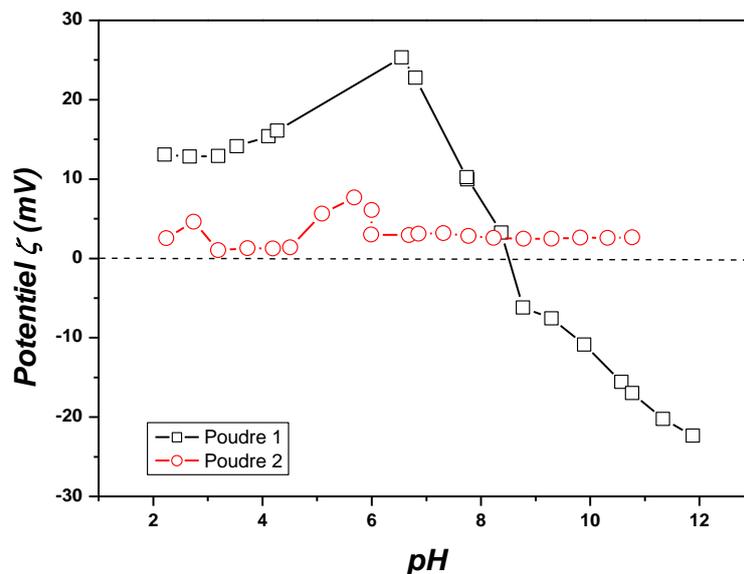


Figure 8 : dépendance en pH du potentiel ζ des particules In_2O_3 des deux poudres

Après ajout de la poudre 1 au milieu dispersant (1% en masse), la valeur du pH de la suspension est proche de 7,8. La mesure du potentiel ζ montre que le point isoélectrique (IEP) est

mesuré à pH = 8,5. Pour des valeurs de pH inférieures, les particules présentent une charge positive. La valeur absolue la plus élevée du potentiel ζ est obtenue à pH = 6,5 (25,3 mV), ce qui indique qu'à cette valeur la suspension peut être considérée comme stable électrostatiquement.

Lorsqu'on observe la courbe du potentiel ζ de la poudre 2, dans des conditions de mise en suspension des particules identiques à celles de la poudre 1, le pH de la suspension est d'environ 7,5 après ajout de la poudre dans le milieu dispersant. Le comportement du potentiel ζ en fonction du pH des particules d' In_2O_3 de la poudre 2 est totalement différent de celui observé pour la poudre 1. Sur l'ensemble de la gamme de pH, les valeurs du potentiel ζ sont positives, faibles ($\zeta = 7,5$ mV au maximum) et le pH n'a quasiment aucune influence sur l'évolution de la valeur du potentiel ζ . L'origine du comportement différent du potentiel ζ des deux poudres en suspension provient probablement essentiellement de la surface chimique différente des particules des deux poudres (tableau 2).

La comparaison des deux poudres nous montre qu'en dépit d'une formulation chimique identique, leur comportement en suspension est très différent. Devant l'impossibilité de préparer des suspensions stables électrostatiquement à partir de la poudre 2, l'ensemble des différentes céramiques mises en forme par coulage en moule poreux ont été préparées à partir de la poudre 1. De par les problèmes de disponibilité de cette poudre, les différentes suspensions étudiées dans la suite de ce paragraphe sont des suspensions diluées présentant un taux de charge de 1% en masse.

II. Préparation de suspensions stables à base d'oxyde In_2O_3 :

- Désagglomération des particules en suspension :

Comme il a été décrit dans le chapitre II, la présence d'agglomérats dans les poudres utilisées va avoir un impact négatif sur la densification des échantillons en diminuant la cinétique de frittage. Afin d'améliorer la stabilité des suspensions et la densification des échantillons coulés au cours du frittage, il est donc nécessaire de diminuer la taille de ces agglomérats, voire de les éliminer. En effet, si la force de cohésion des agglomérats est faible, alors ceux-ci sont facilement éliminables par une étape de broyage de la poudre et leur présence n'aura que très peu d'influence sur la microstructure de la pièce finale et sa densité géométrique. Néanmoins, si cette force est élevée, alors il sera difficile de les éliminer et leur présence va mener à des différences locales dans le processus de densification de la pièce (problème de tensions entre des zones de vitesse de densification différentes). Cette présence de forts agglomérats va alors conduire à la formation de pores de taille importante ou à des microfissures.

La poudre utilisée dans cette étude comprenant des agglomérats de dimension importante ($> 30 \mu m$), il a été décidé de procéder à un broyage de la poudre. Cette étape a été réalisée dans un broyeur planétaire à billes composé de jarres en zircon dans lesquelles sont disposées des billes de zircon (diamètre $\varnothing = 2 \text{ mm}$) comme corps broyant. L'eau utilisée comme milieu de broyage est une eau distillée et purifiée par le système Milli-Q, le volume d'eau ayant été ajusté au minimum pour obtenir un mouillage total de la poudre. En effet, si le volume de solvant devient trop important par rapport à la masse de billes, une diminution de l'efficacité du broyage est observée par diminution du nombre de collision corps broyant/particules. Le broyage a été effectué à 300 tour/minute (en mode « reverse ») et le rapport masse de poudre / masse de billes a été fixé à 1/5.

La durée de broyage a été établie en suivant l'évolution de la distribution en taille des particules dans le mélange broyé par granulométrie laser (Figure 9). Ce suivi montre une réduction importante de la taille des particules pour une durée de broyage de 40 minutes, le mode passant de 20 à $0,72 \mu m$. Pour une durée de broyage supérieure (40 minutes), la distribution en taille des particules n'évolue que faiblement et le broyage est donc arrêté car une durée de broyage plus importante risque d'engendrer une pollution de la poudre broyée par les corps broyants.

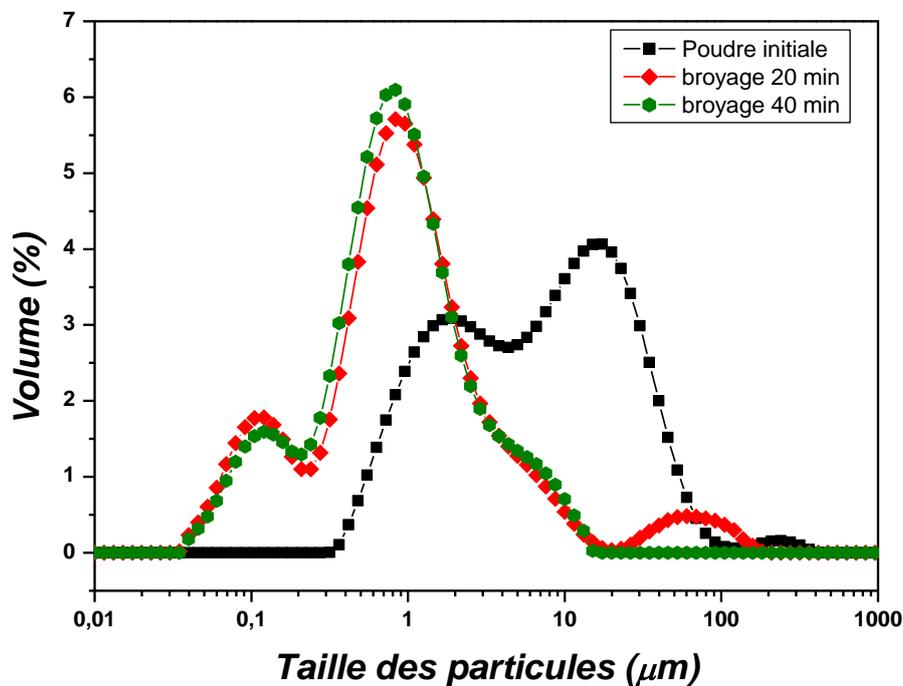


Figure 9 : évolution de la distribution en taille des particules au cours du broyage

Afin de récupérer la poudre après broyage, la suspension est évaporée dans une étuve à 150°C durant une nuit. Cette étape peut être critique car il peut y avoir réagglomération des particules lors de l'évaporation du solvant. Après évaporation, la poudre se présente dans le récipient sous forme d'un « dépôt craquelé » nécessitant une étape de broyage manuelle dans un mortier afin de désagglomérer la poudre. Après désagglomération, la poudre broyée présente une distribution en taille plus étroite, allant de 0,2 à 20 μm , avec un mode de 9,28 μm . Malgré un problème de réagglomération des particules lors du séchage de la poudre, le broyage se révèle satisfaisant pour diminuer la taille des agglomérats (figure 10 et tableau 3).

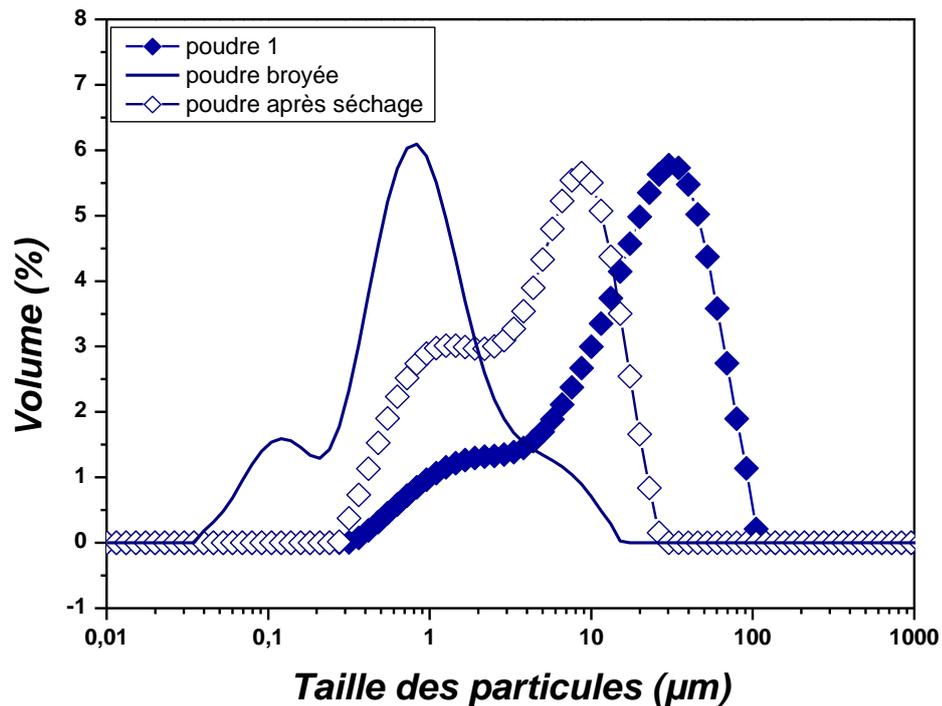


Figure 10 : évolution de la distribution en taille des particules : courbes a et b : poudre 1 avant et après broyage, courbe c : poudre broyée après séchage

	$d_{0,1}$ (μm)	$d_{0,5}$ (μm)	$d_{0,9}$ (μm)	Span	Mode
Avant broyage	2,15	21,06	59,38	2,72	33,78
Après broyage	0,36	0,96	5,40	5,26	0,81
Après séchage	0,81	4,88	14,49	2,80	9,28

Tableau 3 : évolution des caractéristiques de la poudre d'oxyde In_2O_3 (poudre 1) avant et après broyage

Afin de déterminer l'impact de l'utilisation du broyage sur la poudre, la poudre broyée et séchée a été analysée par diffraction des rayons X. La figure 11 présente l'évolution du diffractogramme RX de la poudre 1 avant et après broyage. Nous constatons que les deux diffractogrammes sont très similaires, le broyage n'a donc pas engendré une amorphisation de la poudre. Une observation par microscopie MEB des grains avant et après broyage (figure 12) permet également de confirmer cette analyse, leur morphologie n'ayant pas été modifiée par le broyage.

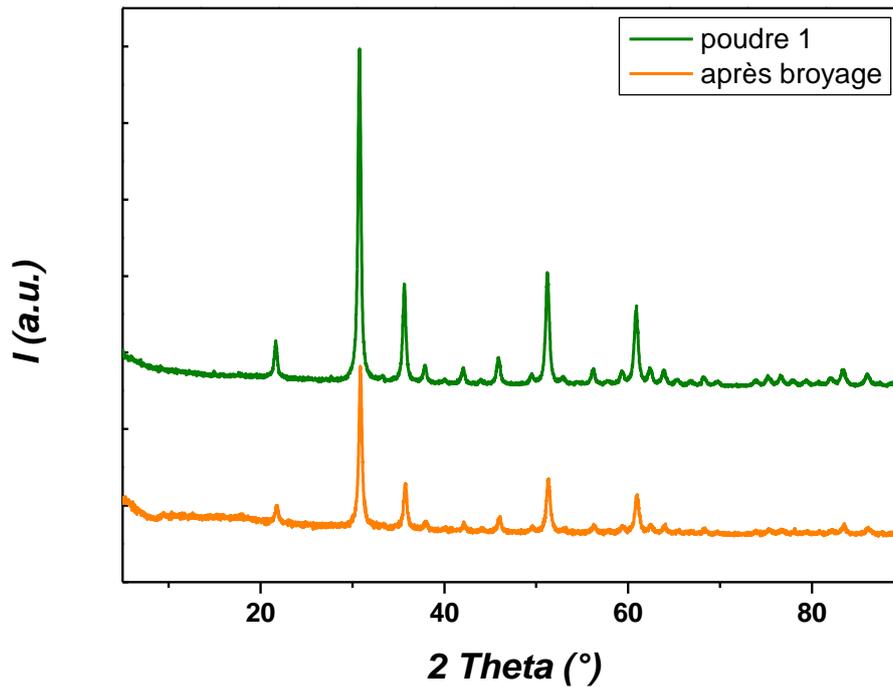


Figure 11 : diffractogramme RX de la poudre 1 avant et après broyage

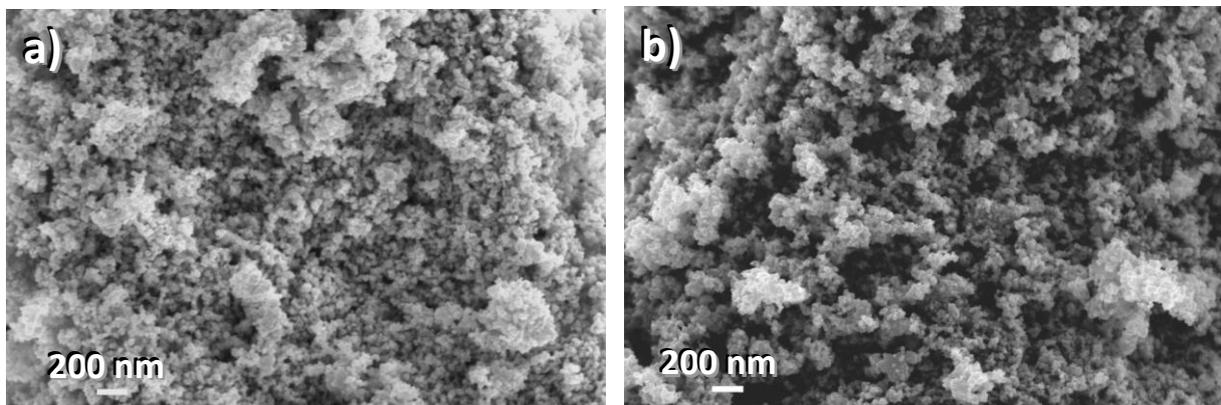


Figure 12 : observations MEB des particules In_2O_3 (Neyco) : a) avant et b) après broyage

L'évolution du potentiel ζ des particules In_2O_3 du précurseur 1 avant et après frittage est présentée à la figure 13. Le broyage semble avoir un effet bénéfique sur la stabilité des particules en suspension à pH acide en provoquant une augmentation significative de la valeur du potentiel électrostatique ($\zeta > 35$ mV à pH de 5). Couplé à une diminution de la taille des particules, l'augmentation de la répulsion électrostatique entre particules permet de préparer une suspension qui peut être considérée comme parfaitement stable à pH 5.

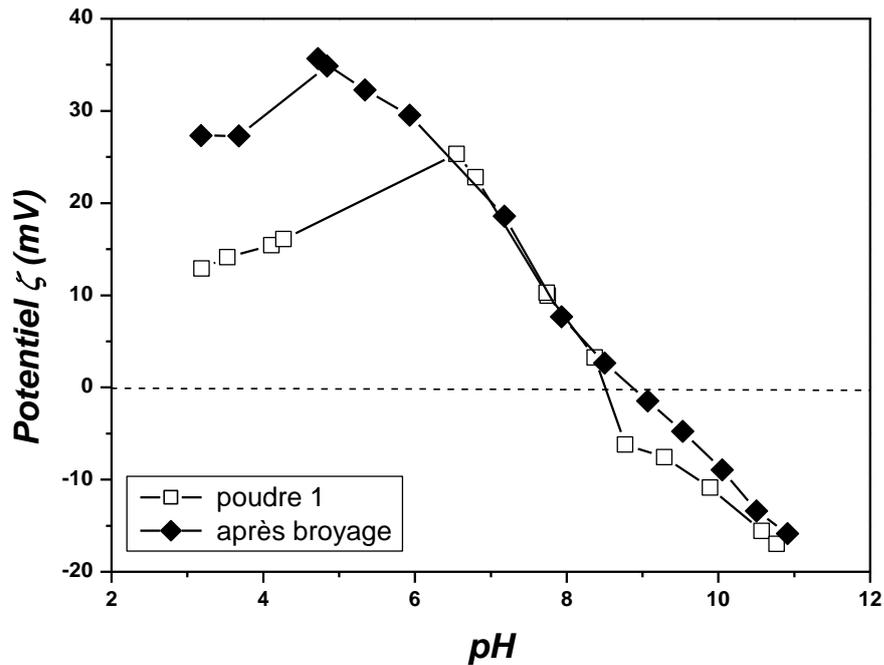


Figure 13 : évolution du potentiel ζ des particules de la poudre 1 avant et après broyage

- Désagglomération par ultrasons :

Les différentes mesures réalisées ne rendent pas compte de la force de cohésion des agglomérats formés dans la poudre broyée à l'issue du séchage. Si celle-ci est relativement faible, l'utilisation d'ultrasons doit permettre de diminuer encore la taille de ces agglomérats pour ainsi améliorer la densification des matériaux après coulage. L'ajout de la poudre précurseur broyée dans le milieu dispersant est donc effectué sous ultrasons (320 W, 35 kHz). Comme le montre la figure 14, l'utilisation d'ultrasons est en effet efficace pour diminuer la taille des agglomérats. L'évolution de la distribution granulométrique des particules avant et après un passage de la suspension dans un bain d'ultrasons durant 5 minutes montre une diminution importante de la valeur du mode de 9,28 à 1,05 μm (tableau 4).

	$d_{0,1}$ (μm)	$d_{0,5}$ (μm)	$d_{0,9}$ (μm)	Span	Mode
Poudre séchée	0,81	4,88	14,49	2,80	9,28
Après passage aux ultrasons	0,44	1,23	4,13	3,00	1,05

Tableau 4 : évolution des caractéristiques de la poudre d'oxyde In_2O_3 (poudre 1) broyée avant et après passage aux ultrasons

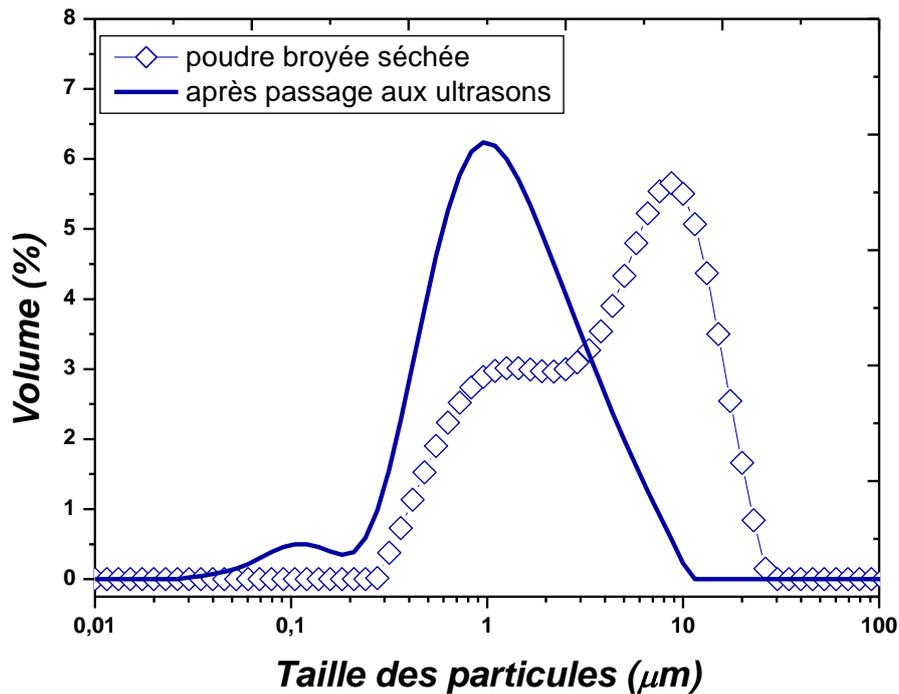


Figure 14 : impact d'un traitement ultrasons sur la distribution granulométrique des particules In_2O_3 en suspension

- Choix des espèces acide et basique pour ajuster le pH de la suspension :

Lors de la préparation des suspensions, l'ajustement du pH par les composés NaOH et HCl peut poser problème car des ions Na^+ et Cl^- sont ajoutés au milieu dispersant. L'élimination de ces ions étant difficile, la présence de ces éléments (probablement localisés aux joints de grains) peut avoir une influence sur les caractéristiques physico-chimiques des céramiques frittées. Afin d'éviter ce problème, l'utilisation d'autre espèces titrantes (acide nitrique HNO_3 et tétraméthylammonium hydroxyde (TMAH) $C_4H_{13}NO$) a été étudiée, l'introduction de ces espèces à la suspension ne laissant pas de traces d'éléments résiduels à l'issue du frittage (décomposition des éléments en CH_3OH et

NH_3 [KRE09]). La figure 15 montre l'évolution du comportement du potentiel ζ des particules pour les différentes espèces titrantes, acides et basiques, étudiées. Il apparaît que le comportement du potentiel ζ en fonction du pH est extrêmement similaire quelle que soit l'espèce titrante utilisée. Afin d'éviter l'introduction d'ions Na^+ et Cl^- dans les matériaux préparés par coulage, les composés HNO_3 et TMAH ont donc été utilisés pour ajuster le pH des différentes suspensions étudiées dans ce chapitre.

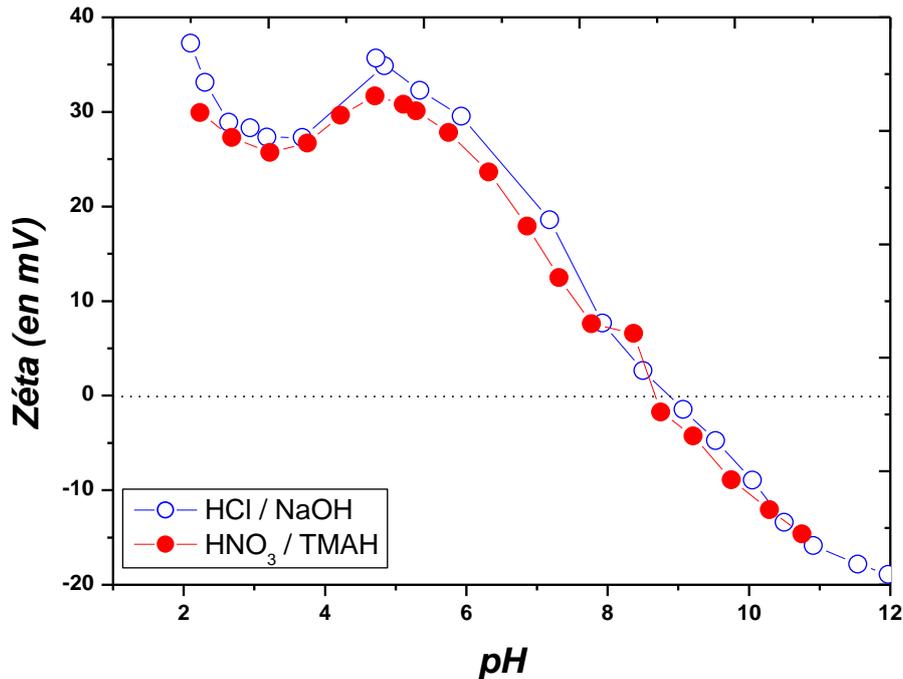


Figure 15 : évolution du potentiel ζ des suspensions In_2O_3 en fonction du pH avec différents couples acide-base

- Stabilité de la suspension : mesure des courbes de sédimentation :

Une suspension céramique peut être considérée comme cinétiquement stable si la vitesse de déstabilisation est relativement faible par rapport à la « durée de vie souhaitée » de la barbotine. Lors du coulage, la force de succion du moule conduit rapidement à la compaction des particules In_2O_3 par l'élimination du solvant du matériau coulé, typiquement en moins de quarante minutes après introduction de la suspension dans le moule. Il est donc important, pour obtenir une microstructure homogène de l'échantillon à cru, que la suspension soit stable durant cette période de temps.

La durée de stabilité de suspensions d'oxyde In_2O_3 (préparées avec la poudre 1 broyée, ajoutée au milieu dispersant à pH = 5 sous ultrasons) a été déterminée via l'utilisation d'un dispositif de caractérisation optique de dispersions Turbiscan MA 2000 dont le fonctionnement est présenté en annexes (page X). Du fait du problème de disponibilité du précurseur 1, l'étude a été réalisée avec une suspension faiblement concentrée (1% en concentration massique).

La figure 16 présente la variation de l'intensité du faisceau transmis en fonction du temps ainsi que l'évolution de la hauteur du surnageant. L'évolution du faisceau transmis étant suivie pour déterminer le début de sédimentation des particules dans la suspension, il apparaît qu'aucune sédimentation des particules n'est détectable avant 25 minutes environ. Durant cette période, la hauteur du surnageant par rapport au sommet du tube dans lequel est analysé la suspension diminue sensiblement (1 mm) mais le pourcentage de faisceau transmis est nul ce qui indique que les particules sont parfaitement dispersées dans la suspension grâce à la forte répulsion électrostatique entre les particules. Au-delà de 25 minutes, le pourcentage de faisceau transmis évolue faiblement (< 0,25 % jusqu'à 100 minutes) à cause de la sédimentation des particules comme le montre la diminution de hauteur du surnageant, d'environ 5 mm au cours des cent premières minutes de mesure. Cette faible évolution dans l'intensité du faisceau transmis et dans la hauteur de surnageant indique donc que la cinétique de déstabilisation de la suspension reste faible.

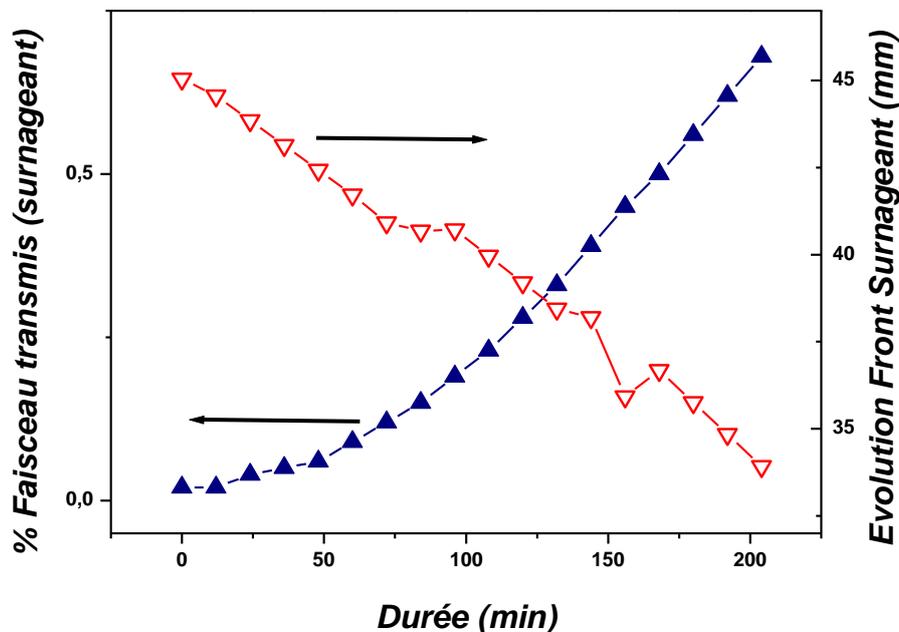


Figure 16 : étude de la stabilité de la suspension : évolution du pourcentage de faisceau transmis au cours du temps, couplée à la diminution de hauteur du surnageant dans le tube de sédimentation

Au vue de la durée de stabilité souhaitée pour l'étape de coulage (environ quarante minutes), la suspension peut donc être considérée comme stable dans cet intervalle de temps, ce qui doit permettre d'obtenir un matériau cru parfaitement homogène à l'issue du coulage.

III. Préparation et performances thermoélectriques de céramiques de composition $\text{In}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_3$ préparées par coulage en barbotine :

- Préparation des matériaux massifs

La composition $\text{In}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_3$ a été choisie pour étudier l'influence du coulage en barbotine sur la microstructure (précurseur de germanium utilisé : GeO_2 , Alfa Aesar, pureté 99,99%) et sur les performances thermoélectriques, par comparaison avec un échantillon préparé de manière conventionnelle (mélangeage des poudres précurseurs par pulvérisette, pressage uniaxial de la poudre après ajout d'un liant). Les céramiques coulées de composition $\text{In}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_3$ ont été préparées de la manière suivante : mélange/broyage en proportions stoechiométriques des poudres In_2O_3 et GeO_2 dans les mêmes conditions de broyage que celles décrites précédemment (cf page 127) puis, après séchage et désagglomération dans un mortier, la poudre a été mise en suspension sous ultrasons, le pH du milieu étant ajusté à 5 par ajout de quelques gouttes de HNO_3 et TMAH. Le taux de charge en matière sèche a été établi à 70% en masse. En effet, des essais de coulabilité ont montré qu'en-dessous de 30% en masse d'eau dans la suspension, le solvant est en trop faible quantité pour assurer la mouillabilité de l'ensemble des particules. La suspension préparée à 70% en masse de particules In_2O_3 a été ensuite agitée dans un mélangeur à mouvement épicycloïdal durant 2 heures afin d'atteindre les conditions d'équilibre.

- Frittage des matériaux :

Afin d'optimiser le cycle de frittage, une étude dilatométrique a été effectuée sur des matériaux mis en forme par pressage uniaxial à partir de la poudre 1 non broyée et frittés selon différents cycles (figure 17), l'utilisation d'un cycle de frittage identique à celui utilisé précédemment (cf chapitre II : 1300°C/48 heures) étant très long et conduisant probablement à une importante croissance granulaire après frittage.

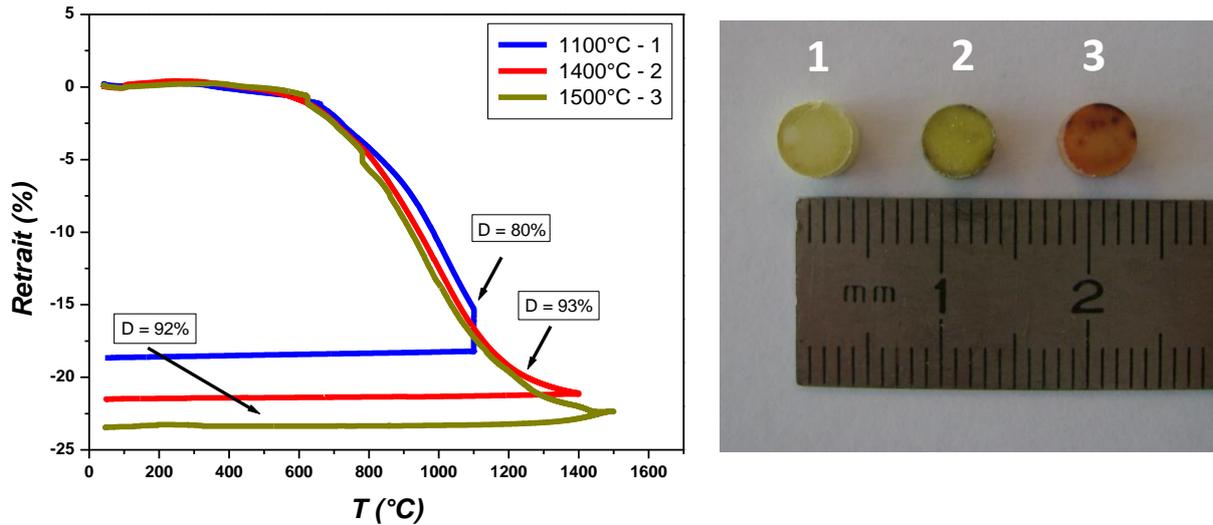


Figure 17 : analyses thermodilatométriques d'échantillons In_2O_3 à différentes températures et paliers, photographies des échantillons après frittage

L'évolution en température des courbes de retrait montre qu'une température de frittage inférieure à $1300^{\circ}C$, dans notre cas $1100^{\circ}C$, entraîne une forte dégradation de la densification de l'échantillon (80% de la densité théorique après frittage), même si le cycle utilisé est long (> 48 heures). Dans le cas d'une montée en température rapide ($150^{\circ}C/heure$) jusqu'à $1400^{\circ}C$ suivi d'un palier de deux heures, le matériau présente une bonne densification. En effet, la densité atteint 93% de la densité théorique. A $1400^{\circ}C$, le retrait mesuré est de l'ordre de 22% après un palier de 2 heures. L'utilisation d'une température de frittage plus élevée ($1500^{\circ}C$) ne permet pas d'atteindre une densification plus élevée du matériau. De plus, le composé apparaît visuellement dégradé à l'issue de ce traitement thermique. Un traitement thermique à $1400^{\circ}C$ durant deux heures (montée et descente en température de $150^{\circ}C/heure$) est donc finalement utilisé pour le frittage des composés $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ mis en forme par coulage en moule poreux.

- Microstructure et densification des échantillons $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ mis en forme par coulage en moule poreux

La figure 18 présente la photographie d'une pastille de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ préparée par coulage en moule poreux avant (figure 18a) et après frittage (figure 18b)). Cette photographie nous montre que le retrait de la pièce après frittage est important, traduisant ainsi une densification importante de la pièce lors du frittage. La surface de la pastille avant frittage apparaît brillante, ce qui

est due à des particules de petite taille se trouvant en surface de la suspension et qui se déposent en fin de coulage sur la surface de l'échantillon coulé, comblant ainsi la porosité de surface.

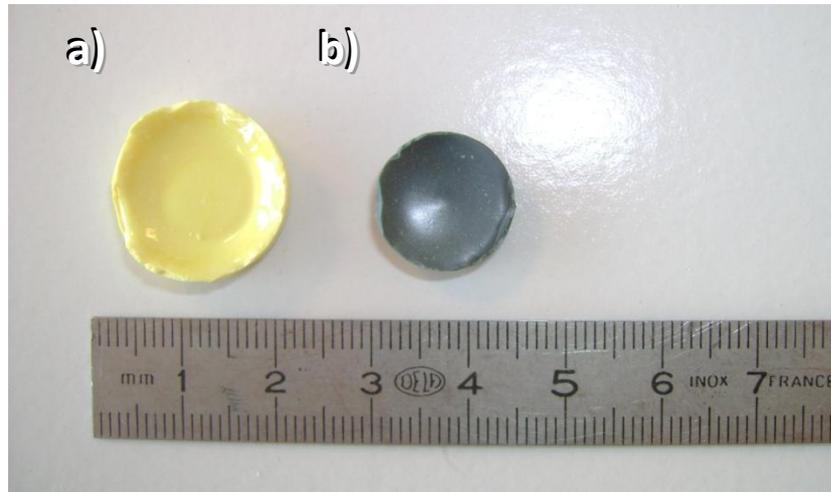


Figure 18 : échantillons de composition In_2O_3 mis en forme par coulage en moule poreux avant (a) et après frittage (b) ($1400^{\circ}C/2h - 150^{\circ}C/h$)

La figure 19 montre des micrographies MEB d'un échantillon coulé de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ avant (19a)) et après frittage (19b)). Les microstructures de l'échantillon après coulage montrent une très bonne mise en ordre des particules les unes par rapport aux autres permettant d'améliorer l'homogénéité du matériau à cru. La densification du matériau a donc été fortement améliorée par l'utilisation de cette technique de mise en forme comme le montre la micrographie MEB de la surface frittée (figure 19 b)) où la porosité observable est très faible.

Par mesure géométrique, la densité de la pièce frittée a été calculée à 98 % de la densité théorique, cette mesure ayant été confirmée ensuite par la méthode d'Archimède. Différents échantillons préparés dans les mêmes conditions ont permis de confirmer ces mesures. Ce résultat démontre l'intérêt de l'utilisation du procédé de coulage en barbotine pour la préparation de céramiques à base d'oxyde In_2O_3 parfaitement denses. Toutefois, d'autres micrographies MEB prises en différents endroits sur l'épaisseur de l'échantillon fritté montrent que la répartition en taille des grains dans la céramique est hétérogène ; ceci peut être directement relié à une sédimentation plus rapide des plus grosses particules dans le moule lors du coulage du fait de leur masse.

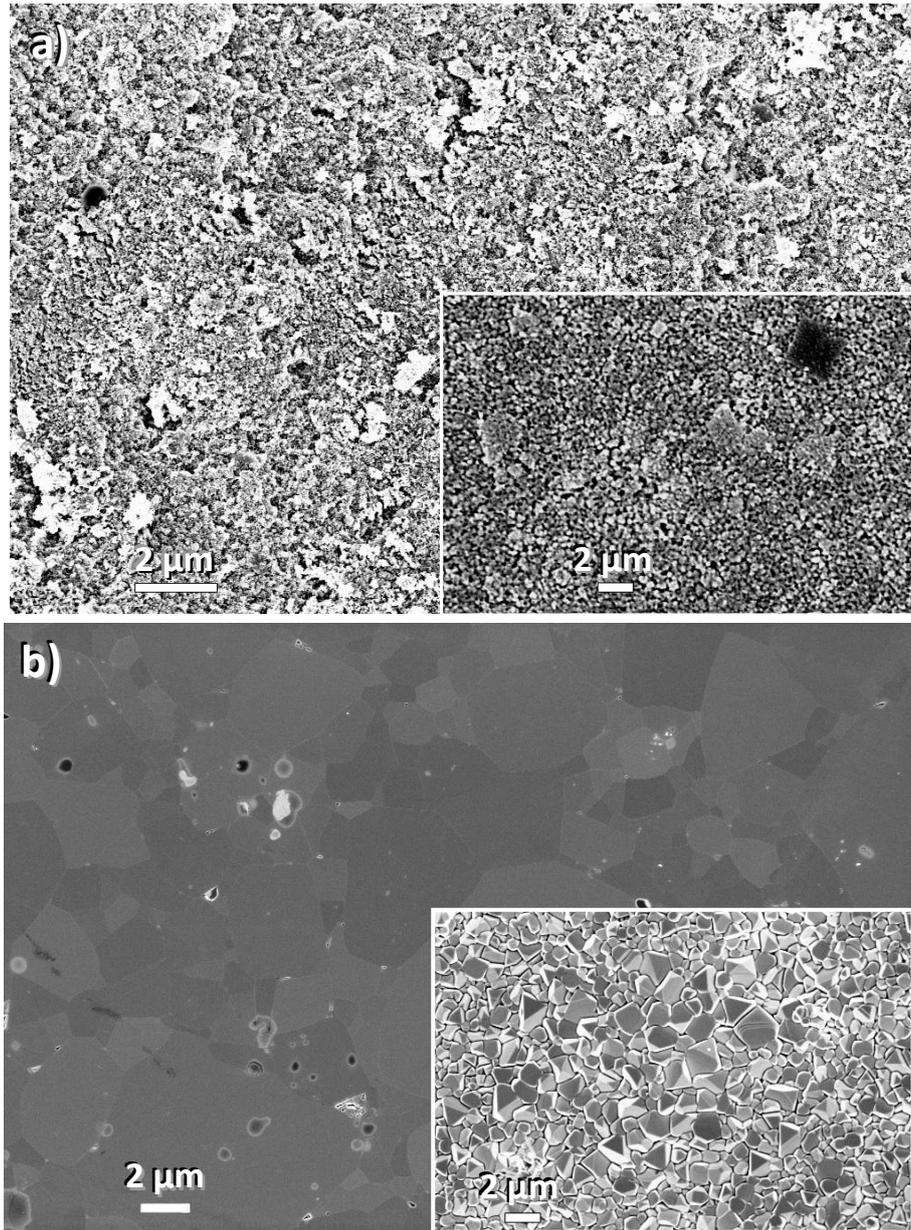


Figure 19 : micrographies MEB de la surface de pastilles de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ mise en forme par coulage en barbotine avant (a) et après frittage (b) (en insert : micrographies MEB prises sur l'épaisseur de ces échantillons)

- Evolution des performances thermoélectriques d'échantillons $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ mis en forme par coulage en moule poreux, comparaison avec une mise en forme conventionnelle (pressage uniaxial) :

La figure 20 présente la comparaison de l'évolution de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck de deux céramiques de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ préparées dans un cas par coulage en barbotine, et dans l'autre par synthèse conventionnelle (réaction à l'état solide) et

pressage uniaxial. Dans les deux cas, l'évolution similaire de la résistivité électrique est en accord avec l'augmentation de la résistivité avec la température observée précédemment pour les matériaux $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ (cf Chapitre II). Néanmoins, pour ces deux céramiques de composition chimique identique, nous constatons que la résistivité électrique et, en valeur absolue, les valeurs du coefficient Seebeck sont plus faibles dans le cas d'une mise en forme par coulage en barbotine. Les taux de porteurs mesurés pour les deux échantillons montrent que ce taux est plus élevé dans l'échantillon mis en forme par coulage en moule poreux (tableau 6, page 142). L'amélioration des propriétés de transport électrique peut donc être attribuée à deux effets : tout d'abord à l'amélioration de la densification observée lors de l'utilisation d'une mise en forme par « slip-casting » (aspect microstructural) mais également à la présence possible de dopants dans la matrice In_2O_3 (aspect structural) du fait d'une pollution lors de l'étape de broyage de la poudre précurseur.

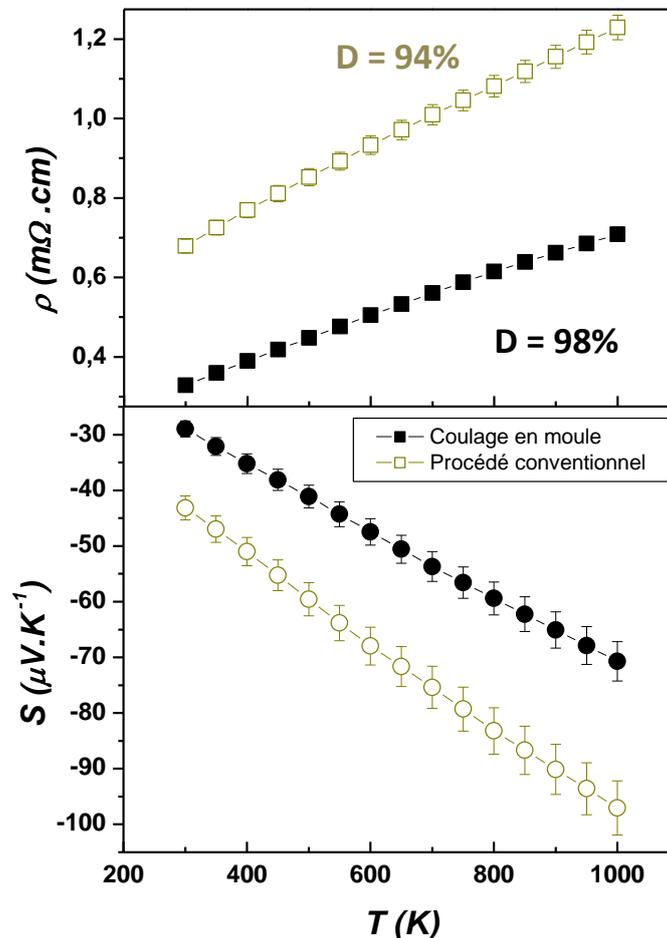


Figure 20 : évolution en température de la résistivité électrique (ρ) et du coefficient Seebeck (S) de céramiques de composition $\text{In}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_3$ mises en forme par coulage en moule poreux et par pressage uniaxial

Afin de vérifier cette hypothèse, la poudre broyée a été analysée par ICP-MS et sa composition chimique comparée avec celle de la poudre 1 initiale. Le tableau 5 présente les résultats de cette étude (sont indiqués dans ce tableau les éléments ayant un taux supérieur à 200 µg/kg). Par comparaison avec les données de la poudre initiale (tableau 1), nous constatons une présence assez importante de plusieurs impuretés dans l'échantillon.

	Poudre initiale	Poudre broyée
Na	×	13 254
Al	53 404	61 020
Si	11 462	178 239
Ti	×	7 158
Cu	611	912
Zn	1 254	3 214
Sr	107	433
Y	< 100	18 346
Zr	4 476	1 025 817
Mo	168	287
Ag	< 100	255
Sn	3 347	2 507
Sb	209	149
Ba	333	901
La	<< 100	279
Ce	×	475
Nd	×	235
Dy	×	218
Er	×	243
Yb	×	377
Hf	<< 100	12 425
Pb	3 417	3 314
Cd	599	1 600

Tableau 5 : mesures par ICP-MS de la composition en impuretés dans la poudre avant et après broyage (éléments de taux > à 200 µg/Kg)

L'analyse de la composition de la poudre récupérée après broyage par ICP-MS met bien en évidence une pollution importante (taux supérieure à 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$) par les éléments suivants : Na, Al, Si, Ti, Zn, Y, Zr, Hf, Sn. Si l'origine de la pollution de l'échantillon par les éléments Si, Hf, Y et Zr est évidente (nettoyage des éléments de broyage par du silicate de zirconium $ZrSiO_4$, jarres et billes de broyage sont en ZrO_2 stabilisée par les éléments Hf et Y), les traces d'autres éléments peuvent être directement attribuées aux différents composés précédemment étudiés au sein de l'équipe (TiO_2 , Al_2O_3 ,) et qui ont nécessité des étapes de broyage. Malgré différentes étapes de nettoyage des billes et de la jarre de broyage, il est très difficile d'éliminer complètement les traces des éléments précédemment broyés qui sont ensuite partiellement relargués dans le milieu lors d'un nouveau broyage. Ces différentes impuretés peuvent alors se substituer à l'In dans la matrice In_2O_3 (cas des éléments Zr, Ti et Sn [GUI09]) et conduisent ainsi à une augmentation importante du taux de dopage.

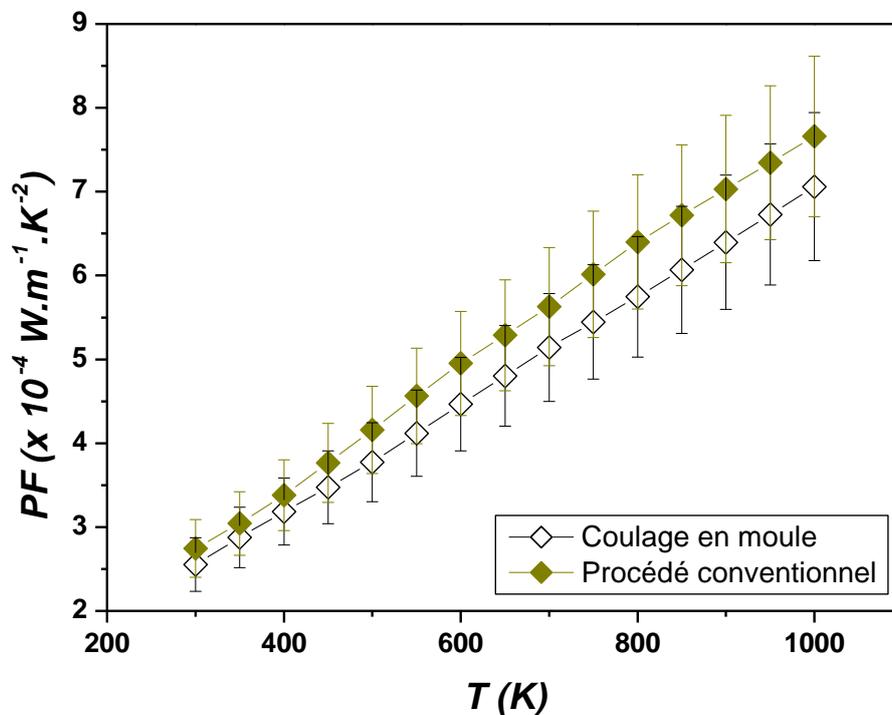


Figure 21 : évolution en température du facteur de mérite PF de céramiques de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ mises en forme par coulage en moule poreux et par pressage uniaxial

Comme le montre la figure 21, la diminution importante de la valeur du coefficient Seebeck mesurée pour l'échantillon mis en forme par coulage entraîne une dégradation du facteur de puissance PF, malgré la diminution de la résistivité électrique. Le facteur de puissance diminue ainsi de $7,66 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ pour l'échantillon préparé de manière conventionnelle à $7,06 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ pour l'échantillon mis en forme par coulage en barbotine.

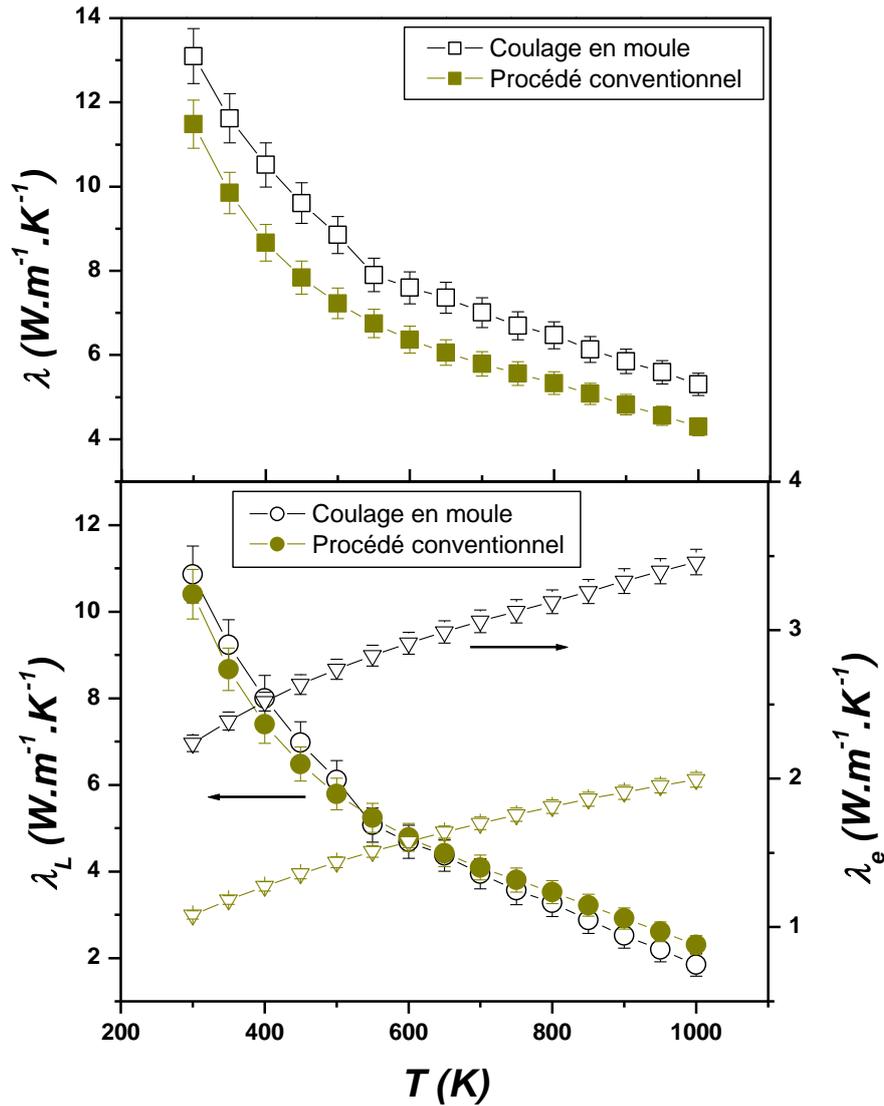


Figure 22 : évolution en température de la conductivité thermique (λ) de céramiques de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ mises en forme par coulage en moule poreux et par pressage uniaxial

La figure 22 présente la dépendance en température de la conductivité thermique pour les deux échantillons. Les valeurs de conductivité thermique mesurées pour l'échantillon mis en forme par « slip-casting » sont plus élevées par rapport à l'échantillon préparé de manière conventionnelle. L'évolution des contributions électronique λ_e et phononique λ_L à la conductivité thermique pour les matériaux préparés de manières conventionnelle et par « slip-casting » permet de constater que la différence dans l'évolution en température de la conductivité thermique provient essentiellement de l'augmentation de la contribution électronique, résultant des effets microstructuraux (évolution de la densification) et structuraux (amélioration des propriétés de transport électronique par effets de dopage).

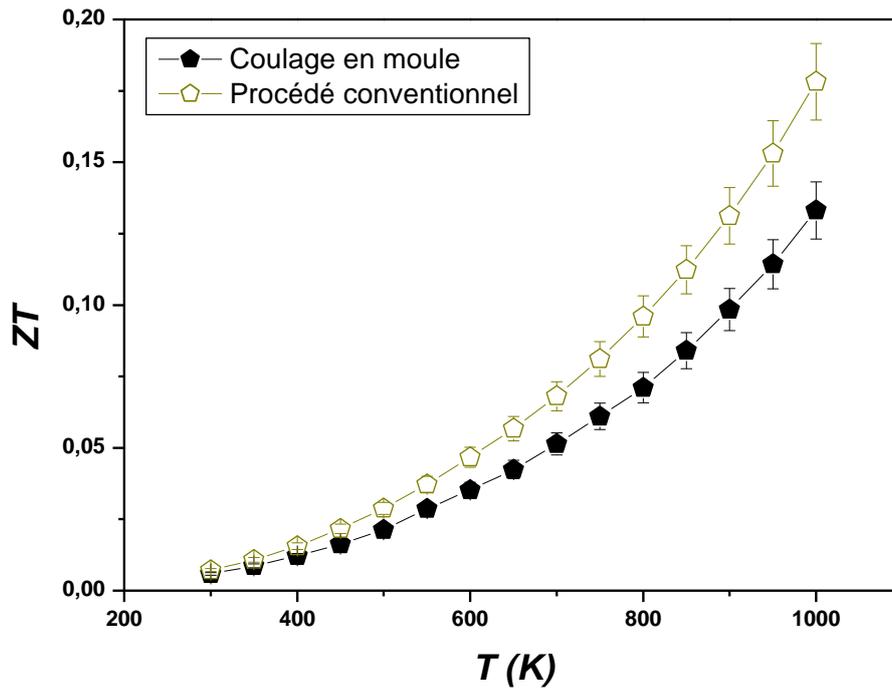


Figure 23 : dépendance en température du facteur de mérite ZT de céramiques de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ mises en forme par coulage en moule poreux et par pressage uniaxial

Comme le montre la figure 23, l'évolution en température du facteur de mérite ZT est diminuée dans le cas de l'échantillon mis en forme par coulage à cause d'une dégradation du coefficient Seebeck et une augmentation de la conductivité thermique qui ne peuvent être compensés par l'amélioration des propriétés de transport électrique. Dans ce cas, la valeur maximale de ZT atteint 0,13 à 1000K alors qu'en comparaison avec l'échantillon de même composition préparé de manière conventionnelle, ZT atteint 0,18 pour la même température (tableau 6).

	Coulage en moule poreux	Pressage uniaxial
Densité relative	98	94
n ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) à 300 K	2,86	2,26
ρ ($\text{m}\Omega.\text{cm}$)	0,71	1,23
S ($\mu\text{V}.\text{K}^{-1}$)	-70,7	-97,0
PF ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-2}$)	$7,06^{E-4}$	$7,66^{E-4}$
λ ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	5,30	4,30
ZT	0,13	0,18

Table 6 : densité géométrique, taux de porteurs (n), résistivité électrique (ρ), coefficient Seebeck (S), Facteur de Puissance (PF), conductivité thermique (λ) et valeurs de ZT pour des céramiques de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ mises en forme par coulage en moule poreux et par pressage uniaxial à 1000 K

IV. Optimisation du procédé de coulage en barbotine, influence de l'ajout de dispersant :

La préparation de suspensions d'oxyde In_2O_3 à partir de la poudre 1 et à pH acide s'avère efficace pour préparer des suspensions stables (et donc des matériaux coulés présentant une très bonne densification), toutefois une optimisation du procédé doit être effectuée afin d'améliorer la répartition en taille des grains dans les céramiques frittées en influant sur la vitesse de sédimentation des plus grosses particules dans le moule. L'acidité des suspensions pouvant également provoquer une détérioration des moules de coulage, la possibilité de préparer des suspensions dans des conditions plus douces (proches du pH neutre) en utilisant différents dispersants commerciaux a donc été étudiée.

- Choix d'un dispersant :

Le tableau 7 présente les caractéristiques principales des différents dispersants commerciaux utilisés dans cette étude.

Dispersant	Type	Masse moléculaire moyenne	Densité ($g.cm^{-3}$)	Pourcentage en composé actif
Dispex A40	Polyacrylate d'ammonium	4 000	1,16	40
Dolapix CE 64	Sel éthanolaminique d'acide citrique	300	1,2	65
Dolapix PC 21	Polyacrylate d'ammonium	4 500	1,1	25

Tableau 7 : caractéristiques principales des différents dispersants commerciaux utilisés

Les dispersants Dispex A40 (Ciba Speciality Chemicals, Royaume-Uni) et Dolapix PC21 (Zschimmer & Schwartz GmbH & Co.) sont des polyélectrolytes à base d'acide polyacrylique (PAA) et d'ions ammoniums NH_4^+ (contre-ions) de faible masse moléculaire. Leurs caractéristiques sont similaires et différent essentiellement dans leur pourcentage en composé actif. Les différentes études menées sur l'utilisation de ce type de dispersant montrent que la densité de charges négatives augmente avec l'augmentation du pH et que le polyélectrolyte est complètement ionisé à des valeurs de pH supérieures à 8 [JÄR90]. Quant au Dolapix CE 64 (Zschimmer and Schwarz GmbH, Allemagne), il s'agit d'une préparation à base d'acide carboxylique de masse moléculaire beaucoup plus faible. Ce dispersant a été étudié pour la stabilisation de suspensions d'alumine [TAR98b] ou de

zircon sub-micronique [BIN07]. Il a été rapporté que le Dolapix CE 64 est un sel éthanolaminique d'acide citrique [DAK01]. Il a été montré que ce dispersant commence à s'ioniser pour un pH d'environ 3,5 et que celui-ci est complètement ionisé à un pH supérieur à 8,5.

La figure 24 présente l'évolution du potentiel ζ de particules In_2O_3 en suspension aqueuse (1% en masse) en fonction du pH et montre l'influence de différents dispersants commerciaux disponibles au laboratoire sur l'évolution du potentiel ζ (taux de dispersant : 1% par rapport à la masse de poudre). Les différents dispersants utilisés entraînent un déplacement du point IEP vers des valeurs de pH plus basses (pour le Dispex A40, l'IEP diminue à 5,3). Ce déplacement montre qu'il y a bien adsorption des molécules de dispersants sur la surface des particules. A pH basique (pH > 8), l'utilisation du dispersant Dispex A40 est intéressante car on observe une augmentation de la valeur absolue du potentiel ζ des particules In_2O_3 (de 5 à 17,5 mV). L'utilisation d'autres dispersants ne permet pas d'obtenir des valeurs de potentiel ζ aussi intéressantes (au maximum $|\zeta| = 6$ mV dans le cas du Dolapix CE64 et $|\zeta| = 12$ mV pour le Dolapix PC21).

L'utilisation du dispersant Dispex A40 s'avère donc très intéressante pour la stabilisation d'une suspension de particules In_2O_3 en milieu aqueux en améliorant la répulsion électrostatique des particules en conditions faiblement basiques, conditions qui permettent ainsi d'améliorer la « durée de vie » du moule par rapport à un coulage en conditions acides. En plus d'une stabilisation électrostatique, nous pouvons espérer que la longueur de chaîne du polyélectrolyte permette également une stabilisation de la suspension par effet stérique.

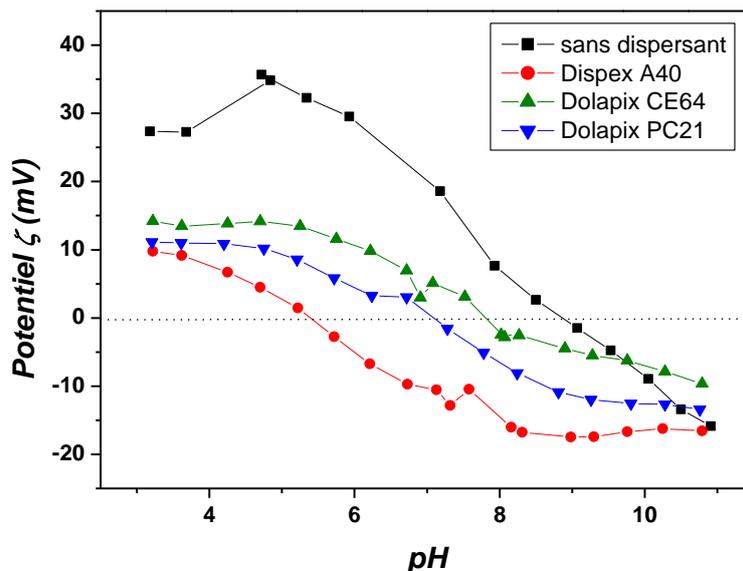


Figure 24 : influence du pH sur le potentiel ζ de suspensions In_2O_3 (1% en masse) en fonction du pH pour différents dispersants commerciaux (1 % en masse par rapport à la poudre)

- Optimisation du taux de dispersant :

Comme nous l'avons décrit précédemment, le potentiel ζ dépend également du taux de dispersant ajouté dans la suspension. Le tableau 8 présente la valeur de potentiel ζ des particules en suspension d' In_2O_3 broyées en fonction du taux de Dispex A40 (en pourcentage massique par rapport à la masse de poudre In_2O_3 , noté wt%), le pH de la suspension étant étalonné à 9. Avec l'ajout de Dispex A40, la valeur absolue du potentiel ζ augmente fortement jusqu'à un taux de 3% massique, au-delà de ce taux la valeur absolue du potentiel ζ diminue. La valeur du potentiel ζ obtenue à 3% de taux de Dispex est très encourageante car elle est supérieure à 30 mV en valeur absolue, ce qui indique que la suspension apparaît parfaitement stable électrostatiquement. Toutefois, lorsque la concentration de Dispex devient trop importante (supérieure à 3% en masse), le potentiel ζ diminue alors en valeur absolue, la suspension devient donc moins stable.

Taux de Dispex A40 (Wt%)	0	1	3	5
Potentiel ζ (mV)	7,5	-18,25	-32,60	-22,35

Tableau 8 : variation du potentiel ζ des particules In_2O_3 broyées en fonction du taux de Dispex A40

Afin de confirmer de manière qualitative ce résultat, un test de sédimentation de différentes suspensions diluées préparées à pH basique (pH = 9) et contenant différents taux de Dispex A40 (0, 1, 3 et 5% en masse par rapport à la masse de poudre) a été réalisé (figure 25). Au bout de quinze heures, il apparaît clairement que l'ensemble des particules a sédimenté dans la suspension sans dispersant (tube 0 wt%) tandis que la suspension contenant 3% en masse de Dispex A40 apparaît stable, aucune sédimentation des particules n'étant observée.

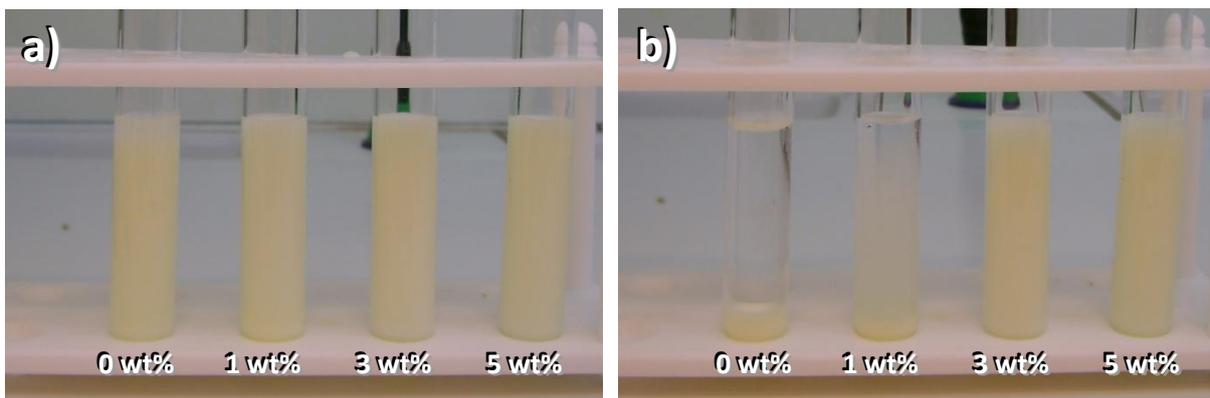


Figure 25 : sédimentation de suspensions In_2O_3 diluées préparées à pH basique en fonction du taux de Dispex A40 : a) juste après la mise en suspension des particules, b) 15 heures plus tard

- Stabilité de la suspension :

Afin d'étudier de manière plus précise la stabilité de la suspension d'oxyde In_2O_3 préparée à pH basique en présence de dispersant, la courbe de sédimentation a été établie à l'aide du dispositif Turbiscan MA 2000 et comparée à celle établie précédemment pour une suspension préparée à pH acide (page 133). Cette étude doit ainsi permettre de déterminer si la préparation de la suspension en milieu basique permet effectivement d'optimiser le procédé de mise en forme par coulage de céramiques $In_{2-x}Ge_xO_3$.

La comparaison du temps de déstabilisation des différentes suspensions a été réalisée en suivant l'évolution du pourcentage de faisceau transmis en fonction du temps (figure 26). La suspension préparée à pH basique en présence de Dispex A40 apparaît moins stable que la suspension préparée à pH acide, la durée de stabilité de la « suspension basique » étant inférieure à 15 minutes. Toutefois, au-delà de cette durée, même si le pourcentage de faisceau transmis augmente beaucoup plus rapidement par comparaison avec la « suspension acide », cette augmentation reste faible car le pourcentage de faisceau transmis reste inférieur à 1% jusqu'à 100 minutes, ce qui démontre que la suspension « basique » peut-être également considérée comme stable durant l'étape de coulage.

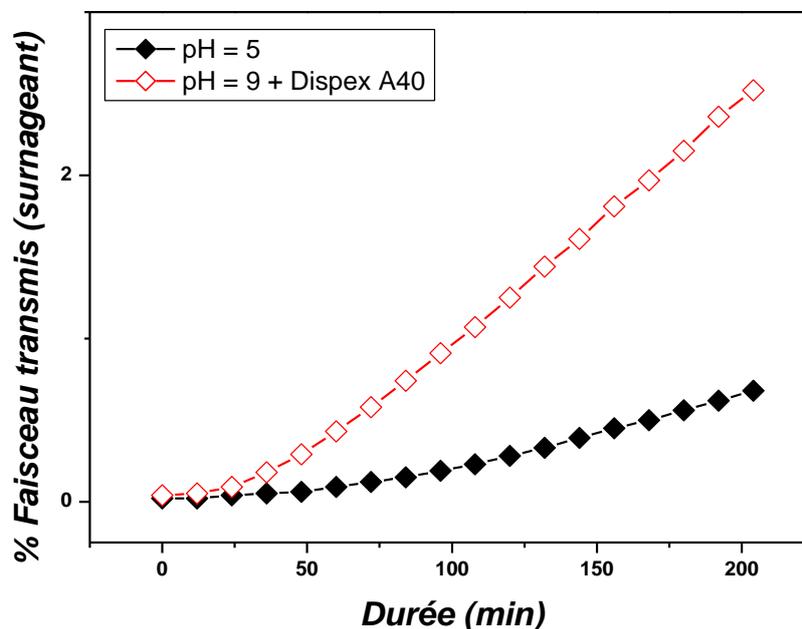


Figure 26 : comparaison du temps de déstabilisation de deux suspensions In_2O_3 préparées dans deux milieux de dispersion différents

Toutefois, lors de la préparation de suspensions concentrées (70% en masse) pour le coulage des échantillons $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$, la viscosité de la suspension augmente lors de l'étape de mélangeage

nécessaire à l'obtention des conditions d'équilibre de la suspension et un ajout de solvant doit être alors effectué pour atteindre une coulabilité satisfaisante de la suspension. Cette détérioration de la coulabilité de la suspension dans le moule influe ainsi sur l'homogénéité de la microstructure des échantillons coulés comme le montre la figure 27. La micrographie MEB de la surface de l'échantillon coulé montre en effet le dépôt de particules de forme irrégulière et la présence de fissures au sein de l'échantillon (figure 27a)). Après frittage, la présence de ces fissures et porosité entraîne une diminution importante de la densification des échantillons (figure 27b)), la densité de différents échantillons préparés dans ces conditions atteignant au maximum 76% de la densité théorique.

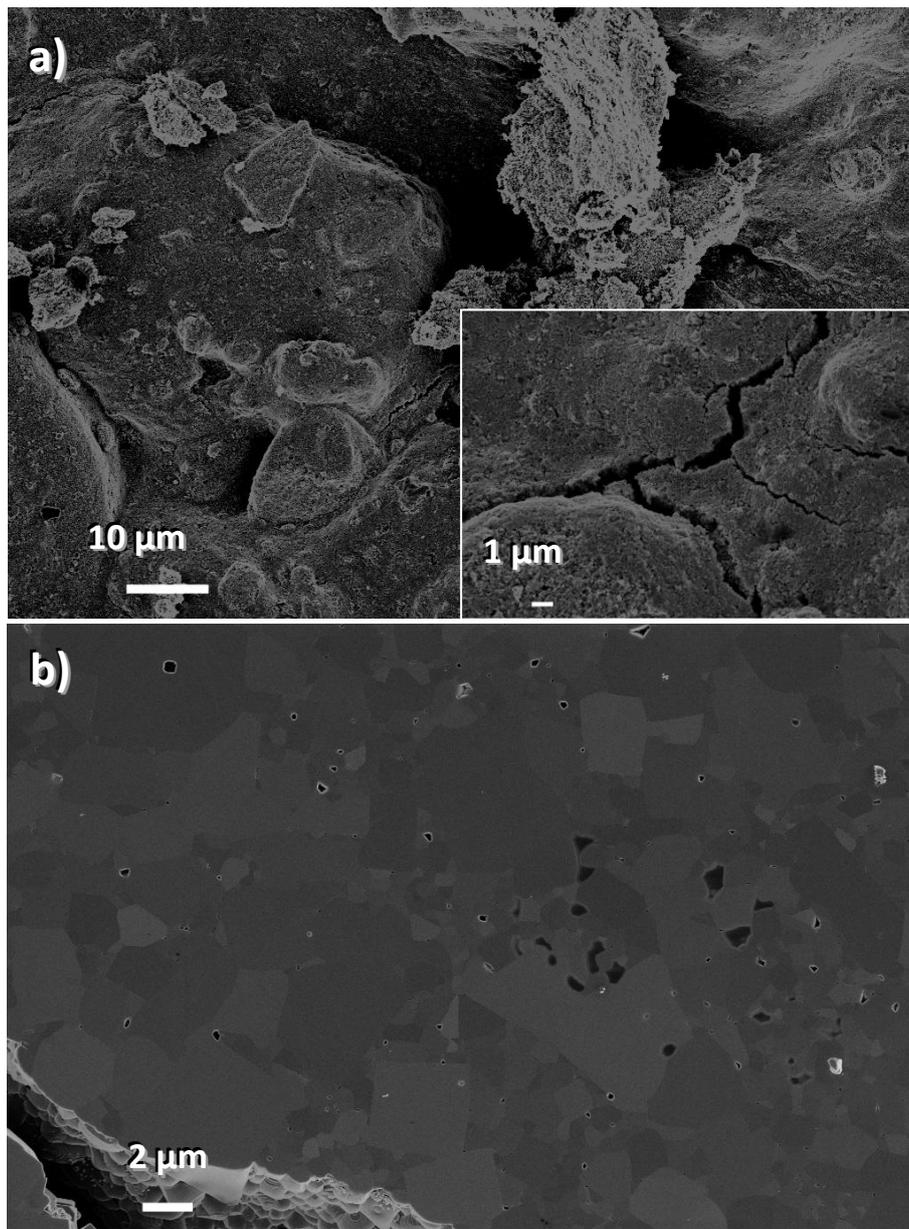


Figure 27 : microstructure d'un échantillon $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ coulé à partir d'une suspension préparée à pH basique en présence de Dispex A40 (3% en masse) avant (a) et après frittage (b)

Cette étude montre que l'optimisation du procédé de coulage pour des suspensions à base d' In_2O_3 reste difficile car l'utilisation de conditions basiques en présence d'un dispersant engendre un problème de coulabilité de la suspension et la présence de fissures dans l'échantillon coulé. Le développement du procédé de coulage en moule poreux pour la mise en forme de matériaux $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ montre néanmoins le fort potentiel de l'utilisation de cette technique pour la préparation de céramiques présentant une densification maximale à l'issue du frittage, ce qui doit permettre d'améliorer de manière significative les propriétés thermoélectriques des composés.

Par ailleurs, l'amélioration de la densification des crus ouvre la voie à l'élaboration de nanocéramiques. En effet, de nouvelles approches récemment développées pour l'élaboration de matériaux thermoélectriques présentant des performances exacerbées visent à utiliser les effets d'échelle sur les propriétés de transport au sein des matériaux de basses dimensions (une des dimensions de l'ordre du nanomètre). Pour les céramiques, l'élaboration de matériaux nanostructurés à partir de nanopoudres nécessite le développement de techniques de frittage particulières permettant de limiter le grossissement granulaire au cours du frittage. Dans cette optique, le paragraphe suivant présente le développement du frittage micro-ondes pour la préparation de composés $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ nanostructurés.

3. Frittage micro-ondes de céramiques de composition $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$:

a) Matériaux nanostructurés : effet d'échelle sur les performances thermoélectriques :

Les études sur les matériaux de basse-dimensionnalité ont été initiées dans les années 1990 en particulier par L. D. Hicks, T. C. Harman et M. S. Dresselhaus [HIC93a, HIC93b]. Cet effet de dimensionnalité sur les performances thermoélectriques des matériaux a été établi tout d'abord de manière théorique avant d'être confirmé par des faits expérimentaux.

On parle de système de basse dimension lorsque la taille d'un objet tridimensionnel (3D) est réduite de telle sorte qu'une (voire deux, voire les trois) de ses dimensions géométriques puisse être du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de de Broglie, ce qui signifie que l'une des dimensions du système est comprise entre 1 et 100 nm. Les systèmes de basses dimensions peuvent être de différents types : super réseaux (3D), couches ultraminces (2D), nanotubes et nanofils (1D), nanoparticules et plots quantiques (0D). La possibilité de jouer sur les dimensions de ces systèmes

est beaucoup plus importante que pour des matériaux massifs, ce qui ajoute un degré de liberté supplémentaire pour moduler les propriétés de transport au sein du composé.

Dans ces systèmes, les lois usuelles de transports observées dans les matériaux massifs ne peuvent plus être appliquées car l'influence des interfaces (joints de grains) devient extrêmement importante à l'échelle nanométrique : la surface, les défauts, dislocations et les phénomènes de filtrage en énergie des porteurs de charge aux interfaces peuvent devenir prépondérants dans les propriétés de transport du composé [MAR09]. A l'échelle nanométrique, le confinement quantique modifie favorablement la densité d'états des porteurs de charge au niveau de Fermi ce qui permet avec une concentration de porteurs optimale d'augmenter le coefficient S sans diminuer la conductivité électrique (figure 28), ceci permettant une amélioration du facteur de puissance PF. Si la taille du système est inférieure au libre parcours moyen des phonons (relativement important par comparaison avec les porteurs de charge dans certains matériaux) et supérieure au libre parcours moyen des électrons ou trous, alors il devient possible de réduire la conductivité thermique du système sans altérer les propriétés de transport électrique (phonon-blocking/electron-transmitting). Les nombreuses interfaces présentes dans les matériaux nanostructurés vont permettre une diffusion plus efficace des phonons que des électrons, les phonons ayant la contribution la plus élevée dans les propriétés de transport thermique.

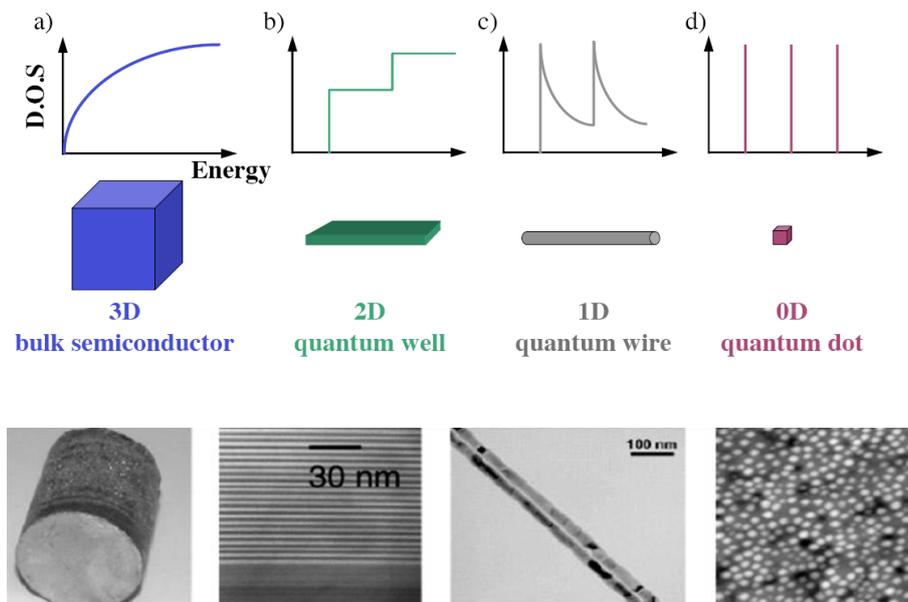


Figure 28 : Densité d'états pour un semi-conducteur 3D (a)), un puit quantique 2D (b)), un nanofil ou nanotube 1D (c)) et un plot quantique 0D (d)).

Les interfaces vont également jouer un rôle de « filtrage » par diffusion des porteurs de charge de basse énergie [DRE07]. Typiquement, aux interfaces, les porteurs de charge d'énergie supérieure à l'énergie au niveau de Fermi vont pouvoir passer au travers de l'interface et vont permettre d'améliorer la performance thermoélectrique du matériau qui dépend de l'excès d'énergie ($E-E_f$). Cet effet entraîne une diminution des propriétés de transport électrique mais qui est contrebalancée par l'amélioration du coefficient S lié au filtrage des porteurs de charges. Ce mécanisme permet ainsi d'augmenter le facteur de puissance $S^2\sigma$.

A travers ces différents mécanismes, il devient alors possible dans les structures de basse dimensionnalité de faire varier les paramètres S , σ et λ de manière quasi indépendante. La possibilité d'optimiser ces paramètres de manière indépendante va ainsi permettre d'améliorer significativement la figure de mérite ZT d'un matériau donné par rapport à son état massif.

La préparation de ces nanoobjets sous forme de couches minces permet d'obtenir des performances thermoélectriques élevées mais nécessite des techniques de préparation particulières et sophistiquées comme des techniques de dépôt sous ultravide (épitaxie par jets moléculaires, déposition en phase vapeur, par exemples), procédés qui restent très coûteux et ne permettent pas une production importante de ces systèmes. De plus, la réalisation de matériaux sous forme de couches minces de faible épaisseur n'est pas compatible avec l'établissement d'un gradient de température élevé de chaque côté du dispositif thermoélectrique. Cependant, ces dispositifs peuvent être utilisés pour des applications en microréfrigération et microgénération en microélectronique où ils sont parfaitement adaptés.

Ainsi, le développement des recherches de structures de basses dimensionnalités passe également par l'étude de matériaux massifs nanostructurés réalisés par l'assemblage de composés précurseurs nanométriques en un matériau massif ou par insertion de composés nanométriques dans une matrice hôte (nanocomposite). Il est ainsi possible de conserver les effets d'échelles sur les propriétés thermiques par les interfaces aux joints de grains, afin de diffuser les phonons. Néanmoins, l'amélioration des propriétés thermoélectriques dans les nanostructures est généralement attribuée essentiellement à la décroissance de la contribution phononique à la conductivité thermique [KAN10]. Cette approche apparaît mieux adaptée pour des applications thermoélectriques commerciales plus diverses, car la nanostructuration de matériaux massifs permet l'élaboration de matériau de taille centimétrique, facilement intégrable dans un dispositif thermoélectrique. La préparation de matériaux composés de structures nanométriques peut reposer sur des techniques de faible coût (compaction de nanopoudres) qui peuvent fournir de grandes

quantités de matériaux nécessaires à un développement important de l'utilisation de la thermoélectricité.

De nos jours l'étude des matériaux massifs nanostructurés repose sur les systèmes suivants :

- composés qui présentent des inhomogénéités formées naturellement au sein du matériau lors de sa synthèse, par des phénomènes de ségrégation de phases (par décomposition spinodale ou nucléation et croissance de phases secondaires)
- composés formés à partir de précurseurs nanométriques qui sont ensuite frittés ou pressés en matériaux massifs.

La possibilité d'augmenter de manière significative les performances thermoélectriques d'un matériau par des effets de nanostructuration a été démontrée de manière expérimentale dans différents composés utilisés actuellement dans les dispositifs thermoélectriques conventionnels (composés PbTe, Bi₂Te₃, SiGe, etc ...) [PIC10, KOU10, BÖT06, RAO06].

Ces différentes études portent notamment sur des matériaux préparés sous forme de super réseaux (PbTe/PbSe et Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ par exemples [VEN01, HAR02]). Par rapport à des composés massifs conventionnels, le grand nombre d'interfaces dans ces structures permet d'atteindre des valeurs de ZT très élevées (ZT atteignant 3 à 570 K pour le système PbTe/PbSe et ZT = 2,4 à température ambiante pour le composé Bi₂Te₃/Sb₂Te₃), principalement par la diminution de la contribution phononique de la conductivité thermique.

D'autres travaux portent sur les effets d'addition de nanoinclusions dans des matrices sur les performances thermoélectriques de matériaux massifs nanostructurés. Des résultats prometteurs ont été notamment rapportés dans un composé Bi₂Te₃ de type n préparé à partir de précurseurs de taille nanométriques et micrométriques de même formulation mélangés ensemble et mis en forme par pressage à chaud. Ce composé présente une figure de mérite ZT de ~ 1,25 à 420 K [ROW06], soit une amélioration d'un facteur ~ 1,5 par rapport à un composé Bi₂Te₃ massif préparé de manière conventionnelle. Dans ce domaine, de récentes études réalisées par microscopie électronique en transmission haute résolution sur le composé AgPb_mSbTe_{2+m} (composé LAST-m, structure dérivée de PbTe) ont montré que ce sont des effets nanostructuraux qui sont en fait à l'origine des propriétés thermoélectriques remarquables de ce composé. En effet, alors que la solution solide de AgSbTe₂ et PbTe était supposée parfaitement homogène, le matériau peut être en fait décrit comme une matrice Pb-Te dans laquelle sont dispersées des inclusions nanométriques de formulation Ag-Sb ou AgPb₃SbTe₅ suivant les auteurs. Ces inclusions sont formées naturellement lors de la synthèse mais le contrôle de la nature, de la croissance et de la dispersion de ces nanophases n'est pas aisé. De ce fait,

les performances thermoélectriques de ce composé rapportées dans la littérature sont très variables [GOD09, KAN10].

Concernant les composés oxydes, Koumoto et coll. ont récemment rapporté des résultats sur des super réseaux $SrTiO_3/SrTiO_3:Nb$ [KOU10]. Dans ces structures, l'effet de confinement permet d'atteindre une valeur de ZT de $\sim 2,4$ à température ambiante grâce à l'augmentation du coefficient S, cette augmentation ne détériore pas les propriétés de transport électronique par rapport à un matériau massif. Une étude similaire entre un super réseau $SrTiO_3/SrTi_{0,8}Nb_{0,2}O_3/SrTiO_3$ et un matériau massif de même composition (au maximum $ZT = 0,37$ à 1000 K) rapporte une amélioration d'un facteur $\sim 4,4$ du coefficient S dans la couche mince $SrTi_{0,8}Nb_{0,2}O_3$. Les propriétés de transport se révélant identiques dans les deux types de matériaux, le facteur de mérite ZT est ainsi amélioré d'un facteur 24 par rapport au monocristal $SrTi_{0,8}Nb_{0,2}O_3$ [OHT07]. Dans le cas des matériaux oxydes massifs nanostructurés, très peu d'études ont été rapportées dans la littérature. Koumoto et coll. ont étudié l'évolution des propriétés thermoélectriques du composé $CaMnO_3$ dopé Yb [KOU10]. Par rapport à un composé massif préparé par réaction à l'état solide à 1073 K, l'élaboration du même composé à partir de particules de diamètre allant de 10 à 80 nm (cycle de frittage identique au matériau préparé par réaction à l'état solide) permet d'atteindre une ZT environ 1,5 fois plus élevée, attribuée à une faible résistivité électrique et à une conductivité thermique plus faible. Koumoto et coll. ont également étudié le système nanocomposite auto assemblé $Zn(Mn, Ga)O_4$ [KOU10]. Pour un certain traitement thermique, ce système se sépare spontanément en deux phases $ZnMn_{1,7}Ga_{0,3}O_4$ et $ZnMn_{0,5}Ga_{1,5}O_4$ sous forme de nanotubes empilés. Une diminution de la conductivité thermique est engendrée par la nanostructure auto assemblée de ce composé, ce qui offre de nouvelles perspectives dans la préparation de nouveaux composés oxydes présentant des propriétés thermoélectriques prometteuses.

Lors de la préparation de céramiques nanostructurées, il devient nécessaire d'utiliser des procédés d'élaboration permettant d'éviter une perte de l'échelle nanométrique des grains précurseurs, ce qui impliquerait la disparition des propriétés spécifiques aux échelles nanométriques. En plus du problème de la température lors de la consolidation de la céramique (croissance granulaire), l'un des facteurs limitant dans l'étape du frittage classique de nano-poudres est la durée. La préparation de ces céramiques nécessite donc l'utilisation de cinétiques de frittage extrêmement rapides afin de limiter l'accroissement de la taille des grains des poudres précurseurs nanométriques lors du frittage. Dans cette optique, de nouvelles techniques de frittage rapide assistées (FAST) par des gradients de champ électriques et magnétiques comme le « Spark Plasma Sintering » (frittage SPS) et le frittage Micro-ondes ont été développées. Les techniques SPS et Micro-ondes sont relativement différentes dans leur principe. Le frittage SPS repose sur des phénomènes complexes et

non compris à ce jour. Dans cette technique, un courant électrique traverse une enceinte conductrice dans laquelle un matériau est pressé (le principe de cette méthode de frittage est présenté en annexe, page X). Dans le cas du frittage micro-ondes, le matériau est chauffé par l'interaction entre ce dernier et un faisceau d'ondes électromagnétiques.

Afin de pouvoir étudier les effets de nanostructuration sur les performances thermoélectriques des composés oxydes $In_{2-x}Ge_xO_3$, le procédé de frittage non conventionnel micro-ondes a été développé. La préparation de nanostructures particulières liées à l'utilisation d'un frittage rapide (conservation de la taille nanométrique des grains précurseurs à l'issue du frittage) doit nous permettre ainsi de mieux comprendre les phénomènes de diffusion des électrons et phonons aux joints de grains dans le matériau $In_{2-x}Ge_xO_3$ massif. Le frittage par micro-ondes a été privilégié par rapport à la technique de frittage SPS car de récentes observations ont montré que l'utilisation de ce type de frittage provoque une réduction importante de l'oxyde In_2O_3 pour des températures de frittage supérieures à $1000^\circ C$. En dessous de cette température, pour des pressions inférieures à 50 MPa, le frittage n'est pas activé rendant l'utilisation du procédé de frittage SPS difficile dans le cas du frittage de céramiques à base d'oxyde In_2O_3 .

b) Frittage micro-ondes : généralités :

Les différentes études réalisées sur l'utilisation de l'énergie micro-ondes pour la préparation de matériaux céramiques ont permis de montrer que cette technique permet en plus d'une cinétique de frittage rapide, une augmentation de la densification par décroissance de l'énergie d'activation du frittage (consolidation du matériau à des températures plus basses qu'un processus de frittage classique) et une amélioration de la microstructure des matériaux [KAT92, THO99]. Les temps d'élaboration des matériaux sont donc généralement très courts, de l'ordre de quelques minutes. L'utilisation du chauffage micro-ondes présente également l'avantage de permettre de diminuer la consommation d'énergie nécessaire à un traitement thermique et donc de réaliser une certaine économie sur les coûts d'élaboration des matériaux par rapport à un traitement thermique conventionnel. D'autres aspects de cette technique de chauffage peuvent néanmoins être contraignants comme les phénomènes d'emballement thermique, de coupure de chauffe ou encore la non uniformité du chauffage par formation de points chauds au sein du matériau à traiter.

La particularité de cette technique repose sur la génération de chaleur au cœur du matériau qui se propage ensuite rapidement à sa surface par conduction thermique, le chauffage micro-ondes est donc volumique contrairement aux autres techniques de chauffage (figure 29). Dans le cas d'un

chauffage micro-ondes, la profondeur de pénétration du champ est de l'ordre de quelques centimètres.

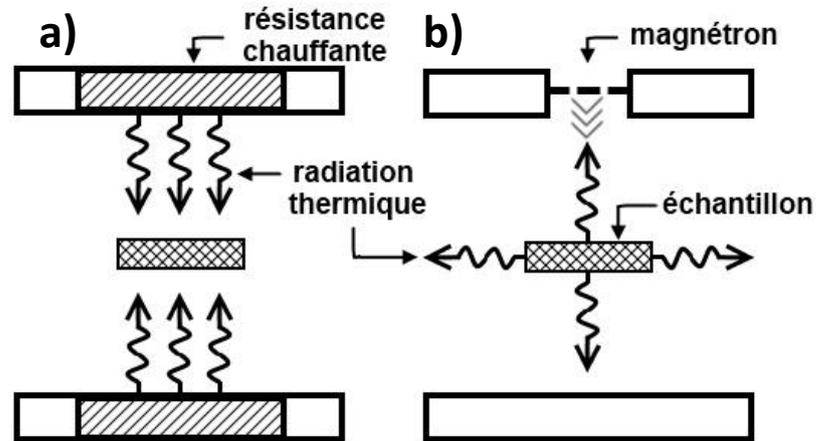


Figure 29 : représentation schématique d'un frittage conventionnel (a) et micro-ondes (b)

[RAO95]

La compréhension des phénomènes de chauffage par micro-ondes est bien souvent propre à un type de composé donné, ce qui fait que l'utilisation de cette technique ne peut être directement transposée à un autre matériau sans un développement important. La description des phénomènes d'interactions matière/rayonnement micro-ondes à l'origine du chauffage ainsi que la présentation de l'appareillage utilisé lors de cette étude sont précisées en annexe de ce manuscrit (cf annexes, page XII).

c) Frittage de céramiques de composition $In_{2-x}Ge_xO_3$ par chauffage micro-ondes :

A notre connaissance, le frittage de céramiques à base d'oxyde d'indium par rayonnement micro-ondes n'a jamais été étudié et il a donc été nécessaire, dans un premier temps, de déterminer si l'oxyde In_2O_3 pouvait absorber le rayonnement micro-ondes dans une configuration directe sans suscepteur (cf annexes page XII). Une fois les différents paramètres de frittage établis, cette technique a été utilisée pour le frittage de céramiques $In_{2-x}Ge_xO_3$ préparées dans un premier temps à partir de précurseurs synthétisés par le procédé citrate. Ce procédé de frittage a ensuite été expérimenté pour des matériaux de même composition mais préparés à partir de précurseurs commerciaux mis en forme par coulage en moule poreux.

I. Frittage micro-ondes de céramiques $In_{2-x}Ge_xO_3$ synthétisées par procédé citrate :

- Faisabilité du frittage micro-ondes pour des céramiques à base d'oxyde In_2O_3 :

L'expérimentation du chauffage par micro-ondes pour le frittage des composés $In_{2-x}Ge_xO_3$ nécessite de déterminer dans un premier temps si le matériau peut coupler en configuration directe avec le rayonnement micro-ondes. Afin d'étudier la faisabilité du frittage, différents échantillons de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ préparés par le procédé citrate ont été exposés au rayonnement micro-ondes. La formulation $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ a été choisie car elle présente un bon comportement en frittage (cf Chapitre II). L'homogénéité du frittage micro-ondes dépendant de la taille des échantillons à traiter, nous avons dans un premier temps préparé des échantillons de faibles dimensions (diamètre 6 mm) afin d'assurer un chauffage optimal et un frittage plus homogène de la pièce (diffusion de la chaleur du cœur de l'échantillon à sa périphérie). Comme cela a été expliqué précédemment, la mise en forme des échantillons d'oxyde $In_{2-x}Ge_xO_3$ préparé par le procédé citrate par pressage uniaxial nécessite l'utilisation d'un liant organique pour conserver la mise en forme des matériaux après démoulage. Les cinétiques de montée en température étant très élevées en chauffage micro-ondes, la décomposition thermique très rapide du liant peut engendrer une fissuration importante de la pièce à traiter, amenant à sa destruction. Afin d'éviter ce problème, le liant a été éliminé des différents échantillons après mise en forme (déliantage) par un traitement thermique dans un four conventionnel durant 5 heures à 400°C.

L'exposition au rayonnement micro-ondes des différents échantillons (600 à 700 W pour des durées de l'ordre de 5 à 10 minutes) semble montrer que les composés à base d'oxyde In_2O_3 peuvent coupler avec le rayonnement micro-ondes. En effet, comme le montre la figure 30, lorsque l'échantillon est exposé aux micro-ondes, celui-ci dégage un rayonnement lumineux. Visuellement, l'expérience montre que le plus proche côté de l'échantillon exposé aux micro-ondes est rapidement porté à haute température, puis l'élévation de température se propage ensuite rapidement à l'ensemble de l'échantillon en quelques secondes. A l'issue du traitement thermique, les différents échantillons présentent un retrait plus ou moins important (de l'ordre de 3 à 7 % suivant la durée et la puissance du cycle de frittage). Sous l'effet du rayonnement micro-ondes, il y a donc eu un début de frittage ce qui démontre la possibilité d'utiliser cette technique pour le frittage de céramiques de composition $In_{2-x}Ge_xO_3$. Cependant, les différents échantillons frittés présentent une porosité très élevée (la densité est proche de 70% de la densité théorique du composé).

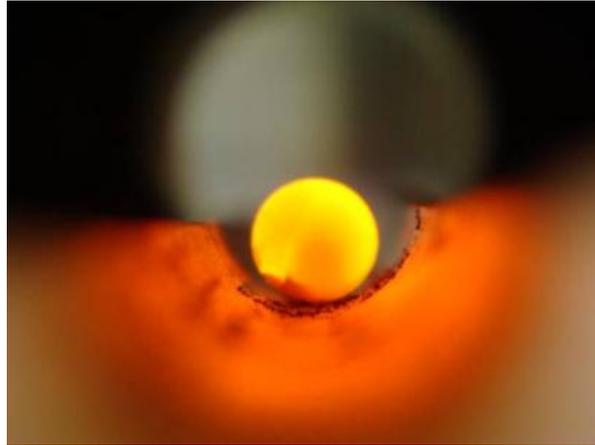


Figure 30 : photographie d'une pastille $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ exposée au rayonnement micro-ondes

La figure 31 montre la microstructure d'un échantillon à cru (a) et à l'issue du frittage micro-ondes (b). Ces micrographies mettent en évidence la forte porosité et la faible croissance en taille des grains au cours du frittage, la taille de grains moyenne passant de l'ordre d'une vingtaine de nanomètre (figure 31a) pour la poudre précurseur préparée par procédé citrate, à une taille moyenne inférieure à 200 nm (figure 31b)) à l'issue du chauffage micro-ondes.

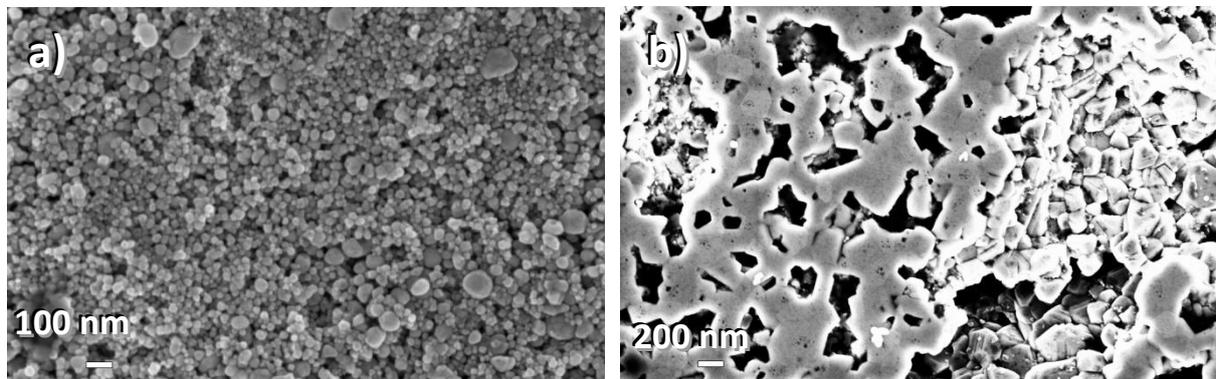


Figure 31 : évolution de la microstructure d'un échantillon $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ avant (a) et à l'issue d'un frittage micro-ondes (10 minutes à 700 W) (b)

Ces résultats préliminaires mettent en évidence l'intérêt du frittage micro-ondes pour la préparation de composés oxydes nanostructurés. La faible taille des échantillons fait que ceux-ci sont difficiles à placer « idéalement » dans le champ électromagnétique pour en absorber la majeure partie. Ce problème peut être probablement résolu en confinant l'échantillon à traiter par un écran thermique. Il doit être ainsi possible d'améliorer fortement la cinétique du frittage (annexes, page XII).

Afin de mesurer les propriétés thermoélectriques des composés $In_{2-x}Ge_xO_3$ nanostructurés, il convient d'élaborer des échantillons de plus grandes dimensions, présentant une densification plus importante. Cependant, l'homogénéité du frittage micro-ondes dépendant de la géométrie et des dimensions de la pièce à traiter, une nouvelle série de tests sur des pièces de plus grand diamètre a été réalisée.

- Frittage d'échantillons de plus grande taille : utilisation d'un suscepteur :

Le frittage micro-ondes de disques de diamètre 16 mm a donc été étudié, les échantillons étant frittés dans des conditions identiques à celles indiquées précédemment. La figure 32 présente une photographie d'échantillons de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ préparés par le procédé citrate avant et après frittage micro-ondes (600 W durant 10 minutes).



Figure 32 : photographie de pastilles de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ ($\varnothing = 16$ mm) à cru et à l'issue du frittage micro-ondes en configuration directe

Après frittage, les pièces obtenues présentent une morphologie très inhomogène mettant en évidence un problème d'uniformité du traitement thermique sur l'ensemble de la pièce. Ceci peut être attribué aux problèmes de « points chauds » qui peuvent survenir lors d'un emballement thermique. En présence d'un champ micro-ondes, la stabilité du chauffage en régime permanent va dépendre de la vitesse d'absorption des micro-ondes par le matériau et de sa capacité à dissiper l'énergie sous forme de chaleur. Lorsque cette condition disparaît, il arrive que le facteur de perte augmente de manière brutale au dessus d'une température critique et provoque une augmentation brutale et localisée de la température au sein de l'échantillon traité. Comme nous l'avons décrit précédemment, il est possible d'obtenir un chauffage plus homogène de la pièce en disposant un écran thermique autour de celle-ci. Il faut noter néanmoins que, dans notre cas, la différence entre « écran thermique » et « suscepteur » reste difficile à déterminer car l'écran thermique peut absorber une partie du rayonnement micro-ondes et le restituer à la pièce par rayonnement

infrarouge (suscepteur). De plus, les composés à base d'oxyde In_2O_3 absorbant également le rayonnement micro-ondes, la différence entre chauffage « indirect » et « hybride » est également difficile à déterminer. Cette problématique reste dans beaucoup de cas sans réponse, d'autant plus que la température influe directement sur le couplage matière/micro-ondes. Dans la suite du chapitre, nous préférons donc utiliser le terme « suscepteur » pour désigner l'écran thermique.

Afin d'obtenir un confinement thermique optimal de la pièce, le suscepteur utilisé ne doit pas présenter une taille trop importante afin de recevoir et distribuer l'énergie de manière la plus homogène possible, ce qui du même coup implique la préparation d'échantillons de taille moins importante (dans ce cas $\varnothing = 13$ mm). Des suscepteurs de différentes compositions ont été testés (In_2O_3 , $LaCrO_3$, ZnO). Il convient généralement d'utiliser un suscepteur de même composition chimique que l'échantillon à traiter afin d'éviter une possible pollution de l'échantillon par le suscepteur. Dans cette optique, un suscepteur en oxyde d'indium In_2O_3 a été préparé et testé. Cependant, celui-ci ne semble pas être adapté au frittage micro-ondes car, probablement du fait des cinétiques élevées de montée en température, sa taille importante provoque une absorption du rayonnement non homogène et conduit à des fissurations entraînant sa casse. En utilisant un suscepteur de composition $LaCrO_3$, le même problème a été observé ce qui a conduit à tester un suscepteur à base d'oxyde ZnO (Figure 33b)). Après divers essais, ce type de suscepteur s'est avéré parfaitement adapté pour permettre un chauffage homogène de la pièce à traiter et améliorer ainsi grandement l'homogénéité du chauffage puisqu'à l'issue du traitement thermique la surface de l'échantillon traité apparaît parfaitement uniforme. Le confinement de l'échantillon permet également d'améliorer la densification puisque l'échantillon présente une densité géométrique proche de 78% de la densité théorique.

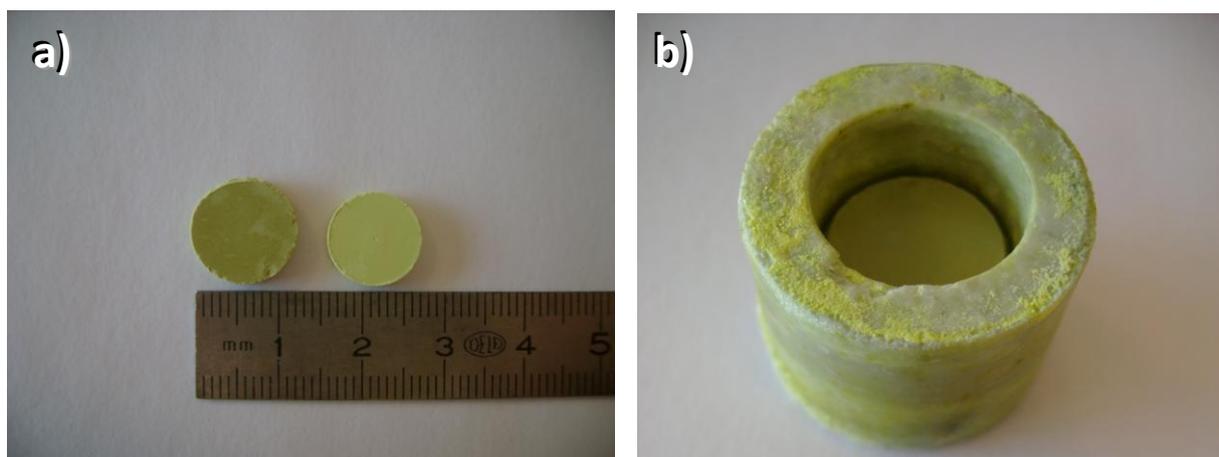


Figure 33 : photographie de pastilles $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ après frittage micro-ondes (a) avec utilisation d'un suscepteur de composition ZnO (b)

La figure 34 présente des microstructures types des échantillons de composition $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ obtenues à l'issue d'un frittage conventionnel (figure 34a)) ou par micro-ondes (figure 34b)). Par rapport à un échantillon fritté de manière conventionnelle, la microstructure de l'échantillon fritté par micro-ondes n'apparaît pas parfaitement homogène, des zones apparaissant localement plus denses que d'autres, ce qui est probablement liée à la présence des agglomérats dans la poudre préparée par le procédé citrate. Dans ces agglomérats, la cinétique de frittage est fortement améliorée par la mise en contact des particules nanométriques.

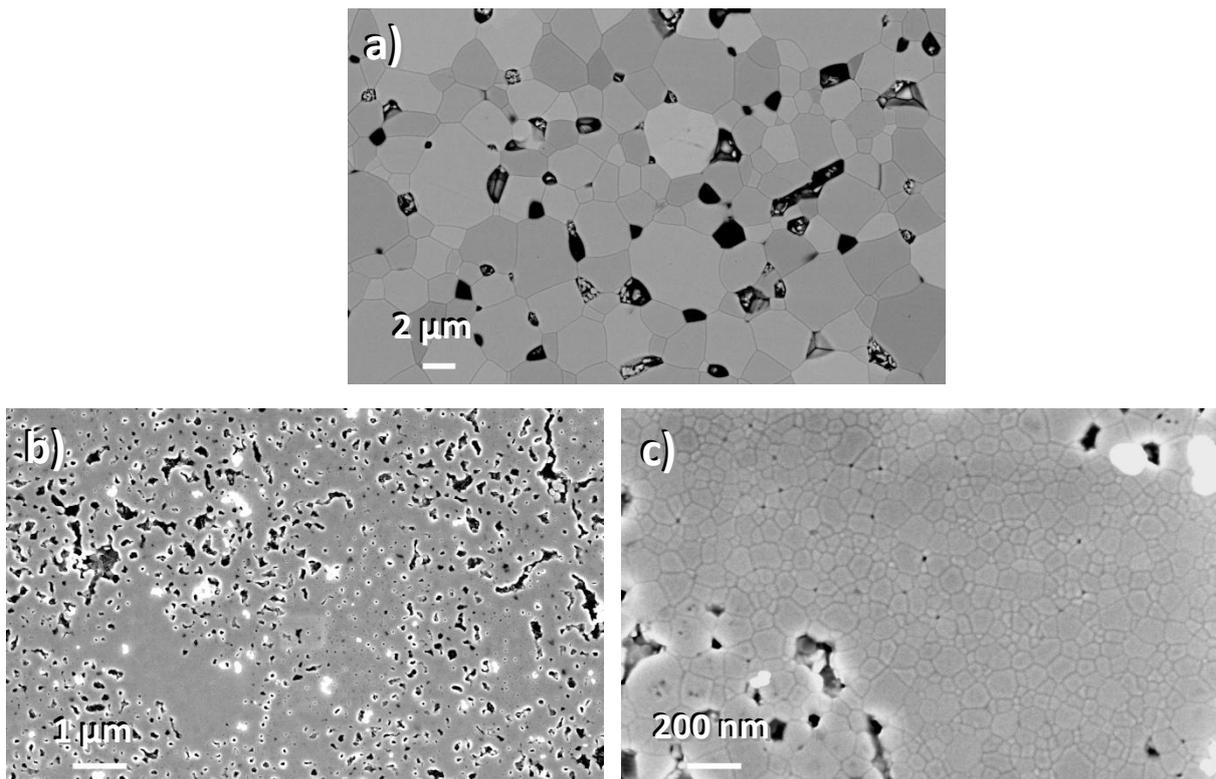


Figure 34 : comparaison de la microstructure de céramiques $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ frittées de manière conventionnelle (a) (1300°C/48 heures) et par frittage micro-ondes (b et c) (10 minutes/600 W). La présence de grains de couleur blanche correspond à des particules de silice utilisées lors du polissage de l'échantillon

A l'issue du frittage, la densité finale des échantillons étant faible, car inférieure à 80% de la densité théorique, il convient d'essayer de résoudre ce problème soit en augmentant la puissance du rayonnement micro-ondes soit en allongeant la durée du traitement thermique. Pour des puissances supérieures à 600 W, une détérioration du suscepteur est constatée par création de points chauds. Ces points chauds provoquent une fusion locale du suscepteur et les contraintes thermiques font apparaître des fissures. Il apparaît donc essentiel de limiter la puissance incidente à 600 W lors des cycles de frittage. L'augmentation du temps de pallier à des durées supérieures à 30 minutes a été

également expérimentée mais aucune amélioration de la densification des échantillons n'a été constatée.

L'utilisation d'un suscepteur en ZnO ne permettant pas d'atteindre une densification satisfaisante des échantillons, une nouvelle configuration récemment mise au point au laboratoire (Thèse d'Etienne Savary [SAV11]) a été expérimentée. Dans celle-ci, l'échantillon est disposé dans un creuset comprenant deux éléments : un suscepteur de composition SiC disposé dans un creuset en BN qui va isoler thermiquement le système afin de limiter les pertes de chaleur (figure 35). L'utilisation de cette nouvelle configuration permet d'atteindre une température autour de l'échantillon plus élevée à une puissance micro-ondes incidente moindre, le frittage des échantillons est ainsi amélioré. L'utilisation d'un pyromètre optique a permis d'obtenir une estimation de la température à l'intérieur du suscepteur : celle-ci est proche de 1300°C pour une puissance incidente de 500W. Malgré l'amélioration des paramètres de frittage à une puissance de 500 W par l'utilisation de cette nouvelle configuration, les densités obtenues après frittage ont été améliorées mais restent faibles, au maximum il est possible d'atteindre 83 % de la densité théorique.

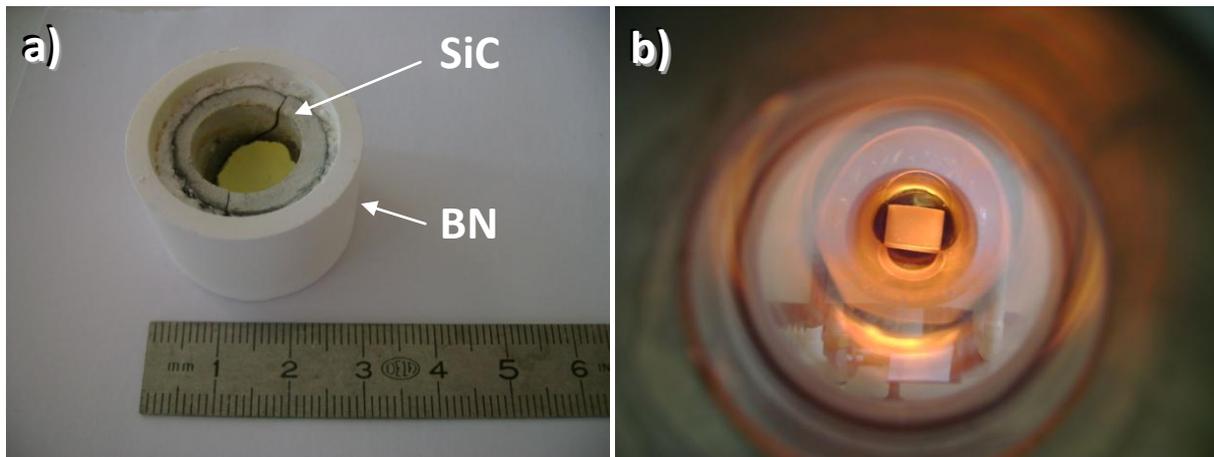


Figure 35 : configuration SiC/BN utilisée pour améliorer le frittage des échantillons $In_{2-x}Ge_xO_3$ par micro-ondes (a), photo du système au cours du frittage (b)

Ces premiers résultats expérimentaux démontrent l'intérêt du frittage micro-ondes pour l'élaboration de nanostructures particulières. Néanmoins, un problème de densification subsiste. Le développement du procédé de mise en forme par coulage en moule poreux ayant permis l'élaboration de céramiques présentant des densités très élevées à l'issue d'un frittage

conventionnel, l'utilisation de ce procédé de mise en forme a été expérimentée afin de préparer des matériaux nanostructurés présentant une densité accrue.

II. Frittage micro-ondes de céramiques $In_{2-x}Ge_xO_3$ mises en forme par slip-casting :

Suite aux différents résultats obtenus lors du développement du procédé de mise en forme par coulage en moule poreux, les différents échantillons étudiés dans ce paragraphe ont été coulés à partir de suspensions préparées dans les conditions établies dans la première partie de ce chapitre (à partir d'une poudre broyée, milieu de dispersion à pH = 5, pas d'utilisation de dispersant). Avant frittage, les différentes pièces ont été séchées à 200°C durant deux heures dans un four conventionnel car la mise en forme des pièces étant réalisée à partir de suspensions aqueuses, il est important de sécher complètement ces pièces, la présence d'eau pouvant entraîner la destruction de la pièce à fritter par l'évaporation brutale de l'eau lors du chauffage par micro-ondes.

Pour le frittage de ces céramiques, du fait des bonnes conditions de chauffage obtenues par l'utilisation de la configuration SiC / BN, les échantillons ont pu être frittés de manière satisfaisante par un cycle court : 1 minute à 500 W (avec une rampe de montée de 50 W par minute jusqu'à 300W (1000°C) puis 50 W toutes les 30 secondes jusqu'à 500 W), soit moins de 15 minutes en prenant en compte la rampe de descente en température (100W par minute). A l'issue du frittage, les échantillons présentent une densité relativement élevée (88% de la densité théorique). Malgré l'utilisation de paliers de plus longue durée à 500 W (de 5 à 10 minutes), il n'a pas été possible d'atteindre des densités plus importantes à l'issue du frittage.

La figure 36 présente les micrographies MEB de la surface d'un échantillon fritté durant une minute à 500 W en utilisant la configuration SiC/BN. Par comparaison avec les microstructures obtenues précédemment (utilisation d'un suscepteur en ZnO, 10 minutes à 600 W), il apparaît immédiatement que la taille de grains des céramiques frittées dans les nouvelles conditions est plus importante (entre 500 nm et 1 μ m), alors que les poudres utilisées (citrates et commerciale) présentent une taille de particules équivalente (cf chapitre II et début de ce chapitre). L'utilisation des nouvelles conditions de frittage entraîne donc une croissance granulaire. Ceci illustre bien la difficulté de préparer des céramiques denses et présentant des tailles de grains nanométriques.

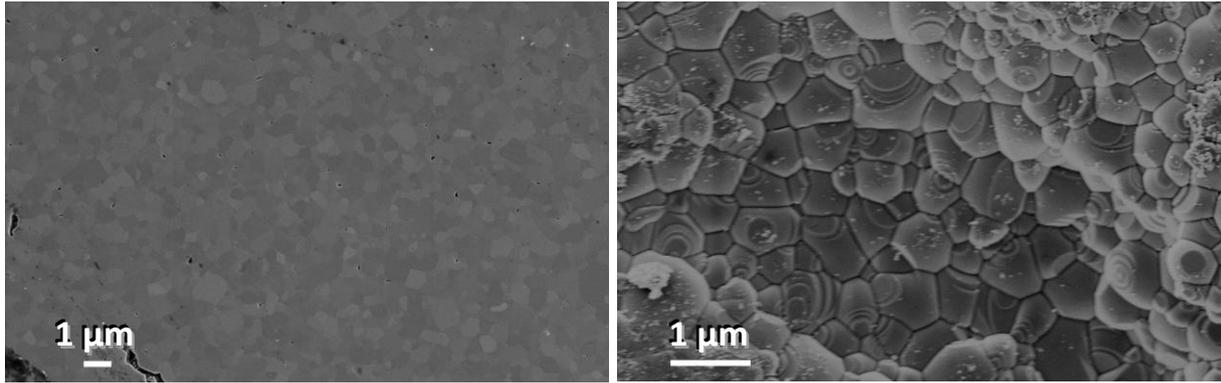


Figure 36 : micrographies MEB de la surface d'un échantillon fritté durant 1 minute à 500 W en utilisant un suscepteur SiC/BN

La densité des échantillons frittés étant proche de 90% à l'issue du frittage par micro-ondes (88% de la densité théorique), il est possible d'établir une première tendance concernant l'effet de la réduction de la taille de grains sur les propriétés thermoélectriques des composés $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$, par comparaison avec celles d'un échantillon mise en forme également par coulage en moule poreux mais fritté de manière conventionnelle (densité de 98%), la microstructure de cet échantillon présentant donc une taille de grains plus importante.

La figure 37 montre l'évolution de la résistivité électrique ρ et du coefficient Seebeck S des céramiques $\text{In}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_3$ avec la diminution de la taille de grains. Les deux paramètres ρ et S évoluent de manière similaire dans une gamme de température allant de 300 à 1000 K. Couplée à une augmentation de la porosité, la diminution de la taille de grains entraîne logiquement une augmentation d'un facteur deux de la résistivité électrique ($\rho = 1,3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 1000 K) par rapport à un matériau fritté de manière conventionnelle ($\rho = 0,7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 1000 K). Concernant l'évolution du coefficient Seebeck, l'utilisation du frittage micro-ondes semble engendrer une légère augmentation en valeur absolue de ce paramètre ($|S|$ augmente de 70,7 à 76,7 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1000 K). La microstructure n'ayant pas d'influence sur le coefficient S , cette augmentation est probablement liée à une diffusion différente des dopants dans la structure des deux échantillons du fait de l'utilisation de deux techniques de frittage différentes. Malgré une diffusion plus rapide des éléments en frittage micro-ondes (observée dans plusieurs études rapportées dans la littérature [NIG96, BRO03], mais dont les mécanismes à l'origine sont contestés), la durée du cycle de frittage utilisé en micro-onde nettement moins longue pourrait être à l'origine de ces différences dans les valeurs de coefficient S mesurées pour les deux échantillons, malgré une composition chimique identique.

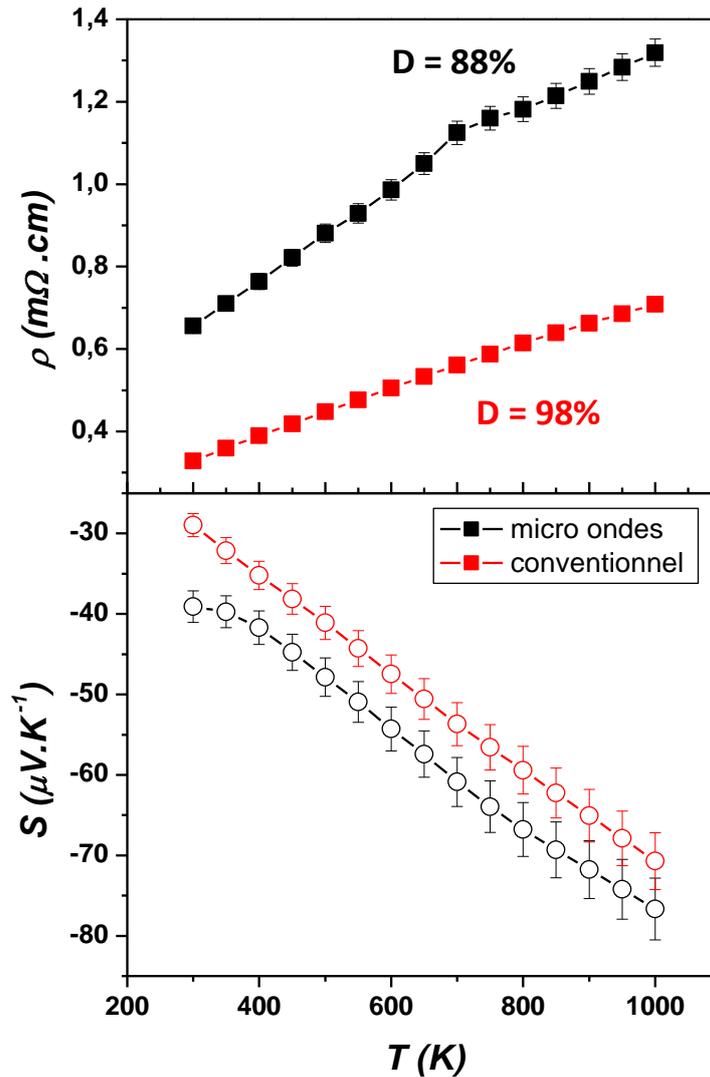


Figure 37 : dépendance en température de la résistivité électrique ρ et du coefficient Seebeck S de céramiques $In_{1.99}Ge_{0.01}O_3$ frittées de manière conventionnelle ou par micro-ondes

La figure 38 montre que le comportement de la conductivité thermique λ est identique pour les deux échantillons mais les valeurs mesurées sont significativement plus faibles dans le cas d'un matériau fritté par micro-ondes (à 300 K, $\lambda = 8,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ contre $\lambda = 13,9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour un échantillon fritté classiquement). A haute température cependant, ce caractère est moins marqué (environ $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ de différence à 1000 K). Le calcul des contributions électronique λ_e et phononique λ_L à la conductivité thermique, ainsi que leur évolution en fonction de la température, montre que la diminution de la conductivité thermique mesurée pour les échantillons frittés par micro-ondes provient essentiellement de la diminution importante de la contribution λ_e (augmentation de la résistivité électrique), les valeurs de λ_L étant très similaires dans la gamme de

température. Ce sont donc bien la diminution de la taille des grains et la porosité plus importante du composé fritté par micro-ondes qui sont à l'origine de la diminution de la conductivité thermique.

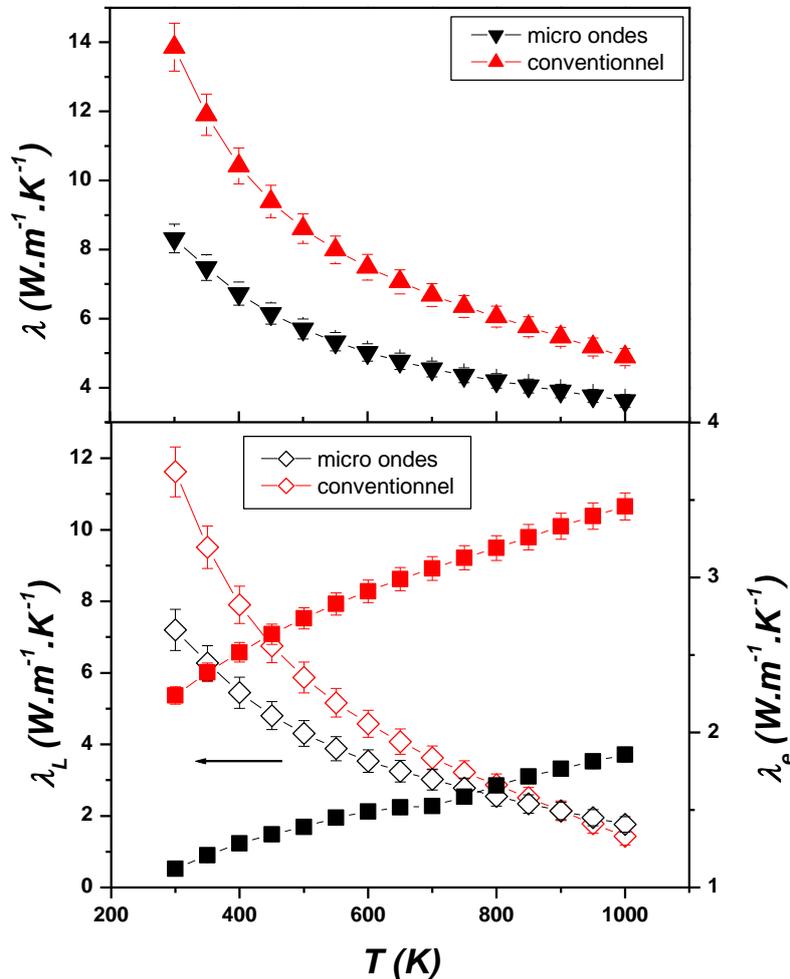


Figure 38 : évolution de la conductivité thermique λ et de ses contributions électronique λ_e et phononique λ_L en fonction de la température dans les échantillons frittés de manière conventionnelle ou par micro-ondes

Finalement, la dépendance en température de la figure de mérite ZT des deux échantillons est présentée figure 39. Les valeurs calculées sont extrêmement semblables pour les deux échantillons, ce qui indique que l'augmentation de la résistivité électrique dans l'échantillon fritté par micro-ondes est compensée par la diminution de la conductivité thermique. Toutefois, la question des effets de nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques des composés oxydes reste posée. En effet, les deux échantillons présentent des différences structurales (taux de porteurs) et

microstructurales (porosité, taille de grains) trop significatives pour comparer et tirer des conclusions précises. L'expérimentation du procédé de chauffage par micro-ondes pour le frittage de céramiques de compositions $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ a néanmoins permis de montrer le potentiel de cette technique pour la préparation de microstructures fines dans des durées d'élaboration très courtes (moins d'un quart d'heure). Le développement de ce procédé pour obtenir une meilleure densification des échantillons tout en limitant de manière plus importante la croissance granulaire durant le frittage devrait permettre de déterminer si la nanostructuration des composés oxydes peut être efficace pour diminuer la conductivité thermique tout en conservant de bonnes propriétés de conduction électronique.

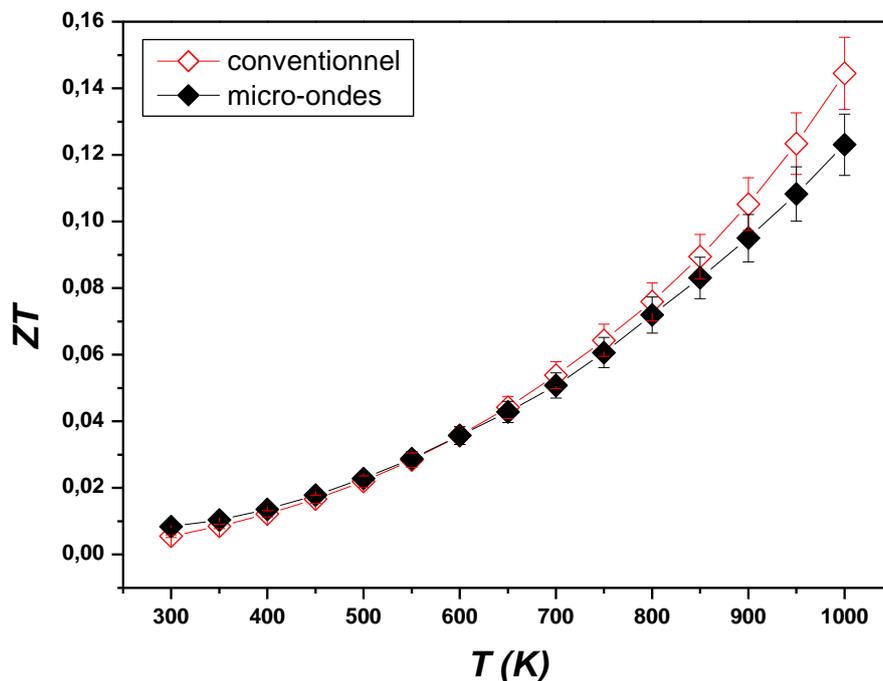


Figure 39 : évolution de la figure de mérite ZT des échantillons mis en forme par coulage en moule poreux et frittés de manière conventionnelle ou par micro-ondes

4. Conclusion :

Les développements des procédés de mise en forme par coulage en moule poreux et de frittage par micro-ondes ont permis d'obtenir des résultats encourageants dans la perspective d'élaborer des céramiques de composition $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ présentant des performances thermoélectriques accrues.

L'étude du procédé de coulage en moule poreux a nécessité la préparation préalable de suspensions aqueuses stables, afin d'optimiser la compaction des particules et obtenir des microstructures homogènes à cru. Des suspensions stables d'oxyde de formulation $\text{In}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_3$ ont été préparées à partir d'une poudre broyée mise en suspension dans un milieu dispersant acide (pH = 5) ou basique en présence d'un dispersant (pH \geq 9, Dispex A40). Le coulage de suspensions préparées en conditions acides permet d'améliorer fortement la densification des céramiques de composition $\text{In}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_3$, la densité des échantillons frittés durant 2 heures à 1400°C atteignant 98% de la densité théorique. Concernant l'utilisation de suspensions préparées en conditions basiques, un problème de coulabilité des suspensions concentrées limite l'homogénéité des matériaux crus par l'apparition de fissures et diminue fortement la densification des échantillons. Des analyses effectuées sur la pureté de l'ensemble des matériaux coulés montrent toutefois un problème important de pollution de la poudre par d'autres éléments, lors de l'étape de broyage. La présence de ces impuretés entraîne une augmentation du taux de porteurs, entraînant ainsi une détérioration des propriétés thermoélectriques par rapport à des échantillons synthétisés classiquement. L'utilisation du procédé de coulage en moule poreux est néanmoins prometteuse en permettant d'élaborer des céramiques $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ frittées parfaitement densifiées. Une optimisation du procédé reste à effectuer concernant l'étape de broyage afin de limiter (ou d'éviter) le problème de pollution de la poudre, ce problème pouvant être également résolu en utilisant des poudres moins agglomérées afin d'éviter un broyage.

L'utilisation du procédé de frittage par micro-ondes pour l'élaboration de céramiques $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ nanostructurées est prometteuse. Les durées de frittage sont très courtes (quelques minutes) comparées à une méthode de frittage conventionnelle (plusieurs heures) et les céramiques frittées par micro-ondes présentent des microstructures fines dues à la limitation de la croissance granulaire. Toutefois, la problématique des effets d'échelles sur les propriétés électriques et thermiques des composés à base d'indium reste posée car les céramiques frittées par micro-ondes possèdent une porosité relativement importante (supérieure à 10% de la densité théorique), cette porosité jouant un rôle non négligeable dans l'évolution des propriétés thermoélectriques. Le développement de cette technique de frittage pour obtenir des densités accrues tout en conservant une taille de grains faible à l'issue du frittage (proche de 50 nm) devrait permettre de mieux comprendre les propriétés de transport dans les composés oxydes nanostructurés, notamment le découplage entre les conductivités thermique et électrique.

Références bibliographiques :

[ALB98] M. P. Albano, L. B. Garrido, *Processing of Concentrated Aqueous Silicon Nitride Slips by Slip Casting*, Journal of the American Ceramic Society, 81 [4] (1998) 837

[BIN07] J. Binner, K. Annapoorani, A. Paul, I. Santacruz, B. Vaidhyanathan, *Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 302 (2007) 553

[BOS01] P. Bosch, *Matériaux et processus céramiques*, Collection: Traité MIM-Mécanique et ingénierie des matériaux, Hermès Science (2001)

[BOS05] F. Boschini, A. Rulmont, R. Cloots, R. Moreno, *Colloidal stability of aqueous suspensions of barium zirconate*, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 3195

[BRO03] K.H. Brosnan, G.L. Messing, D.K. Agrawal, *Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz*, Journal of the American Ceramic Society, 86 [8] (2003) 1307 (2003)

[BUR07] O. Burgos-Montes, M. I. Nieto, R. Moreno, *Mullite compacts obtained by colloidal filtration of alumina powders dispersed in colloidal silica suspensions*, Ceramics International, 33 (2007) 327

[CAB03] B. Cabane, *Formulation des dispersions*, Techniques de l'Ingénieur, 10 décembre 2003

[DAK01] S.P. Rao, S.S. Tripathy, A.M. Raichur, *Short-range repulsive potential developed by the addition of Mg(II) ions to aqueous alumina slurries*, Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001) 2361

[DRE07] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna, *New directions for low-dimensional thermoelectric materials*, Advanced Material, 19 (2007) 1043

[EUD94] M. Eudier, *Fabrication de produits frittés*, Techniques de l'Ingénieur, 10 avril 1994

[GOD09] C. Godart, *Matériaux à effets thermoélectriques*, Techniques de l'ingénieur, 10 juin 2009

[GRE97] R. Greenwood, E. Roncari, C. Galassi, *Preparation of concentrated aqueous alumina suspensions for Tape Casting*, Journal of the European Ceramic Society, 17 (1997) 1393

[GREE00] R. Greenwood, K. Kendall, *Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8 mol% yttria stabilised zirconia powders*, Journal of the European Ceramic Society, 20 [1] (2000) 77

[GUI09] E. Guilmeau D. Bérardan, Ch. Simon, A. Maignan, B. Raveau, D. Ovono Ovono, F. Delorme, *Tuning the transport and thermoelectric properties of In_2O_3 bulk ceramics through doping at In-site*, Journal of Applied Physics, 106 (2009) 053715

[GUT01] Carlos A. Gutiérrez, Rodrigo Moreno, *Influence of slip preparation and casting conditions on aqueous tape casting of Al_2O_3* , Materials Research Bulletin 36 (2001) 2059

[HAR02] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. Laforge, *Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices*, Science, 297 [5590] (2002) 2229

[HAU05] J.M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, *Traité des Matériaux : Tome 16, Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2005

[HIC93a] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*, Physical Review B, 47 (1993) 12727

[HIC93b] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor*, Physical Review B, 47 (1993) 16631

[HOT95] D. Hotza, P. Greil, *Review: aqueous tape casting of ceramic powders*, Materials Science and engineering A, 202 (1995) 206

[HOT07] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Yuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto, *Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in $SrTiO_3$* , Nature Materials, 6 [2] (2007)129

- [JAN08] R. Janssen, S. Scheppokat, N. Claussen, *Tailor-made ceramic-based components—Advantages by reactive processing and advanced shaping techniques*, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 1369
- [JÄR90] L. Jarnstrom, P. Stenius, *Adsorption of Polyacrylate and Carboxy Methyl Cellulose on Kaolinite - Salt Effects and Competitive Adsorption*, Colloids and Surfaces, 50 (1990) 47
- [KAN10] M. G. Kanatzidis, *Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm?*, Chemistry of Materials Review, 22 (2010) 648
- [KAT92] J. D. Katz, *Microwave sintering of ceramics*, Annual Review of Materials Science, 22 (1992) 153
- [KOU10] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, R. Funahashi, *Oxide thermoelectric materials: a nanostructuring approach*, Annual Review of Materials Research, 40 (2010) 363
- [KRE09] S. Krehula, S. Musić, *Formation of iron oxides in a highly alkaline medium in the presence of palladium ions*, Journal of Molecular Structure, 924-926 (2009) 201
- [MAR66] M. Marezio, *Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths*, Acta Crystallographica, 20 (1966) 723
- [MAR09] J. Martin, L. Wang, L. Chen, G. S. Nolas, *Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites*, Physical Review B, 79 (2009) 115311
- [NIG96] S.A. Nightingale, D.P. Dunne, *Sintering and grain growth of 3 mol % yttria zirconia in a microwave field*, Journal of Materials Science, 31 (1996) 5039
- [PAP02] A. Papo, L. Piani, R. Ricceri, *Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: rheological characterization*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 201 (2002) 219

[PIC10] P. Pichanusakorn, P. Bandaru, *Nanostructured thermoelectric*, Materials Science and Engineering R, 67 (2010) 19

[PRA02] Pradip, B. Rai, *Design of tailor-made surfactants for industrial applications using a molecular modelling approach*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 205 (2002) 139

[RAO95] K.J. Rao, P.D. Ramesh, *Use of microwaves for the synthesis and processing materials*, Bulletin of Material Science, 18[4] (1995) 447

[RAO06] A. M. Rao, X. Ji, T. M. Tritt, *Properties of nanostructured one-dimensional and composite thermoelectric materials*, MRS Bulletin, 31 (2006)

[ROW06] D.M. Rowe, *Thermoelectric handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, 2006

[SAN07] I. Santacruz, K. Anapoorani, J. Binner, *Preparation of High Solids Content Nanozirconia Suspensions*, Journal of the American Ceramic Society, 91 [2] (2007) 398

[SAV11] E. Savary, *Apport du chauffage par micro-ondes à l'élaboration de matériaux fonctionnels*, Thèse : Chimie des Matériaux, Université de Caen, 2011

[SCH09] A. Schrijnemakers, S. André, G. Lumay, N. Vandewalle, F. Boschini, R. Cloots, B. Vertruyen, *Mullite coatings on ceramic substrates: Stabilisation of Al_2O_3 - SiO_2 suspensions for spray drying of composite granules suitable for reactive plasma spraying*, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 2169

[TAR98a] G Tari, J.M.F. Ferreira, A.T. Fonseca, O. Lyckfeldt, *Influence of Particle Size Distribution on Colloidal Processing of Alumina*, Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) 249

[TAR98b] G. Tari, J.M.F. Ferreira, O. Lyckfeldt, *Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina*, Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) 479

[THO99] E. T. Thostenson, T.-W.Chou, *Microwave processing: fundamentals and applications*, Composites: part A, Applied science and manufacturing, 30 (1999) 1050

[TSE01] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Miliadis, *Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting*, Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001) 363

[VEN01] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'quinn, *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*, Nature, 413 [6856] (2001) 597

Chapitre IV

Conception de modules thermoélectriques à base de composés $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$

1. Introduction :

Dans ce chapitre, l'intégration de composés à base d'oxydes In_2O_3 dans des générateurs thermoélectriques (appelés « modules ») est présentée et les performances de conversion d'énergie de ces dispositifs sont discutées.

La première partie de ce chapitre présente tout d'abord les différentes configurations utilisées pour la réalisation d'un module, puis les différents travaux réalisés sur l'élaboration de modules constitués de matériaux oxydes pour la génération d'électricité à partir de chaleur sont décrits chronologiquement.

La deuxième partie de ce chapitre porte sur l'étude de modules thermoélectriques composés d'éléments $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (type p) / $\text{In}_{1.994}\text{Sn}_{0.006}\text{O}_3$ (type n). Après avoir caractérisé les performances thermoélectriques des composés p et n pris séparément, une étude portant plus spécifiquement sur l'amélioration des interfaces composé oxyde / métal a été réalisée afin d'optimiser la génération d'électricité du module en limitant les pertes induites par les résistances de contacts.

Dans la suite de ce chapitre, l'élaboration et les caractéristiques des modules (résistance interne, droites de charges et courbe de puissance) pour différents gradients de température sont présentées et comparées avec différentes études rapportées dans la littérature portant sur des modules comprenant également des composés $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ comme thermoélément de type p.

Ce travail a été effectué dans le cadre du programme « JSPS Summer Program 2010 » (juin à fin août 2010) au laboratoire « National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, Research Institute for Ubiquitous Energy Devices » d'Osaka au Japon, sous la direction du Dr. Ryoji Funahashi, mondialement reconnu dans la conception de générateurs thermoélectriques à base d'oxydes.

La réalisation de dispositifs thermoélectriques à partir de composés à base d'oxyde In_2O_3 ne vise pas à concevoir des dispositifs thermoélectriques commercialisables, le coût de l'indium limitant fortement la faisabilité économique de ce type de projet. Le but de ce travail vise essentiellement à étudier et à comprendre les différentes étapes clés dans la conception d'un module en vue du développement de ce type de procédé au laboratoire CRISMAT.

2. Description d'un module thermoélectrique :

Comme il a été décrit dans le premier chapitre de ce manuscrit présentant les différentes applications de la thermoélectricité, un dispositif conventionnel de conversion d'énergie par effet thermoélectrique correspond à une alternance de semiconducteurs de type p et n (appelés « jambes ») qui sont reliés entre eux par des contacts métalliques. Les jambes (ou thermoéléments) du module sont disposées électriquement en série et thermiquement en parallèle. Dans la pratique, différentes architectures ont été étudiées afin d'améliorer les performances de ces dispositifs (configuration conventionnelle, en cascade, multisegmentée ou « unileg »). Dans ce paragraphe sont décrites les différentes architectures étudiées pour la réalisation de modules ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs. Dans la suite de ce chapitre, les dispositifs thermoélectriques (appelés modules) fonctionnant en mode « générateur » (génération d'électricité par application d'une différence de température aux bornes du dispositif) seront plus particulièrement abordés.

a) Configuration conventionnelle :

Cette configuration correspond à la plus courante architecture rencontrée dans les modules commerciaux ainsi que dans la majeure partie des études rapportées dans la littérature (figure 1). Les semiconducteurs p et n, usinés sous forme de barreaux, sont reliés entre eux par un conducteur métallique, cet assemblage étant ensuite généralement disposé entre deux plaques céramiques (typiquement en alumine) afin d'assurer l'isolation électrique du dispositif.

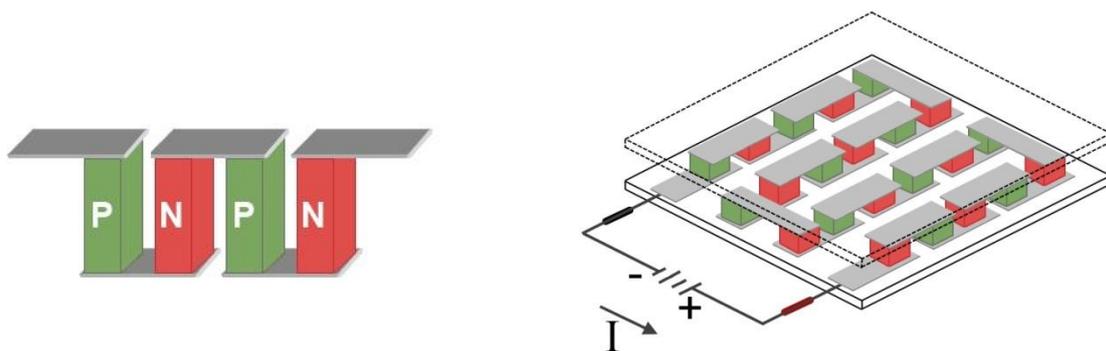


Figure 1 : représentation schématique de l'architecture d'un module conventionnel

Dans les modules commerciaux, fonctionnant dans des gammes de température de 300 à 400 K, les contacts électriques sont assurés par des plaques de cuivre qui sont connectées aux jambes par des brasures. Afin d'éviter une oxydation de ces plaques de cuivre, celles-ci sont encapsulées dans un mastic de type silicone. Ce type d'assemblage simple offre une très bonne

fiabilité mais fonctionne dans des gammes de températures relativement étroites (typiquement entre la température ambiante et 300 - 400 K). Pour des gammes de températures plus élevées et à l'air, les contacts électriques entre les différents thermoéléments sont assurés par des plaques en argent dans la majeure partie des cas. La conception et la réalisation de ce type de module seront abordées plus en détail dans la suite de ce chapitre.

b) Configurations alternatives :

L'architecture conventionnelle des modules, bien que fiable et relativement simple à mettre en œuvre, présente toutefois quelques inconvénients. Tout d'abord, les composés constituant le module fonctionnent dans une gamme de températures précises. Afin de pouvoir faire fonctionner un module dans des gammes de températures plus larges, une architecture alternative a été développée dans laquelle les thermoéléments résultent de l'assemblage de plusieurs composés, chacun présentant des performances thermoélectriques optimales dans une gamme de températures précises [SNY04]. Ces « modules segmentés » (figure 2a)) permettent en théorie d'obtenir des performances plus élevées par rapport à un dispositif thermoélectrique dans lequel chaque jambe n'est constituée que d'un seul composé. Toutefois, ces modules sont beaucoup plus difficiles à assembler ce qui provoque une augmentation importante de leur coût de conception et d'achat. Dans cette même optique, la « configuration cascade » a été également développée [SNY04] et est actuellement disponible commercialement. Ces systèmes résultent en fait d'un assemblage de plusieurs modules (figure 2b)).

Dans les modules conventionnels, la nécessité d'utiliser deux types d'éléments thermoélectriques (p et n) présentant des comportements en température et des caractéristiques thermoélectriques différentes va amener à une dégradation de la performance de conversion du thermoélément le plus performant (performance moyennée pour le couple). De plus, le comportement mécanique des deux thermoéléments de compositions différentes à hautes températures peut entraîner des dysfonctionnements du thermogénérateur (casse) du fait d'une dilatation thermique différente entre les deux éléments. La possibilité de n'utiliser que le matériau le plus performant permettrait de s'affranchir de ces contraintes et, dans cette optique, la configuration « unileg » a été brevetée récemment [MAR07]. Cette architecture consiste en un assemblage de thermoéléments d'un type unique (soit p, soit n), le thermoélément complémentaire étant remplacé par un pont en métal rejoignant le « bas d'un barreau au haut du suivant » (figure 2c)). Malgré la faisabilité du concept [LEM08] et ses avantages en termes de simplification d'assemblage des modules (et donc de coûts), le développement de cette architecture reste

toutefois limitée par des problèmes de court-circuit thermique et de diminution du gradient thermique auquel est soumis le dispositif. En effet, le remplacement d'un thermoélément par un métal va conduire à une conduction thermique plus élevée à travers le module.

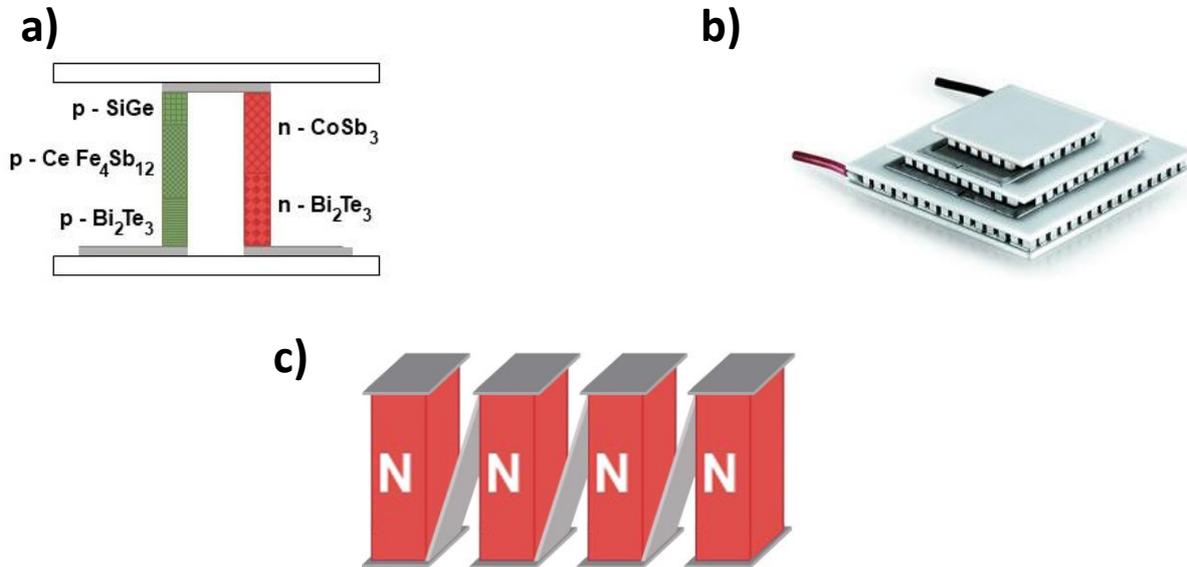


Figure 2 : représentations de modules thermoélectriques réalisés dans des configurations «segmentée» (a) et «en cascade» (b). La figure c) représente schématiquement l'assemblage des thermoéléments dans un module « unileg ».

Les composés thermoélectriques conventionnels utilisés dans les modules (Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe pour les sondes spatiales) présentent différents inconvénients : coût, toxicité, poids, stabilité des composés à hautes températures. En tenant compte de ces problèmes, la réalisation de modules à partir des composés oxydes semble être une solution adaptée pour la réalisation de thermogénérateurs fonctionnant à hautes températures sous air et comprenant des éléments peu coûteux et non toxiques.

3. Modules à base d'éléments oxydes :

Durant la dernière décennie, différents travaux ont été conduits afin d'améliorer de manière significative les performances thermoélectriques des modules composés de matériaux oxydes. Ces différentes études ont, non seulement, permis de démontrer la potentialité de ce type de thermogénérateurs mais, également, l'importante influence de la conception et du procédé d'assemblage utilisé sur les performances de conversions finales du dispositif. Dans la suite de ce

paragraphe sont présentées chronologiquement les différentes avancées réalisées dans le domaine des thermogénérateurs oxydes.

La première étude rapportée dans la littérature portant sur les performances de conversion d'un assemblage de thermoéléments oxydes de composition $\text{Li}_{0,025}\text{Ni}_{0,975}\text{O}$ (type p) et $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$ (type n) a été publiée en 2000 [SHI00]. Ce système permettait de générer une puissance de sortie très faible de 14 mW avec un rendement de conversion de 0,64% en partant de l'hypothèse que la différence de température appliquée aux bornes du dispositif atteignait 500 K (la partie chaude du dispositif atteignant 1000 K).

En 2001, Matsubara et coll. rapportent l'étude d'un thermogénérateur composé de 8 couples $\text{Ca}_{2,75}\text{Gd}_{0,25}\text{Co}_4\text{O}_9 / \text{Ca}_{0,92}\text{La}_{0,08}\text{MnO}_3$ (thermoéléments de type p et n respectivement), les connexions métalliques étant réalisées avec du fil et de la laque de Pt [MAT01]. Les performances de conversion thermoélectrique de ce type de module s'avèrent relativement faibles avec une puissance maximale délivrée de 64 mW pour un gradient de température de 390°C. Toutefois, malgré les faibles performances mesurées, cette étude rapporte une fiabilité importante du dispositif à haute température sous air, démontrant ainsi la potentialité de l'utilisation des composés $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ pour la réalisation de modules thermoélectriques à base d'oxydes. La même année, l'étude d'un module utilisant les composés $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$ (type n) et NiO dopé Li (type p) est rapportée dans la littérature [SHI01]. La puissance de sortie mesurée pour le couple (Ba, Sr) PbO_3 /NiO dopé Li atteint 7,91 mW pour une différence de température de 552 K tandis que le module comportant deux couples atteint 34,4 mW pour le même gradient de température. Des études par microscopie ont permis de démontrer la stabilité de ces oxydes car aucune modification en composition n'est observée dans les différentes zones du module, malgré une utilisation du module durant 82 heures à 990 K sous air.

La première étude concernant plus spécifiquement l'interface matériau oxyde/contact métallique a été rapportée en 2004 par Funahashi et coll. [FUN04]. L'étude porte sur des modules comportant deux jambes de composition $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ (type p) et $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{NiO}_3$ (type n) connectées électriquement par une lame d'Ag mise en contact par de la laque d'Ag. Cette étude montre, par ailleurs, que l'ajout à la laque d'Ag de poudre d'oxyde de même formulation que les jambes au niveau des contacts entraîne une amélioration des performances du module (pour un ajout de poudre dans la laque de 0 à 6% en masse, noté wt% dans la suite de ce chapitre). La puissance de sortie passe alors de 26 à 80 mW pour un gradient de température de 500 K. La fiabilité au cyclage du module est également améliorée. Toutefois, un ajout de poudre en quantité trop importante dans la laque (> 6 wt%) entraîne une augmentation des résistances de contact conduisant à une diminution des performances du module.

En 2005, Reddy et coll. rapportent la réalisation de deux modules composés de quatre jambes de composition $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (type p) et $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ (type n) qui ne diffèrent que par la longueur des jambes (5 et 10 mm) [RED05]. Pour une différence de température de 650 K, le premier module, constitué des jambes les plus courtes, délivre une puissance de 24,5 mW tandis que pour le second module, celle-ci atteint 31,5 mW. Le point important de cette étude concerne les résistances de contact des deux modules, celles-ci sont de 0,52 et 1,26 Ω , respectivement, alors que la section des barreaux est identique pour les deux modules. Cette étude met ainsi clairement en évidence l'importance du procédé d'assemblage utilisé sur les performances finales de conversion du module.

Récemment, Urata et coll. ont rapporté l'étude d'un module (constitué de huit paires $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ / $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$, type p et n respectivement) dont une des plaques d'alumine a été retirée [URA07]. En disposant la face du dispositif comportant la plaque d'alumine sur une source chaude, puis sur une source froide, la puissance délivrée par le thermogénérateur atteint tout d'abord 170 mW (plaque Al_2O_3 du côté chaud), puis le double (soit 340 mW) lorsque la plaque Al_2O_3 est disposée du côté froid, la différence de température restant identique dans les deux cas. Cette différence de puissance délivrée par le dispositif semble indiquer que l'utilisation de la plaque d'alumine induit des contraintes internes entraînant une augmentation sensible des résistances de contacts, ayant certainement pour origine la différence de dilatation thermique des deux thermoéléments. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par la fracture dans une direction parallèle à la plaque d'alumine d'éléments $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ du module disposés sur la plaque.

A travers ces différentes études, nous constatons que différentes solutions mises en œuvre dans la conception des générateurs thermoélectriques oxydes (ajout de poudre d'oxyde dans la laque d'argent utilisée pour les contacts, absence d'une plaque d'alumine afin de limiter les contraintes,) ont permis d'améliorer de manière significative leur conception et leurs performances de conversion.

Parmi les différents matériaux oxydes étudiés, les composés à base d'oxyde In_2O_3 dopé présentent un potentiel prometteur comme thermoélément de type n dans des modules thermoélectriques. Afin d'étudier les performances de ces matériaux dans des thermogénérateurs, des modules composés d'éléments $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (utilisé comme thermoélément de type p) ont été réalisés. Le composé $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ est actuellement beaucoup développé dans la conception de modules thermoélectriques du fait de son faible coût, sa grande stabilité chimique et de par ses excellentes propriétés thermoélectriques à hautes températures sous air [FUN07]. De plus, les caractéristiques de cet oxyde sont bien connues au laboratoire CRISMAT, suite à différents travaux réalisés sur l'élaboration de ces composés, notamment par frittage SPS [NOU08, NOU09].

Les performances des modules réalisés dans cette étude seront comparées à celles rapportées dans la littérature de ces trois dernières années concernant des modules à base de composés $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

4. Préparation et caractéristiques thermoélectriques des composés utilisés :

Dans la suite de ce paragraphe sont décrites les propriétés thermoélectriques respectives des composés $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (noté Co-349) et $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (avec $x = 0.006$, noté InSn-0.006).

a) Oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$:

Dans les composés à base d'oxyde In_2O_3 , les meilleures performances thermoélectriques sont obtenues pour des taux de dopage faible, pour des valeurs x de l'ordre de 0.002 à 0.006 (0,1 à 0,3 % atomique). Parmi les différents dopants étudiés (Ge, Sn, Zr, Ti, Nb et Ta), l'étain a été choisi car il présente des performances intéressantes et reproductibles avec un facteur de puissance atteignant $0,45 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à température ambiante pour $x = 0.002$ [GUI09]. Toutefois, le matériau étant préparé par réaction à l'état solide, le taux $x = 0.006$ a été choisi ($\text{PF} = 0,41 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 300 K) afin de limiter les risques d'erreur de pesées lors de la préparation du composé.

Après pesée des poudres précurseurs en proportions stoechiométriques (In_2O_3 : Neyco, 99,99% et SnO_2 : Cerac, 99,9%), le mélangeage des poudres est effectué à l'aide d'un broyeur planétaire (6 cycles de 3 minutes à 400 tours par minutes). Du Rhodoviol est ensuite ajouté à la poudre mélangée pour assurer la cohésion des pièces à l'issue de la mise en forme par pressage uniaxial à 300 MPa. Les pièces crues (dimensions : $9,5 \times 6,4 \times 32,6 \text{ mm}^3$) sont ensuite frittées de manière conventionnelle à 1400°C durant 12 heures (cycle de montée et descente en température de $100^\circ\text{C}/\text{heure}$), la disposition des pièces dans le four étant similaire à celle décrite précédemment pour les composés $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ (chapitre II, page 90). A l'issue du frittage, les matériaux présentent une bonne densification (figure 3), la densité géométrique atteignant 90% de la densité théorique.

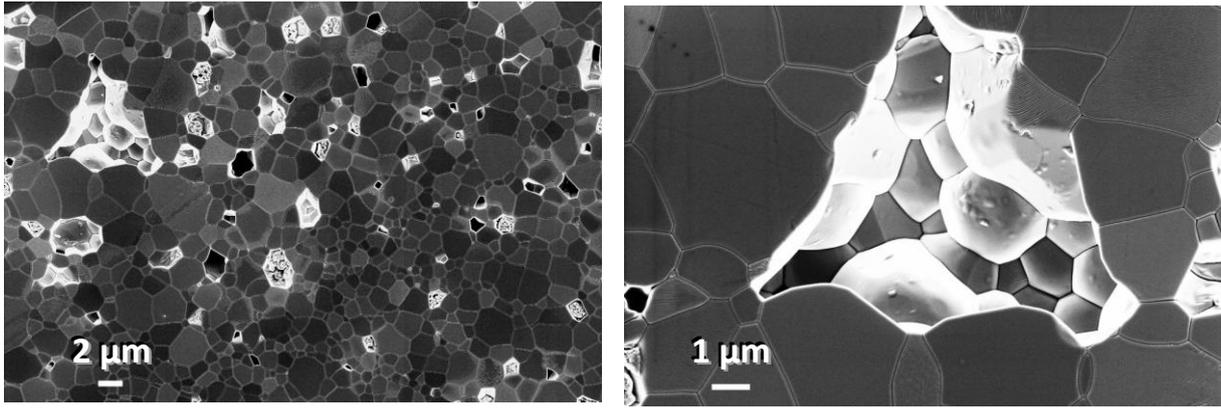


Figure 3 : microstructure des échantillons frittés de composition InSn-0.006

Les performances thermoélectriques des échantillons InSn-0.006 ont été mesurées à l'aide des systèmes ULVAC-ZEM3, Netzsch DSC 404C Pegasus et Netzsch LFA457 MicroFlash et sont présentées à la figure 4.

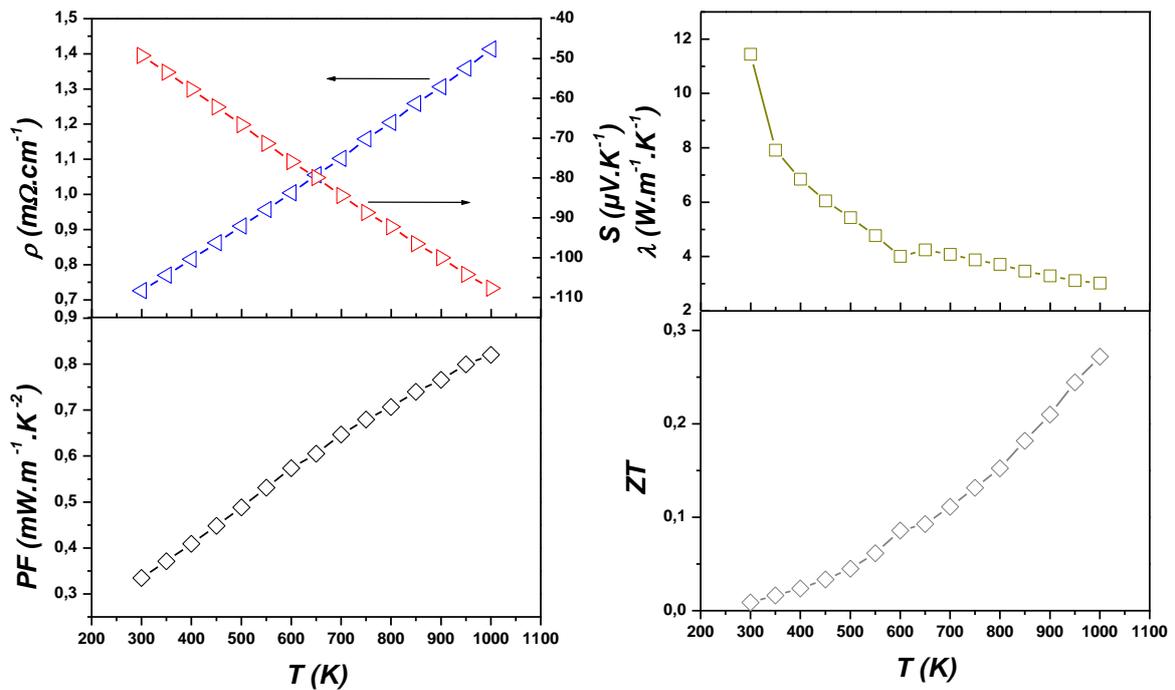


Figure 4 : dépendance en température des propriétés thermoélectriques des composés InSn-0.006

Les valeurs mesurées sont similaires à celles publiées dans la littérature [GUI09], la résistivité électrique augmente avec la température indiquant un comportement du matériau de type métallique. La figure de mérite ZT du matériau atteint une valeur proche de 0,3 à 1000 K.

b) Cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (nommé Co-349) :

La description structurale de ce composé est décrite dans le premier chapitre de ce manuscrit. Les échantillons de formulation Co-349 sont préparés par mélangeage préalable des précurseurs (CaCO_3 , Co_3O_4), la poudre étant ensuite chamottée par un traitement thermique à 900°C durant 12 heures. A l'issue du traitement thermique, la mise en forme et le frittage des échantillons sont réalisés par un chauffage SPS (« Spark Plasma Sintering »). La description de cette technique de frittage est décrite en annexe (page IX). Les cycles de température et de pression utilisés sont présentés à la figure 5.

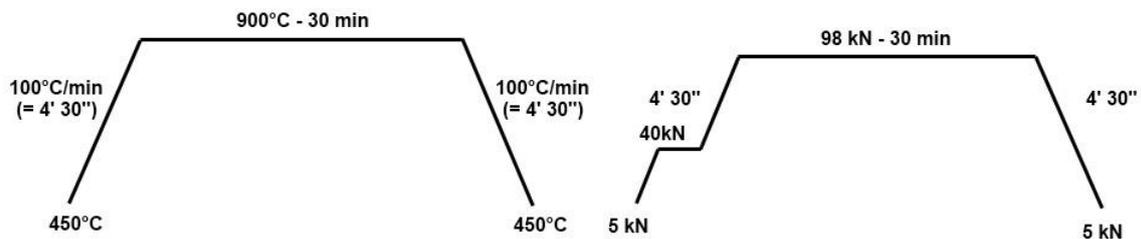


Figure 5 : cycles de température et de pression utilisés lors du frittage SPS des composés Co-349

A l'issue du frittage, les pastilles de 50 mm de diamètre et de 4,3 mm d'épaisseur subissent un traitement thermique à 800°C durant 2 heures afin d'éliminer le carbone présent à la surface des échantillons suite au frittage SPS. A l'issue de cette étape, les échantillons obtenus présentent une densité très élevée (98% de la densité théorique) et semblent parfaitement homogènes. Comme le montre la figure 6, l'utilisation du frittage SPS permet de fortement texturer le matériau et d'améliorer la densification par rapport à une technique de frittage conventionnelle (généralement, la densité est proche de 60% de la densité théorique à l'issue du frittage) [NOU11].

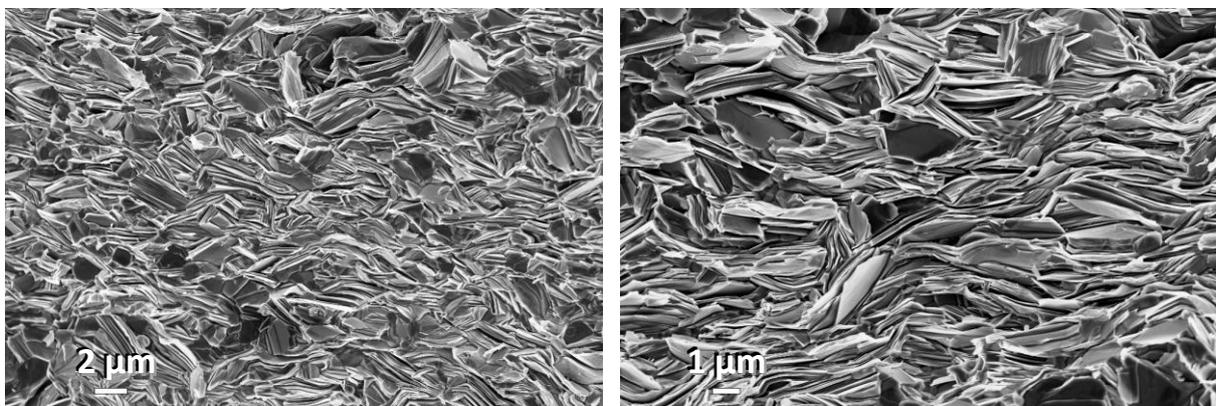


Figure 6 : microstructure des échantillons Co-349 frittés par la technique SPS

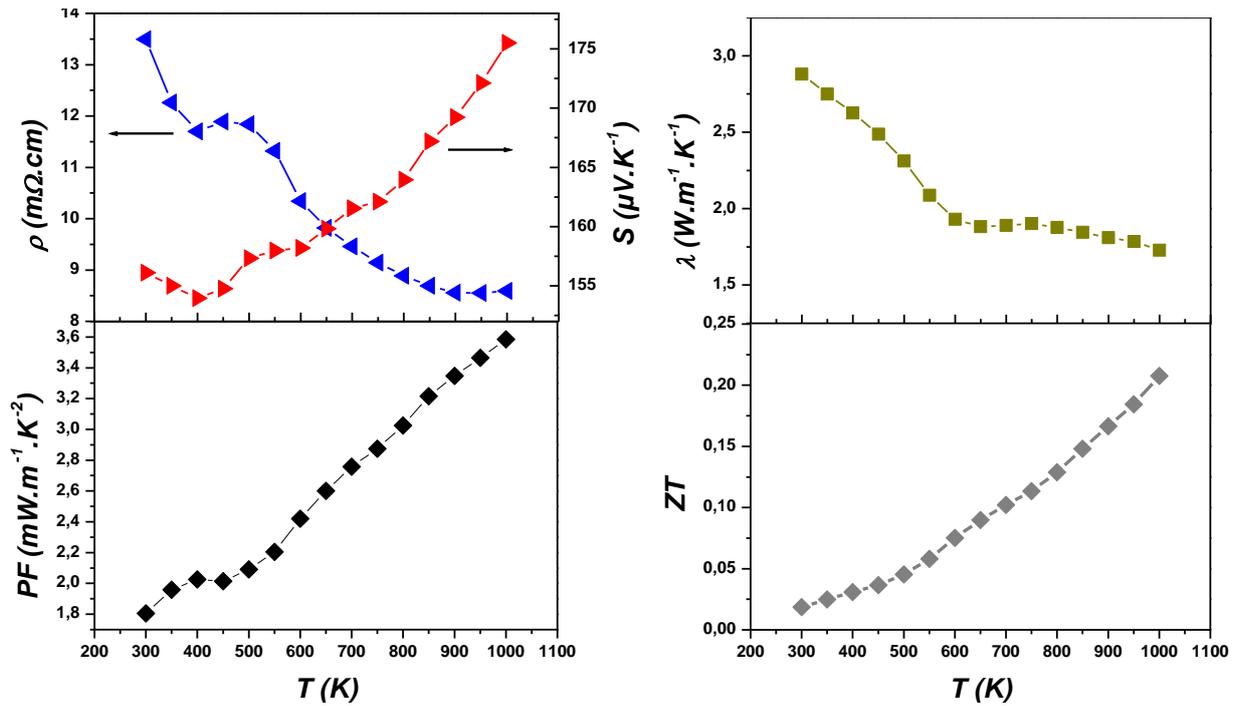


Figure 7 : dépendance en température des propriétés thermoélectriques des échantillons Co-349

Les propriétés thermoélectriques mesurées pour les échantillons Co-349 sont également en accord avec la littérature (figure 7) [NOU11]. La décroissance en température de la résistivité électrique montre que le composé Co-349 présente un comportement de type semiconducteur. Quant au coefficient Seebeck, celui-ci présente des valeurs élevées dans la gamme de température de mesure. Allié à une conductivité thermique faible, la figure de mérite ZT atteint 0,2 à 1000 K.

5. Optimisation des résistances de contact aux interfaces oxyde/contact métallique :

Dans les modules à base d'éléments oxydes, le matériau utilisé pour les contacts métalliques doit à la fois ne pas s'oxyder (aux températures d'utilisation visées, la préparation d'une couche de protection visant à éviter une oxydation du contact est difficile) et présenter une conductivité thermique optimale (pour conserver le flux de chaleur entre la source de chaleur et les thermoéléments du module). Bien que d'autres métaux (Pt ou Pd) remplissent totalement ces critères et peuvent donc être utilisés pour réaliser les contacts métalliques, l'argent est plus généralement utilisé dans les modules à base d'éléments oxydes car son coût est moins élevé et sa température de fusion est supérieure aux températures de fonctionnement visées.

Dans le cas des modules étudiés dans ce chapitre, les connexions métalliques entre les jambes sont donc assurées par des lames d'argent, la mise en contact jambe/lame d'argent étant réalisée grâce à une laque conductrice d'argent (l'utilisation de brasures classiques n'est pas envisageable aux températures de fonctionnement visées du module). Cette laque (suspension de particules d'argent dans du n-buthylacétate), assure également la mise en contact du système avec les plaques d'alumine. Différentes références de laques d'argent commerciales sont disponibles, chacune présente des caractéristiques différentes (taux en argent, viscosité,). En se basant sur les différents travaux réalisés au laboratoire, il apparaît que la référence 4929N (Dupont ©) permet d'obtenir les meilleurs résultats en termes de conduction métalliques [LEM08].

Avant d'entreprendre la conception des modules, différents paramètres susceptibles d'influencer les résistances de contacts ont été investigués. La diminution de la résistance interne du couple Co-349 / InSn-0.006, notamment aux interfaces oxydes / métal, est primordiale car c'est au niveau de ces jonctions que les pertes électriques sont les plus importantes. Cette étude se base à la fois sur des observations visuelles des interfaces en microscopie et par des mesures de résistances de contact. Lors de la mise en contact des jambes Co – 349 avec les contacts métalliques, il apparaît de manière intuitive que l'état de la surface sur laquelle sera appliquée la laque d'Ag aura une contribution significative sur la résistance de contact, en influant sur l'accroche de la laque d'Ag à la surface de la jambe. Cet état de surface peut être néanmoins modifié par un polissage préalable ou en influant sur les paramètres de métallisation de la laque (température, durée de pallier, viscosité de la laque). Afin d'étudier l'influence de ces différents paramètres sur l'état de surface des contacts Co-349 / Ag, différents échantillons ont été préparés en faisant varier indépendamment les paramètres cités. Les états d'interfaces Co-349 / Ag des différents échantillons ont été caractérisés par microscopie MEB. Couplées à des analyses EDS (Energy Dispersive Spectrometry), ces observations ont permis d'étudier également la diffusion éventuelle d'éléments chimiques de part et d'autre du contact à l'issue de l'étape de métallisation de la laque.

a) Influence de l'étape de polissage sur la qualité de l'interface :

Comme le montre la figure 8, la préparation de la surface de la jambe par un polissage préalable a un impact direct sur la qualité du contact métallique. L'utilisation d'un disque de polissage à gros grains (80 grains/cm²) va conduire à la préparation d'une surface rugueuse permettant, de manière intuitive, une meilleure accroche du contact. Après métallisation de la laque, il subsiste une porosité importante au niveau de l'interface, conduisant ainsi à une dégradation de la conduction électrique par le contact (figure 8a)). L'utilisation d'un disque de polissage composé de

grains fins (2400 grains/cm^2) permet logiquement de préparer une surface de contact beaucoup plus lisse et la porosité est donc moindre à l'interface par rapport à l'échantillon préparé précédemment comme le montre la micrographie MEB (figure 8b)).

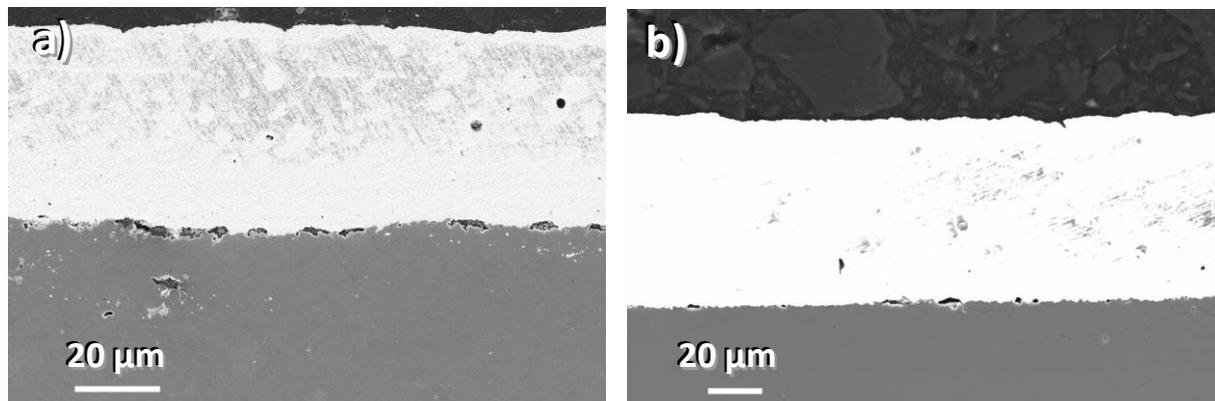


Figure 8 : influence du polissage sur l'interface Co-349/Ag : utilisation d'un disque de polissage :
a) à gros grains et b) disque de polissage fin

b) Diffusion des éléments lors de la métallisation :

Afin de vérifier que l'argent n'a pas diffusé en profondeur dans les matériaux, ce qui augmenterait le transfert thermique au sein du module, des analyses EDS ont été réalisées sur les différentes interfaces Co-349/Ag pour lesquelles un recuit de 2 heures à 900°C a été utilisé pour métalliser la laque (figure 9 : laque sans ajout de poudre Co-349).

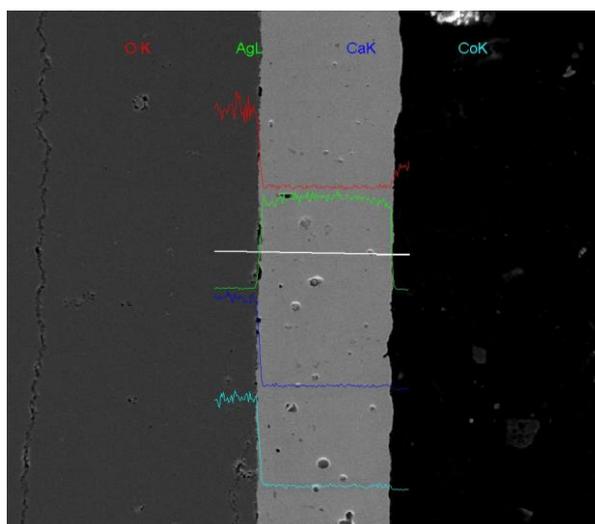


Figure 9 : analyse EDS de l'interface Co-349/Ag réalisée en utilisant une laque non chargée en poudre Co-349

Nous constatons que le taux d'argent chute brusquement au niveau de l'interface (analyse effectuée depuis le contact vers la jambe Co-349) ce qui démontre qu'il n'y pas une importante diffusion de l'argent dans le composé Co-349 après métallisation de la laque (figure 9). Une analyse similaire réalisée pour caractériser la diffusion des éléments Ca et Co montre également que ceux-ci ne diffusent pas dans le contact. Pour une durée de recuit plus longue (6 heures), l'analyse aboutit à la même conclusion ce qui permet de constater que la durée de palier n'a aucune influence sur la diffusion des espèces. Ce dernier paramètre ne peut donc avoir d'influence sur la valeur de la résistance de contact.

La laque d'Ag présentant une certaine viscosité, l'optimisation de cette viscosité par ajout de solvant (n-buthylacétate) a permis de diminuer de manière significative la porosité au niveau du contact métallique pour les composés Co-349 et InSn-0.006 (figure 10) et d'améliorer ainsi la conduction électrique de ce contact.

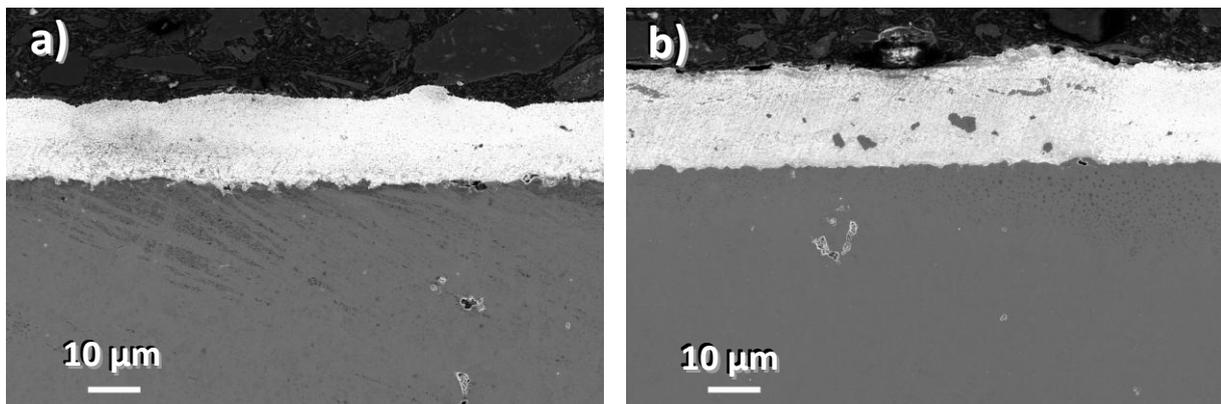


Figure 10 : impact de la viscosité de la laque d'Ag sur la qualité de l'interface de contact. Dans le cas b), la laque est fluidifiée par un ajout de solvant

c) Influence du taux de charge de la laque sur l'état d'interface :

Comme il a été précisé précédemment, la résistance de contact à l'interface Co-349 / Ag peut être significativement diminuée en procédant à l'ajout de poudre Co-349 dans la laque d'Ag utilisée pour réaliser le contact métallique. Dans cette étude, la mesure des résistances de contact se base sur une variante de la méthode «Transmission Line Measurement» (TLM), les premières mesures réalisées en utilisant la méthode TLM classique présentant des résultats erronées (valeurs bien supérieures à celles rapportées dans la littérature). Le principe de cette technique est présenté en annexes, page XIII. Ces mesures montrent que la valeur de la résistance de contact diminue de 53,9

m Ω (laque pure) à 29,9 m Ω pour un pourcentage massique de 3% de poudre Co-349 ajoutée. Néanmoins, un ajout trop important de poudre dans la laque va conduire à un accroissement de la résistance de contact (40,3 m Ω pour 5 wt% de poudre Co-349 ajoutée à la laque). Ces valeurs semblent être parfaitement en accord avec la littérature [FUN04] et permettent également de valider l'utilisation de la technique TLM pour la mesure des résistances de contact.

Ces mesures peuvent être mises en relation avec l'évolution des morphologies des interfaces Co-349/Ag et InSn-0.006/Ag pour différents taux de charge de poudre Co-349 et InSn-0.006 ajoutés à la laque d'argent (figure 11). L'ensemble des interfaces observées montre la présence de porosité au sein du contact. Néanmoins, jusqu'à un taux de charge de la laque de 3wt%, les interfaces présentent un état de surface similaire, tandis qu'au-delà de ce taux apparaît clairement une dégradation de l'état d'interface (non planéité de la surface matériau / contact). Sur toutes les dimensions des différentes interfaces, les observations MEB sont identiques ce qui indique qu'un taux trop important de poudre dans la laque dégrade l'adhésion du contact sur la jambe du module, entraînant ainsi une diminution de la conduction du courant à travers le contact.

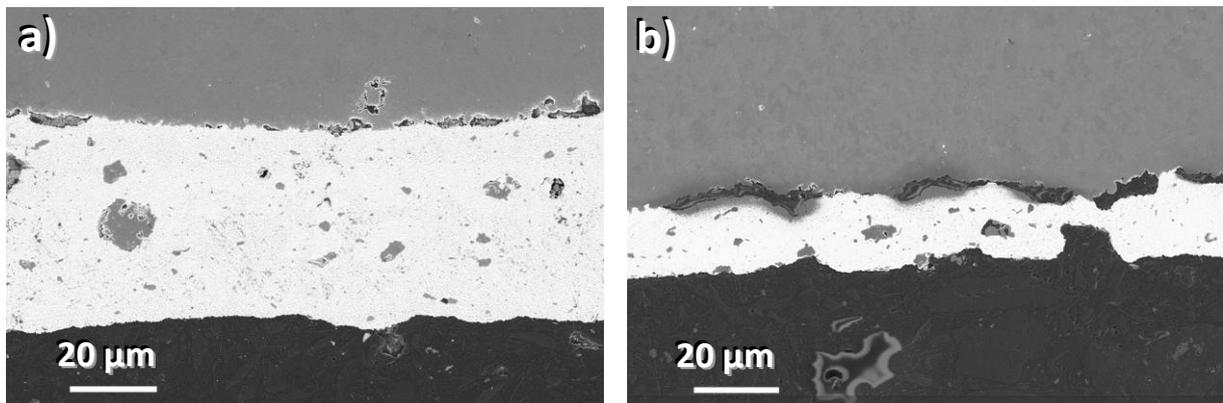


Figure 11 : influence du taux de charge en poudre sur l'interface oxyde/Ag : interface Co-349/Ag avec laque chargée à 3 wt% (a) et 5 wt% (b) en poudre Co-349

Concernant l'interface InSn-0.006, les observations MEB montrent que celles-ci présentent très peu de porosité et ce, quel que soit le taux de poudre ajouté à la laque. De ce fait, les résistances de contact sont faibles et ne varient que très faiblement (de l'ordre de 2 à 3 m Ω). L'ajout de poudre InSn-0.006 à la laque ne semble donc pas affecter les valeurs de résistance de contacts.

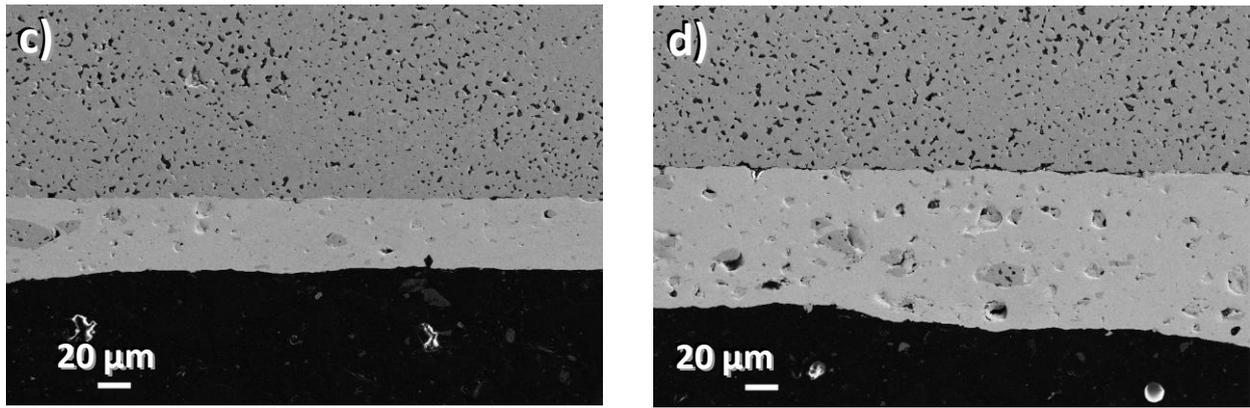


Figure 11 : influence du taux de charge en poudre sur l'interface oxyde/Ag : interface InSn-0.006/Ag avec laque chargée à 3 wt% (a) et 5 wt% (b) en poudre InSn-0.006

La résistivité du composé Co-349 étant beaucoup plus importante que celle du composé InSn-0.006, la résistance interne du couple Co-349 / InSn-0.006 est réduite de manière significative par la diminution de la résistance de contact Co-349/Ag comme le montre le tableau 1. Ce tableau présente les résistances de contact de trois couples Co-349 / InSn-0.006, assemblés en utilisant de la laque d'argent contenant respectivement 1, 3, ou 5 wt% de poudre d'oxyde p ou n. La consolidation des différents couples est assurée par un traitement thermique sous charge (1123 K durant 5 heures, 6,4 MPa). Les mesures de résistance interne R_i ont été effectuées par une méthode standard quatre points à température ambiante (cf Annexe page XV). Le tableau 1 confirme que la résistance interne atteint une valeur minimale pour un taux d'ajout de poudre de 3 wt% dans la laque (790 m Ω).

Proportion de poudre dans la laque	1 wt%	3 wt%	5 wt%
R_i	4,78	0,79	2,10

Tableau 1 : mesures des résistances internes à température ambiante d'une paire Co-349 / InSn-0.006 en fonction du taux de poudre oxyde ajouté à la laque d'argent.

Au vue des valeurs, il a donc été décidé que la laque comporte 3 wt% de poudre d'oxyde pour la réalisation des contacts électriques des modules. Dans la suite de ce chapitre, sont présentées la réalisation et les performances thermoélectriques de ces modules.

6. Elaboration d'un module :

a) Assemblage du module Co-349 / InSn-0.006 :

Le module réalisé dans cette étude comporte 28 paires de jambes Co-349 / InSn-0.006 disposées sur une plaque d'alumine de 35 × 40 mm² de surface et 0,5 mm d'épaisseur. Cette

configuration particulière, où une plaque d'alumine n'est disposée que d'un seul côté du module, est choisie pour éviter une détérioration des contacts métalliques du module à cause de la dilatation thermique des jambes du module à hautes températures [URA07].

Les échantillons InSn-0.006 et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sont découpés sous forme de jambes d'aire $3,5 \times 3,5$ mm^2 et de 5 mm de longueur. Les jambes du module sont tout d'abord disposées alternativement dans un gabarit afin de faciliter leur manipulation (figure 12a)) puis les connexions électriques entre les jambes sont assurées par des lames d'argent (5×10 mm^2 de surface, $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur) sur lesquelles a été préalablement déposée par sérigraphie de la laque d'argent de composition choisie. Un premier assemblage des contacts est mis en place sur une face du système puis l'ensemble est retourné pour l'assemblage des contacts de l'autre face ; durant cette étape sont également disposées les bornes du thermogénérateur. Une plaque d'alumine est enfin disposée sur la face comprenant les bornes du dispositif thermoélectrique (figure 12b)). Sur cette figure sont également visibles les fils céramiques disposés entre les jambes du module afin d'éviter que celles-ci ne soient mises en contact lors du traitement thermique de consolidation du module.

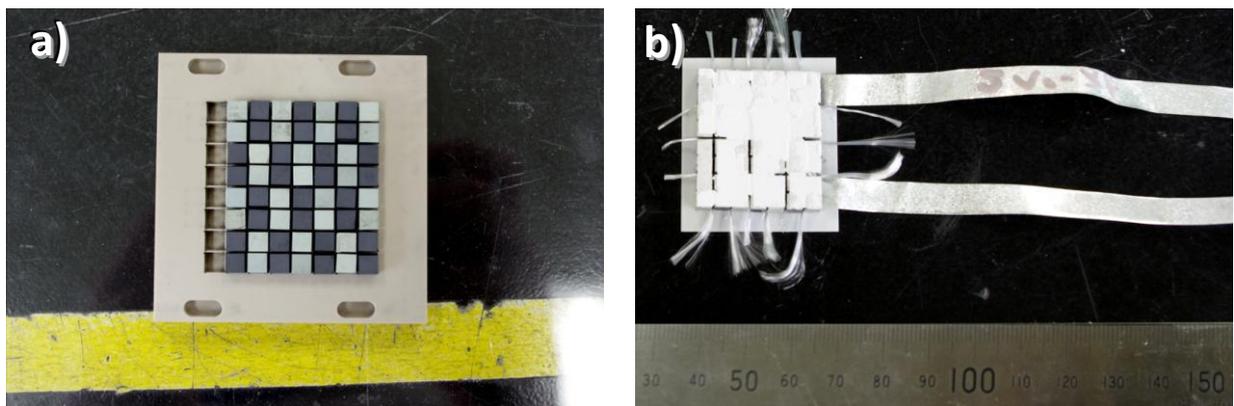


Figure 12 : photographies du module en cours d'assemblage : a) disposition des jambes dans le gabarit (en noir : Co-349 et en vert InSn-0.006) ; b) module avant le traitement thermique de consolidation

Après assemblage du module, la métallisation des contacts et la consolidation du module sont obtenues par un traitement thermique sous air à 1123 K durant 5 heures, sous une pression uniaxiale de 6,4 MPa. Dans cette étude et suite aux premières mesures de résistance interne montrant une valeur trop élevée ($> 6 \Omega$), le module a subi un deuxième traitement thermique dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Ce second traitement thermique a permis de diminuer significativement la valeur de la résistance interne du module ($< 1 \Omega$). La figure 13 montre des photographies du module à l'issue du traitement thermique.

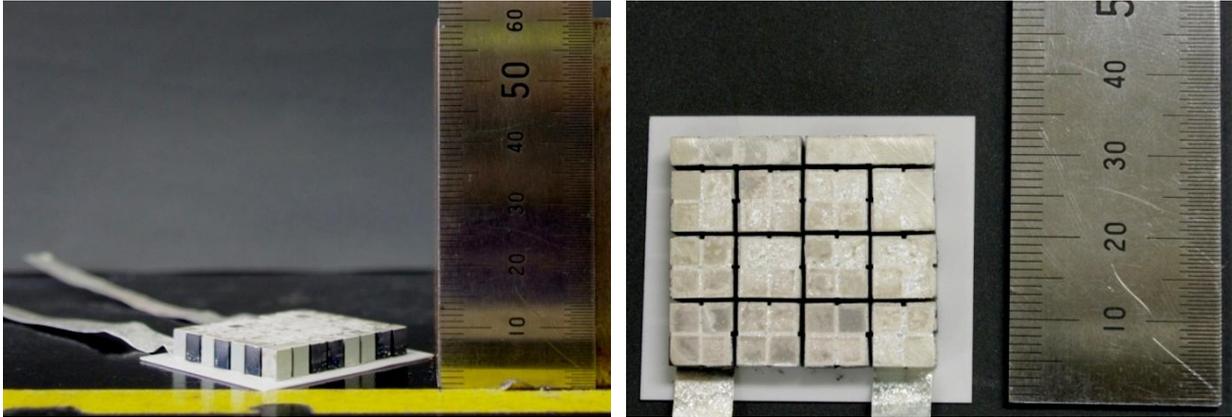


Figure 13 : photographies du module thermoélectrique $Ca_3Co_4O_9/In_{2-x}Sn_xO_3$ obtenu à l'issue du traitement thermique de consolidation

b) Performances de conversion thermoélectrique du module :

Les caractéristiques du module sont présentées dans ce paragraphe (résistance interne R_i , droite de charge : voltage V en fonction de l'intensité I et courbe de puissance en fonction de l'intensité). Pour ces mesures, le module est disposé sur une plaque chauffante pour amener la face du système comportant la plaque d'alumine à des températures comprises entre 373 et 1273 K (température du côté chaud T_c). Un système de refroidissement par circulation d'eau est disposé de l'autre côté du module afin de maintenir cette face du dispositif à une température de 298 K (température du côté froid T_f). Les performances électriques du module sous air sont mesurées en changeant la résistance de charge via l'utilisation d'un dispositif électronique. La résistance interne du module (R_i) correspond à la pente de la droite $I = f(V)$. Le tableau 2 résume l'ensemble des performances en génération électrique du module.

T_c (K)	373	473	573	673	773	873
T_f (K)	299,7	304,8	310,2	314,8	317,2	320,8
ΔT (K)	73,3	168,2	262,8	358,0	455,8	552,2
R_i (Ω)	1,449	1,122	0,889	0,768	0,691	0,639
V_0 (V)	0,105	0,268	0,454	0,658	0,877	1,107
P_{max} (W)	0,002	0,016	0,058	0,141	0,279	0,479

Tableau 2 : caractéristiques de génération électriques du module à différents gradients de température

L'évolution en fonction du gradient de température de la tension à vide V_0 et de la résistance interne R_i du thermogénérateur est présentée à la figure 14. La tension à vide correspond à l'intersection de la droite $I = f(V)$ avec l'axe $I = 0$. Les valeurs mesurées montrent que la V_0 augmente avec l'accroissement de la température T_c . Ce comportement est en accord avec l'augmentation en valeur absolue du coefficient Seebeck des composés Co-349 et InSn-0.006 lorsque la température augmente. Pour une température T_c de 873 K et une ΔT de 552 K, la valeur de V_0 mesurée atteint 1,11 V. La tension à vide théorique du thermogénérateur dans les conditions de température a été calculée à partir de l'expression $V_{OT} = \langle S \rangle N \Delta T$ (avec $\langle S \rangle$ le coefficient Seebeck moyen des deux jambes de 320 à 873 K et N le nombre de couples au sein du module) en considérant un profil de température linéaire le long des jambes du module. La valeur calculée ($V_{OT} = 1,32$ V) est proche de la valeur mesurée. La différence entre les valeurs mesurée et théorique est probablement liée à une évolution non linéaire de la température le long des jambes du module ou à une surestimation du gradient de température ΔT appliqué au dispositif (résistance thermique entre le module et la plaque d'alumine) [FUN07].

Concernant la résistance interne R_i du module, celle-ci diminue avec l'augmentation du gradient thermique et atteint 639 m Ω à $\Delta T = 552$ K. L'évolution en température de la résistivité électrique ρ des deux composés présente, comme nous l'avons vu précédemment, deux comportements différents. Dans le cas du composé InSn-0.006, ρ augmente avec l'augmentation de la température alors que la résistivité électrique du composé Co-349 présente un comportement semiconducteur. Le composé p a donc une contribution majoritaire sur l'évolution en température de la résistance interne (qui diminue avec l'augmentation de la température).

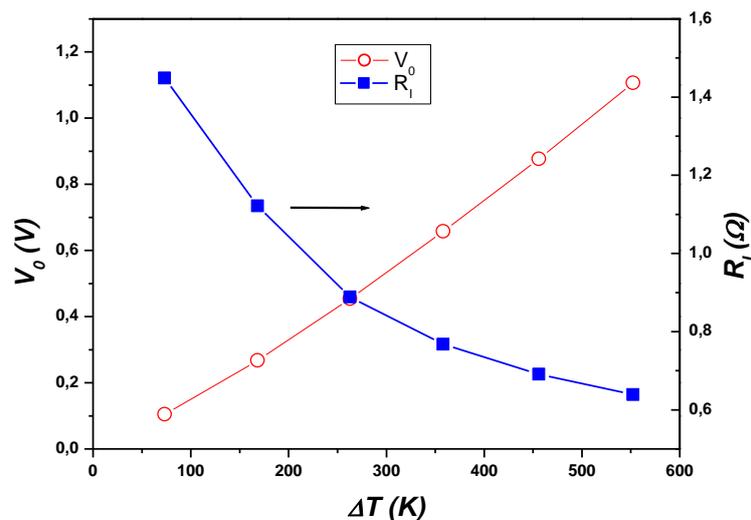


Figure 14 : évolution de la tension à vide (V_0) et de la résistance interne (R_i) du module en fonction du gradient de température appliqué

La figure 15 présente les caractéristiques de puissance générée par le module pour une gamme de températures allant de 373 K à 873 K pour la source chaude, le gradient thermique imposé au thermogénérateur allant de $\Delta T = 73$ à 552 K. Les valeurs expérimentales s'accordent parfaitement avec l'évolution typique d'une source de courant. La puissance maximale délivrée par le générateur P_{max} (calculée à partir de l'expression $P_{\text{max}} = V_0^2 / 4 R_i$) augmente de manière logique avec l'augmentation de la valeur T_c et donc celle du gradient de température appliquée au dispositif. Pour une différence de température ΔT de 552 K, la puissance atteint 479 mW.

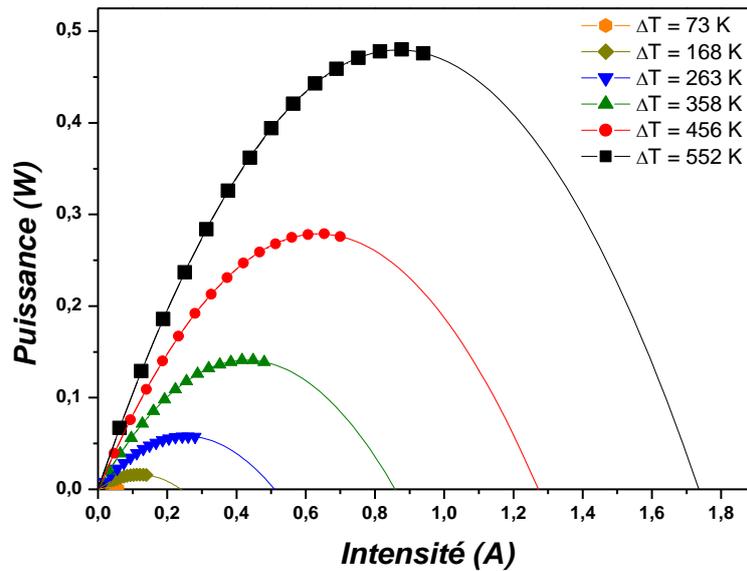


Figure 15 : courbes de puissance du dispositif à différents gradients de température

Les performances du module ont été comparées avec celles d'autres thermogénérateurs utilisant également le composé $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ comme jambe de type p. Il faut noter toutefois que la comparaison de ces données reste difficile car les modules réalisés ne comportent pas le même nombre de jambes et les mesures rapportées dans la littérature ne sont jamais réalisées dans les mêmes conditions de température. Le tableau 3 présente les caractéristiques de ces différents générateurs thermoélectriques.

Il apparaît clairement que l'utilisation de composés à base d'oxyde In_2O_3 comme thermoélément de type n permet d'atteindre des puissances relativement élevées. En effet, et par comparaison avec d'autres modules composés d'éléments oxydes, la densité de puissance atteint une valeur relativement élevée ($\sim 70 \text{ mW.cm}^2$) pour une température $T_c = 873 \text{ K}$ et un gradient $\Delta T = 552 \text{ K}$.

Ref	Composés (p/n)	N	ΔT	Section d'une jambe (mm^2)	V_0 (V)	P_{max} (mW)	$P_{\text{max}}/\Delta T$	Densité de puissance (mW.cm^{-2})
	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 / \text{In}_{1,994}\text{Sn}_{0,006}\text{O}_3$	28	552	12,25	1,107	479	0,868	69,83
[FUN07]	$\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9 / \text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{NiO}_3$	140	551	1,69	4,5	150	0,272	31,70
[URA07]	$\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9 / \text{CaMn}_{0,98}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$	8	975	25	0,7	340	0,349	85,00
[NOU08]	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 / \text{Ca}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{MnO}_3$	2	630	16	0,4	31,5	0,05	49,22
[TOM10]	$\text{GdCo}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3 / \text{CaMn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$	2	500	20	0,34	40	0,080	50,00
[CHO11]	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 / (\text{ZnO})_7\text{In}_2\text{O}_3$	44	673	225	1,8	423	0,629	2,14

Tableau 3 : comparaisons des propriétés en génération électrique du module étudié dans ce chapitre avec celles d'autres modules rapportés dans la littérature

7. Conclusion :

Dans ce chapitre, l'intégration de composé à base d'oxyde In_2O_3 comme thermoélément de type n pour la réalisation de modules composés d'éléments oxydes a été étudiée.

Un travail plus spécifiquement lié à l'amélioration des interfaces au niveau des contacts oxyde/métal a tout d'abord été réalisé. Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de différents paramètres de préparation sur la qualité de l'interface. En premier lieu, l'état de polissage de la surface du matériau avant l'application de la laque d'argent a été étudié et montre que la préparation d'une surface de contact lisse permet d'obtenir une couche d'argent parfaitement en contact avec le matériau, la porosité au niveau de l'interface étant ainsi fortement diminuée. Cette porosité peut être également diminuée par la diminution de la viscosité de la laque d'argent lors de son application sur les jambes du module par ajout de solvant. Des analyses EDS au niveau de contacts métallisés ont permis de montrer qu'aucune diffusion de l'argent dans l'oxyde n'était observable.

Le module réalisé dans cette étude comporte 28 paires de composition $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et $\text{In}_{1.994}\text{Sn}_{0.006}\text{O}_3$ et présente des dimensions de $35 \times 40 \times 7 \text{ mm}^3$. Afin de diminuer la résistance interne du module, la laque d'argent, utilisée dans la réalisation des connexions métalliques du module, contient 5% en masse de poudre oxyde dont la composition est identique à celle des jambes p ou n respectivement. Lorsqu'un gradient de température de 552 K est appliqué au dispositif (la source de chaleur étant de 873 K), le module délivre une puissance maximale de sortie de 479 mW à 0,9 A, ce qui correspond à une densité de puissance d'environ 70 mW.cm^2 . Pour ce même gradient thermique, la tension à vide et la résistance interne sont de 1,11 V et $640 \text{ m}\Omega$ respectivement. Par comparaison avec d'autres modules comportant également des jambes de composition $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ce module présente des performances prometteuses et démontre le fort potentiel des composés à base d'oxyde In_2O_3 comme thermoélément de type n. Cette étude ouvre de nouvelles perspectives dans l'amélioration des performances de conversion d'énergie des modules composés d'éléments oxydes pour la génération d'électricité à haute température sous air.

Des études complémentaires restent à réaliser concernant la stabilité thermique des éléments composant le module et donc la fiabilité du module en cyclage à haute température. De plus, une optimisation des caractéristiques du module (géométrie, diminution des résistances de contact au niveau des interfaces oxyde / métal) devrait permettre d'atteindre des performances encore accrues.

Références bibliographiques :

- [CHO10] S.-M. Choi, K.-H. Lee, C.-H. Lim, W.-S. Seo, *Oxide-based thermoelectric power generation module using p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-type $(\text{ZnO})_7\text{In}_2\text{O}_3$ legs*, Energy Conversion and Management, 52 [1] (2011) 335
- [FUN04] R. Funahashi, S. Urata, K. Mizuno, T. Kouuchi, M. Mikami, *$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9 / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ thermoelectric devices with high output power density*, Applied Physics Letters, 85 [6] (2004) 1036
- [FUN07] R. Funahashi, S. Urata, *Fabrication and application of an oxide thermoelectric system*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 4 (2007) 297
- [GUI09] E. Guilmeau D. Bérardan, Ch. Simon, A. Maignan, B. Raveau, D. Ovono Ovono and F. Delorme, *Tuning the transport and thermoelectric properties of In_2O_3 bulk ceramics through doping at In-site*, Journal of applied physics, 106 (2009) 053715
- [LEM08] S. Lemonnier, C. Goupil, J. Noudem, E. Guilmeau, *Four-leg $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ unileg thermoelectric device*, Journal of Applied Physics, 104 (2008) 014505
- [MAR07] P. Marques, T. Dannoux, C. Goupil, Brevet Corning WO2007/065954 (2007-06-14)
- [MAT01] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Sodeoka, T. Shimizu, K. Ueno, *Fabrication of an all-oxide thermoelectric power generator*, Applied Physics Letters, 78 [23] (2001) 3627
- [NOU08] J.G. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, E.S. Reddy, E. Guilmeau, C. Goupil, *Thermoelectric ceramics for generators*, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 41
- [NOU09] J.G. Noudem, M. Prevel, A. Veres, D. Chateigner, *Thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics consolidated by Spark Plasma Sintering*, Journal of Electroceramics, 22 [1-3] (2009) 91
- [NOU11] J.G. Noudem, D. Kenfai, D. Chateigner, M. Gomina, *Granular and lamellar thermoelectric oxides consolidated by spark plasma sintering*, Journal of Electronic Materials, 40 [5] (2011) 1100

[PRE07] M. Prevel, E.S. Reddy, O. Perez, W. Kobayashi, I. Terasaki, C. Goupil, J.G. Noudem, *Thermoelectric properties of sintered and textured Nd-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics*, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, 46 [10A] (2007) 6533

[RED05] E.S. Reddy, J.G. Noudem, S. Hebert, C. Goupil, *Fabrication and properties of four-leg oxide thermoelectric modules*, Journal of Physics D: Applied Physics, 38 (2005) 3751

[SHI00] W. Shin, N. Murayama, K. Ikeda, S. Sago, *Fabrication of Oxide Thermoelectric Generator Element*, Japanese Journal of Applied Physics, 39 (2000) 1254

[SHI01] W. Shin, N. Murayama, K. Ikeda, S. Sago, *Thermoelectric power generation using Li-doped NiO and (Ba, Sr)PbO₃ module*, Journal of Power Sources, 103 (2001) 80

[SNY04] G.J. Snyder, *Application of the compatibility factor to the design of segmented and cascaded thermoelectric generators*, Applied physics letters, 84 [13] (2004) 2436

[SOP05] M. Sopicka-Lizer, K. Kozłowska, E. Bobrowska-Grzesik, J. Plewa, H. Altenburg, *Preparation and characterization of calcium cobaltite for thermoelectric application*, Journal of the European Ceramic Society, 25 [12] (2005) 1997

[TOM10] P. Tomeš, R. Robert, M. Trottman, L. Bocher, M.H. Aguirre, A. Bitschi, J. Hejtmánek, A. Weidenkaff, *Synthesis and characterization of new ceramic thermoelectric implemented in a thermoelectric oxide module*, Journal of Electronic Materials, 39 [9] (2010) 1696

[URA07] S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, A. Kosuga, S. Sodeoka, T. Tanaka, *Power generation of a p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / n-type CaMnO_3 module*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 4 [6] (2007) 535

Conclusion générale

Les matériaux oxydes sont actuellement très étudiés pour l'élaboration de dispositifs thermoélectriques efficaces pour des applications de conversion d'énergie à haute température. Les différents travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette thèse visent à établir des relations claires entre la micro/nanostructure de composés oxydes et leurs performances thermoélectriques. Cette étude a été basée sur des composés de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$, en étudiant leur élaboration par des procédés innovants afin de contrôler l'homogénéité des microstructures et la densification des céramiques au cours du frittage. Ces travaux concernent les différentes étapes du procédé céramique : synthèse des poudres, mise en forme et frittage. Dans cette optique, la préparation de poudres par le procédé citrate, la mise en forme par coulage en moule poreux et le frittage par micro-ondes ont été étudiés. Un travail portant sur l'intégration de thermoéléments de composition $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et $\text{In}_{1.994}\text{Sn}_{0.006}\text{O}_3$ dans des dispositifs thermoélectriques oxydes a pu également être mené.

Le procédé citrate s'avère être une technique très adaptée à la synthèse de poudre nanométrique de formulation à base d'oxyde In_2O_3 . En effet, ce procédé a permis l'élaboration de poudres dont la taille de grains est inférieure à 20 nm grâce à un contrôle aisé des paramètres de synthèse. Un autre point important de cette étude concerne la répartition homogène des phases secondaires $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ dans la structure au-delà de la limite de substitution de l'indium par le germanium (de l'ordre de 0,5% atomique). Cette observation a mis en évidence le rôle des phases secondaires sur l'évolution de la conductivité thermique. Le calcul de l'évolution des contributions électronique et phononique à la conductivité thermique a ainsi montré que la présence des phases secondaires $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ entraîne une diminution de la conductivité thermique liée au réseau (diffusion des phonons). Les effets du dopage et la diminution de la conductivité thermique au-delà de la limite de substitution permettent d'atteindre une figure de mérite ZT supérieure à 0,3 à 1000 K pour l'ensemble des compositions $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$, ce qui est comparable à celles mesurées pour des composés de mêmes formulations synthétisés par réaction à l'état solide et présentant des densités plus élevées. Une meilleure densification des échantillons préparés par le procédé citrate devrait donc permettre d'atteindre des performances thermoélectriques accrues.

Une part importante de ce travail de thèse a été également menée sur l'étude d'un procédé de mise en forme par coulage en moule poreux afin d'obtenir une meilleure densification des composés $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ et ainsi améliorer leurs performances thermoélectriques. Cette étude s'est basée sur l'utilisation d'une poudre d'oxyde In_2O_3 commerciale broyée et a tout d'abord nécessité d'étudier la stabilisation de cette poudre en milieu aqueux. Les meilleures conditions de stabilisation et de coulabilité de ces suspensions ont été obtenues lorsque le pH du milieu de dispersion est égal à 5, grâce à une répulsion électrostatique élevée entre les particules (potentiel $\zeta > 35$ mV). L'utilisation de cette technique de mise en forme a permis de préparer des échantillons de formulation

$\text{In}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_3$ présentant des densités proches de la densité théorique à l'issue d'un frittage conventionnel à 1400°C durant 2 heures (rampes de 150°C/heure). Ceci a pu être relié à une mise en ordre optimale des particules dans les échantillons crus. L'amélioration espérée des propriétés thermoélectriques des composés $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ mis en forme par cette technique n'a toutefois pas pu être confirmée à cause d'un problème de pollution des poudres lors de l'étape de broyage entraînant une détérioration des performances thermoélectriques (préparation de composés surdopés), la figure de mérite est alors diminuée de 0,3 à 0,13 à 1000 K. Ce procédé de mise en forme s'avère néanmoins efficace pour améliorer de manière importante la densification des échantillons. De plus, ce procédé offre également la possibilité de préparer des matériaux présentant une grande variété de géométrie, ce qui peut être utile dans la conception de dispositifs thermoélectriques nécessitant une architecture particulière.

De nombreux travaux rapportés actuellement dans la littérature concernent l'élaboration de matériaux nanostructurés dans lesquels les propriétés thermoélectriques peuvent être exacerbées par un découplage des propriétés de transport électrique et thermique. Une partie de ce travail de thèse a été axée sur cette thématique pour les composés oxydes de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ via l'expérimentation d'une technique de frittage rapide non conventionnelle : le frittage micro-ondes. L'étude de différentes conditions et configurations de frittage (utilisation ou non d'un suscepteur) a permis de démontrer la faisabilité de cette technique pour l'élaboration de structures fines (taille de grains < 200 nm), résultant d'un grossissement granulaire limité grâce à un cycle de frittage court (quelques minutes). Cette technique, combinée à une mise en forme par coulage en moule poreux et avec une configuration utilisant un suscepteur SiC/BN, a permis d'améliorer la densification des composés nanostructurés (environ 90% de la densité théorique). Toutefois, une croissance granulaire relativement importante (taille de grains ~ 500 nm) et la présence de porosité dans les matériaux obtenus ne permettent pas d'établir clairement des relations entre les effets de nanostructuration et les performances thermoélectriques de ces composés. Pour cela et en perspective de ce travail, la préparation de nanocéramiques denses nécessite le développement de ce procédé. L'amélioration de la densification pourrait passer par l'application d'une contrainte mécanique ou bien nécessiterait de se tourner vers une autre technique de frittage rapide, le « Spark Plasma Sintering » (SPS). Concernant cette technique de frittage SPS, de récents résultats ont été obtenus au laboratoire sur la densification de nanopoudres d'oxyde In_2O_3 à basse température sous haute pression dans des matrices de haute résistance (en carbure de tungstène). Des nanostructures présentant une taille de grains inférieure à 50 nm et des densités supérieures à 90% ont pu ainsi être obtenues. L'influence de ces nanostructures sur les propriétés thermoélectriques est en cours d'études.

Un travail complémentaire a été également mené sur l'élaboration d'un dispositif thermoélectrique constitué de composés oxydes $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et $\text{In}_{1.994}\text{Sn}_{0.006}\text{O}_3$. Ce travail a nécessité une étude préalable visant à améliorer les qualités d'interfaces au niveau des contacts métalliques avec les thermoéléments du module afin de limiter les résistances de contact. Des résistances de contact optimales ont été obtenues par un polissage préalable des surfaces de contacts, une diminution de la viscosité de la laque d'Ag utilisée pour les contacts. En se basant sur les différents résultats de cette étude, un module composé de 28 couples $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et $\text{In}_{1.994}\text{Sn}_{0.006}\text{O}_3$ a été assemblé et ses performances en génération d'électricité ont été caractérisées. Une puissance maximale de sortie de 479 mW a été obtenue pour un gradient de température de 552 K. Par comparaison avec d'autres dispositifs thermoélectriques utilisant des composés oxydes, la puissance délivrée par le thermogénérateur $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 / \text{In}_{1.994}\text{Sn}_{0.006}\text{O}_3$ apparaît relativement importante.

Les performances des matériaux oxydes restent néanmoins insuffisantes pour développer des applications thermoélectriques à fort rendement. Cependant, les différents travaux réalisés au cours de cette thèse montrent l'importance des procédés d'élaboration utilisés sur les propriétés thermoélectriques des matériaux. Cette étude ouvre donc de nouvelles perspectives pour l'amélioration des propriétés thermoélectriques des composés oxydes via l'utilisation de procédés de synthèse, de mise en forme et de frittage innovants.

Annexes

1. Mesure en température de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck : dispositif ZEM-3 :

Cet appareil (ULVAC-RIKO, figure 1) permet la mesure simultanée du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique des matériaux depuis la température ambiante jusqu'à 800°C. Le dispositif est équipé d'une enceinte dans laquelle sont mesurés les échantillons, la montée en température de l'enceinte étant effectuée au moyen d'un four miroir halogène commandé par des contrôleurs de température (YAMATAKE, modèle SDC30).



Figure 1 : dispositif de mesure en température de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck des matériaux ULVAC-RIKO ZEM-3

Pour la mesure du coefficient Seebeck (figure 2), une différence de température est créée le long de l'échantillon maintenu entre deux électrodes de nickel. Les mesures sont effectuées sous faible pression d'hélium (et non sous atmosphère ambiante) afin d'éviter une dégradation des électrodes en nickel. Les échantillons analysés peuvent être de forme rectangulaire (en général surface $S = 4$ à 16 mm^2 et longueur $5 < l < 22 \text{ mm}$) ou cylindrique ($2 < \varnothing < 4 \text{ mm}$), les deux faces en contact avec les électrodes devant être bien parallèles et polies afin d'avoir un bon contact

électrique. L'échantillon est disposé entre deux blocs d'alumine comportant les électrodes portées à des températures différentes, le gradient de température imposé à l'échantillon correspondant à la différence de température entre ces deux blocs. Deux thermocouples sont placés en contact avec l'échantillon, permettant les mesures des températures T_1 , T_2 et du gradient de température ΔT , tandis que la différence de potentiel ΔV est mesurée entre les deux thermocouples. Le coefficient Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique) est alors calculé selon la relation: $S = \Delta V / \Delta T$.

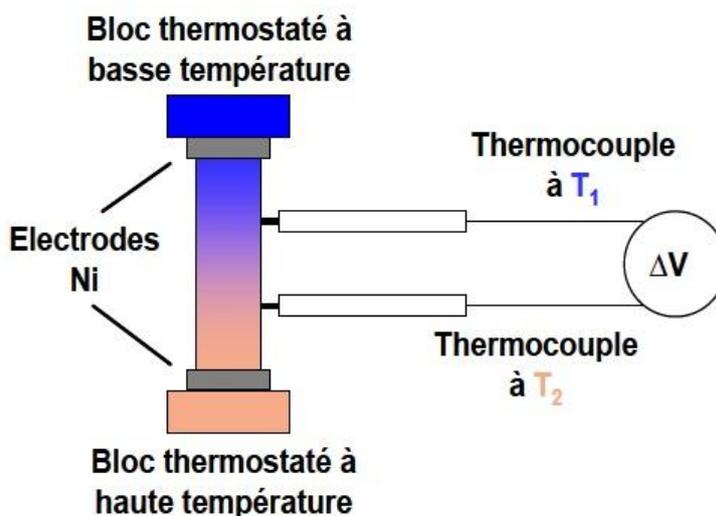


Figure 2 : configuration du ZEM-3 en mesure du coefficient Seebeck

Pour la mesure de la résistivité électrique, la configuration est sensiblement la même. La différence réside dans le fait que, dans ce cas, un courant I d'intensité connue est appliqué le long de l'échantillon par des électrodes placées au niveau des blocs d'alumine (figure 3). La tension mesurée entre les deux thermocouples permet d'obtenir la résistance R du barreau selon la loi d'Ohm. A partir des dimensions de l'échantillon (section S) et connaissant la distance entre les deux thermocouples, le dispositif calcule alors la résistivité électrique : $\rho = R \times (S / l)$.

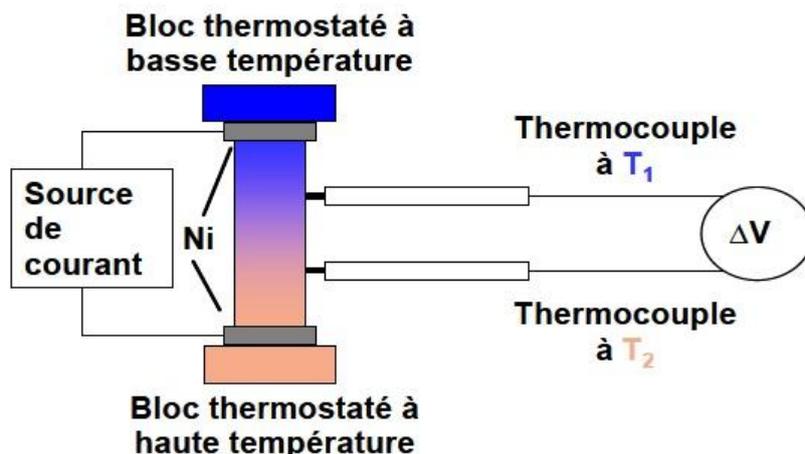


Figure 3 : configuration du ZEM-3 en mesure de la résistivité électrique

II. Mesure du taux de porteurs des échantillons par effet Hall :

Des mesures par effet Hall ont été effectuées à température ambiante afin de déterminer les taux de porteurs des échantillons. Lorsqu'un matériau (sous forme de barreau) est soumis à un courant électrique E et à un champ magnétique B qui lui est perpendiculaire, la trajectoire des porteurs de charge est déviée vers les faces latérales de l'échantillon sous l'effet de la force de Lorentz et il apparaît alors un champ électrique transverse V_H . L'utilisation de ce phénomène, l'effet Hall, permet de mesurer le taux de porteurs de charge dans le matériau à partir de la constante de Hall, R_H .

Les échantillons à mesurer ont été préparés par un polissage préalable et un découpage sous forme de plaques fines d'épaisseur comprise entre 0,15 et 0,25 mm et de surface $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$. Des contacts électriques (en indium) sont déposés aux quatre coins de l'échantillon (figure 4). En appliquant un champ électrique longitudinal (courant I de 5 mA) entre deux coins opposés de l'échantillon, ainsi qu'un champ magnétique perpendiculaire allant de -7 à + 7 T (PPMS Quantum Design), la tension V_H est mesurée entre les deux coins de l'échantillon. Le taux de porteurs n est ensuite déterminé par le calcul du coefficient directeur de la droite $V_H = f(B)$ (figure 4).

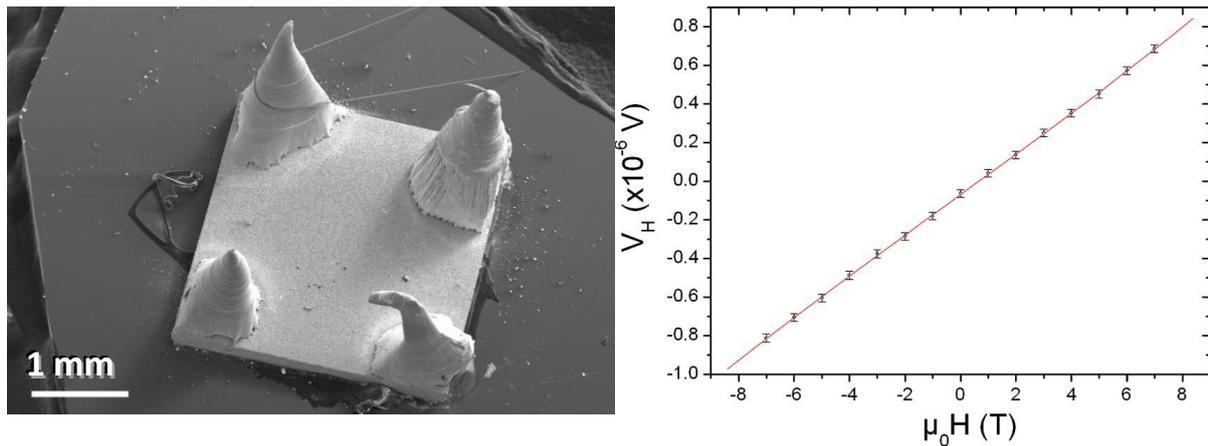


Figure 4 : image MEB montrant la disposition des contacts sur l'échantillon mesuré ; dépendance linéaire de la résistance de Hall avec le champ magnétique pour un échantillon $In_{1.9}Sn_{0.1}O_3$

III. Mesure des propriétés thermiques :

a) Diffusivité thermique :

La méthode « laser flash » est actuellement la méthode la plus utilisée pour déterminer la diffusivité thermique des matériaux solides au-delà de la température ambiante. Le principe de cette technique est présenté à la figure 5. L'échantillon à mesurer, sous forme d'une pastille d'épaisseur connue, est irradié sur l'une de ses faces par un laser (impulsion < 1 ms). L'élévation de température du côté opposé est alors enregistrée par un détecteur (une photodiode, une caméra infrarouge ou un thermocouple), l'impulsion provoquant une élévation de la température sur cette face du fait de la propagation de la chaleur à travers le matériau. L'augmentation de température engendrée par l'impulsion décroît ensuite de façon asymptotique jusqu'à la température ambiante et la durée nécessaire pour atteindre la moitié de la température maximale obtenue, appelée "half time" $t_{1/2}$, permet de déterminer la diffusivité thermique α définie par l'équation suivante (t_h définit l'épaisseur de l'échantillon) :

$$\alpha = \frac{1,37 t_h^2}{\pi^2 t_{1/2}}$$

Les diffusivités thermiques des échantillons étudiés dans cette thèse ont été mesurées par un appareil Netzsch LFA (Laser Flash Apparatus) 457 Microflash System (Figure 5). Le système LFA 457 Microflash utilise un laser ($\lambda = 1064$ nm) et un détecteur infrarouge de composition InSb. La diffusivité thermique des échantillons a été déterminée sous air entre 300 K et 873 K par palier de 50

K. Chaque mesure a été répétée 3 fois à chaque palier et la diffusivité thermique est finalement calculée par le logiciel « Netzsch Proteus LFA analysis ».

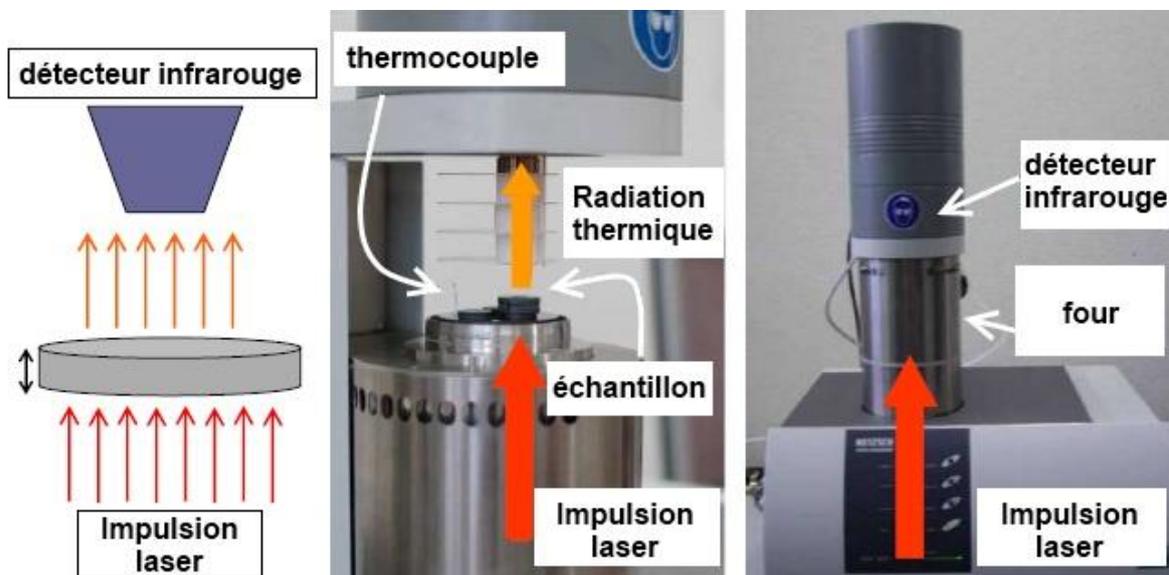


Figure 5 : représentation schématique du principe de la méthode « Laser Flash » ; photos et description du dispositif Netzsch LFA 457 Microflash thermal diffusivity instrument

b) Chaleur spécifique :

La mesure de la chaleur spécifique est obtenue à l'aide d'un appareil d'analyse thermique différentielle couplé à une thermogravimétrie (Netzsch DSC 404C Pegasus). Une différence de température est mesurée entre le matériau à tester et un composé de référence inerte thermiquement dans la gamme de température de mesure. Cette méthode permet de détecter toute transformation de type endothermique ou exothermique et, dès lors, permet d'accéder à la chaleur spécifique. La mesure de la chaleur spécifique nécessite trois étapes :

- une étape de calibration (ou mesure de la ligne de base) : mesure avec deux creusets vides dans des conditions expérimentales identiques à celles de la mesure de l'échantillon à caractériser
- une mesure d'un échantillon de référence (un saphire) : l'échantillon de référence possède une chaleur spécifique connue, ainsi qu'une masse définie, et est mesuré dans les mêmes conditions expérimentales que celles définies pour le matériau à mesurer

- mesure de l'échantillon de chaleur spécifique inconnue : l'échantillon présente une masse connue m

La mesure de la chaleur spécifique des différents échantillons a été réalisée sous air synthétique (N_2 : 80 mL/min et O_2 : 20 mL/min) dans une gamme de température allant de l'ambiante à 800 K.

IV. Potentiel ζ : mesure par acoustophorèse :

La technique de mesure par acoustophorèse est utilisée pour déterminer la valeur du potentiel électrostatique entre des particules mises en suspension. La technique de mesure du potentiel ζ par acoustophorèse consiste à appliquer un champ électrique alternatif à une fréquence donnée et à mesurer l'amplitude de l'onde acoustique générée dans le milieu de dispersion. Au cours de la mesure, le champ alternatif entraîne l'oscillation des particules en suspension à cette fréquence. Le liquide présent autour des particules se met également en mouvement mais, du fait des différences de densité et de permittivité, le mouvement créé n'est pas en phase. L'onde acoustique détectée (son amplitude et sa phase) est alors enregistrée en fonction de la fréquence appliquée (entre 300 kHz et 11,5 MHz), puis le potentiel ζ est calculé à partir de ce spectre.

L'appareil utilisé pour la mesure du potentiel ζ de particules In_2O_3 en suspension est un dispositif Model DT-1200 de Dispersion Technology (figure 6). Celui-ci est également équipé d'un logiciel permettant la titration automatique en pH de la suspension, permettant ainsi la détermination du point isoélectrique.

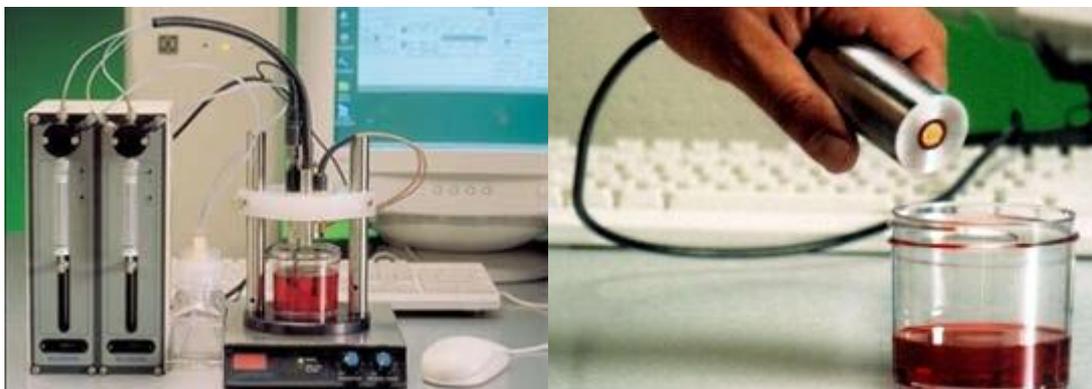


Figure 6 : appareillage utilisé pour la mesure du potentiel ζ

V. Mesure de sédimentation : dispositif Turbiscan MA 2000 :

Le système Turbiscan MA 2000 est composé d'une tête de détection se déplaçant de haut en bas le long d'un tube cylindrique transparent fermé à ses deux extrémités et contenant la suspension à analyser (figure 7). La tête de détection est équipée d'une source lumineuse (infrarouges de longueur d'onde $\lambda = 850$ nm) et de deux détecteurs synchronisés. Le premier détecteur analyse la lumière traversant l'échantillon (faisceau transmis à travers le surnageant), tandis que le second analyse la lumière rétrodiffusée (lumière réfléchiée par les particules). La tête de détection analyse l'échantillon sur toute sa hauteur (environ 65 mm) et procède à l'acquisition des données transmises et rétrodiffusées tous les 40 μ m (1625 acquisitions des données transmises et rétrodiffusées par scan).

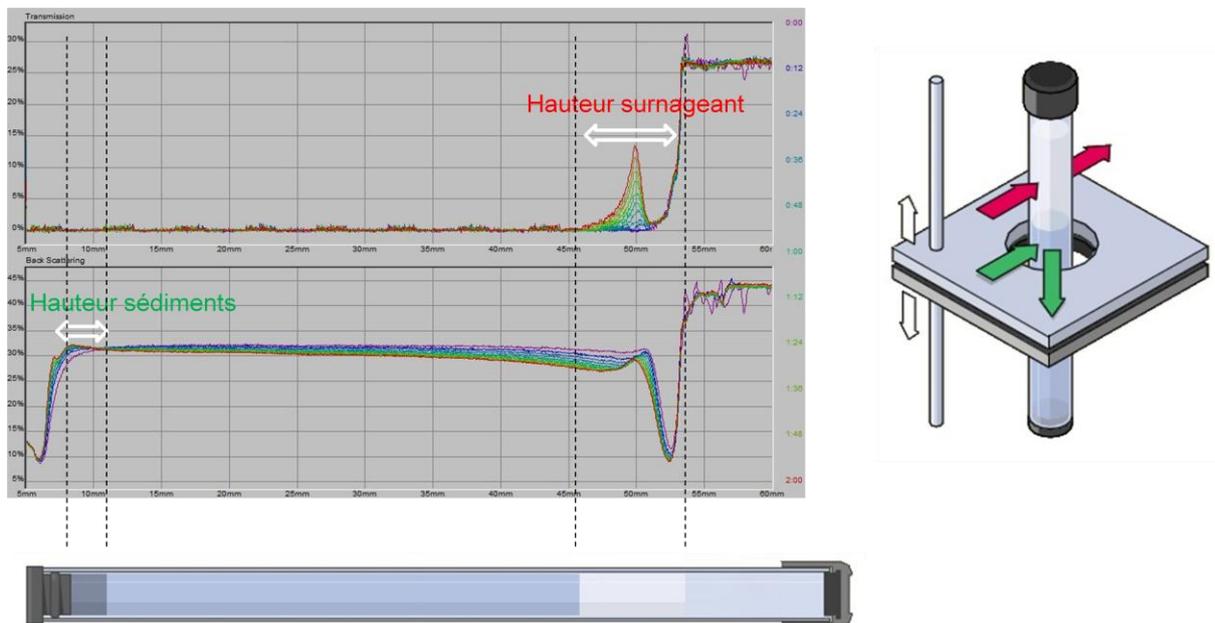


Figure 7 : principe du système Turbiscan MA 2000 pour l'analyse de la stabilité des suspensions

VI. Densification par frittage SPS (Spark Plasma Sintering) :

a) Principe :

A la différence des procédés de frittage conventionnels dans des fours radiatifs classiques, le procédé SPS (Spark Plasma Sintering) permet de densifier directement un échantillon pulvérulent par effet Joule grâce à l'action conjointe d'une pression uniaxiale et d'un courant électrique pulsé. Le

processus se déroule en quelques minutes alors que plusieurs heures sont nécessaires pour obtenir un matériau de même densité par un frittage conventionnel. Ces durées de frittage très courtes permettent de fortement limiter la croissance granulaire, rendant cette technique parfaitement appropriée pour la réalisation de composés nanostructurés.

b) Fabrication des matériaux massifs :

La densification des échantillons par SPS s'opère dans des matrices en graphite (Figure 8a) ou en carbure de tungstène lorsque des pressions plus importantes veulent être atteintes (figure 8b). L'intérieur de ces matrices est recouvert d'un papier de graphite découpé (papyex) afin d'éviter la mise en contact de la poudre à fritter avec le graphite (problème de réduction) et permet également de faciliter le démoulage. Le piston inférieur, une rondelle de papyex, la poudre à fritter, une rondelle de papyex et le piston supérieur sont ensuite successivement mis en place. L'ensemble est alors disposé dans la chambre du SPS (figure 8b). Le vide est ensuite fait dans l'enceinte du SPS, puis le processus de frittage est démarré. A l'issue du frittage, il est généralement nécessaire de réaliser un traitement thermique de la pièce frittée afin d'éliminer le graphite provenant du papyex. Le traitement thermique utilisé pour les différents échantillons frittés par SPS étudiés au cours de ce travail de thèse est de 800°C durant 2 heures.

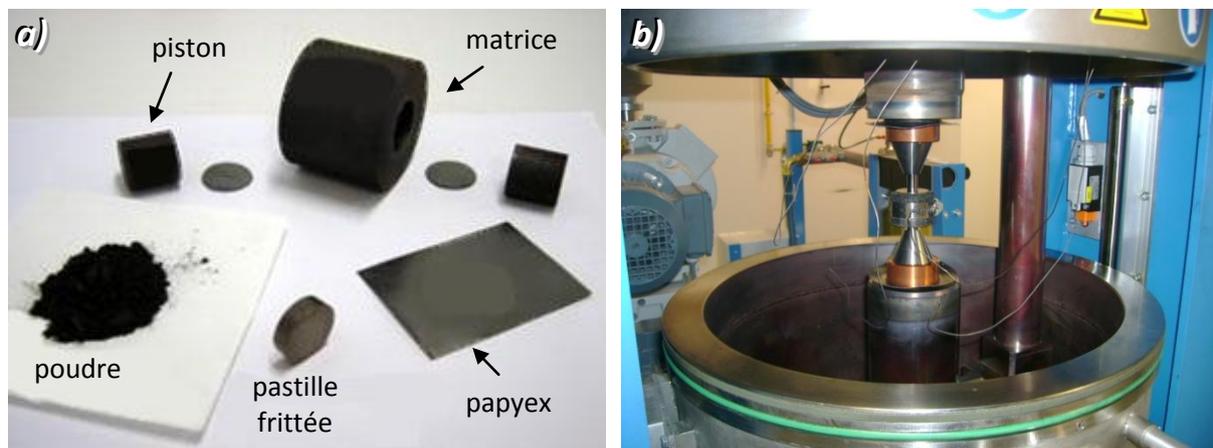


Figure 8 : (a) photographies des différentes parties constituant la matrice en graphite ; (b) échantillon mis en place dans la chambre de l'appareil de frittage flash SPS (matrice en WC)

VII. *Frittage micro-ondes :*

a) Principe du frittage micro-ondes : interactions micro-ondes/matière :

Les micro-ondes sont les radiations électromagnétiques possédant une longueur d'onde comprise entre 1 mm et 1 m, pour des fréquences de l'ordre de 1 à 300 GHz environ. La propagation de ces ondes vers le matériau va conduire à un transfert d'énergie vers celui-ci. Sous l'effet du champ électromagnétique, les charges mobiles (conduction σ) et fixes qui constituent la matière vont s'orienter de façon plus ou moins importante. En appliquant un champ alternatif, les charges vont osciller. Lorsque les fréquences utilisées deviennent trop importantes, les charges ne peuvent plus suivre la fréquence du champ et ce déphasage entre le champ d'excitation et la réponse des charges est alors à l'origine d'une absorption d'énergie et donc du phénomène de chauffage. En fonction de ses caractéristiques physiques et chimiques, le matériau se comportera de trois manières différentes lors du chauffage micro-ondes :

- matériau transparent : les micro-ondes passent à travers le matériau ou en ressortent peu atténuées. Néanmoins, ce comportement peut évoluer avec la température.
- matériau opaque : dans les matériaux conducteurs, les micro-ondes ne pénètrent pas dans le matériau et sont réfléchies à sa surface.
- matériau absorbant : tout ou partie du rayonnement micro-ondes est absorbé par le matériau.

Pour les matériaux absorbant le rayonnement micro-ondes, un chauffage « direct » peut donc être mis en œuvre en exposant directement le matériau aux micro-ondes. Afin d'homogénéiser la distribution en température au sein de l'échantillon, il peut être parfois nécessaire de recourir à un écran thermique, un matériau transparent aux micro-ondes. Cet écran est destiné à confiner le matériau exposé au rayonnement micro-ondes et permet ainsi de diminuer les gradients thermiques cœur-surface.

Dans le cas de matériaux transparents ou opaques, le chauffage par micro-ondes est possible si on a recours à d'autres configurations de chauffage, appelées « hybride » ou « indirect » (figure 9). Pour ces deux types de chauffage, un troisième matériau absorbant appelé susceptible est disposé autour du matériau à traiter et lui transmet l'énergie micro-ondes par rayonnement infrarouge : soit l'élévation de la température de l'échantillon traité n'est due qu'à la proximité du susceptible (chauffage indirect), soit l'échantillon peut également absorber une fraction de l'énergie micro-ondes au-delà d'une certaine température par couplage, en plus du rayonnement reçu (chauffage hybride).

Cette configuration est très utilisée afin d'obtenir des conditions thermiques optimales pour obtenir une bonne reproductibilité des conditions de frittage.

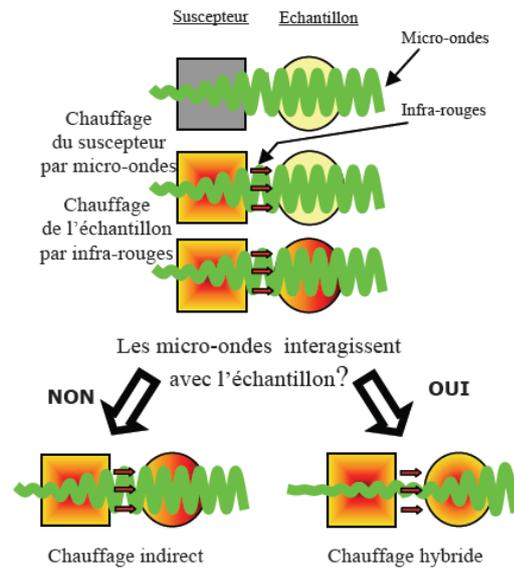


Figure 9 : illustration des configurations de chauffage « indirect » ou « hybride »

b) Appareillage micro-ondes :

L'appareillage micro-ondes, appelé « banc micro-ondes », est composé d'une succession d'éléments allant du générateur d'hyperfréquences à l'applicateur contenant l'échantillon (figure 10).

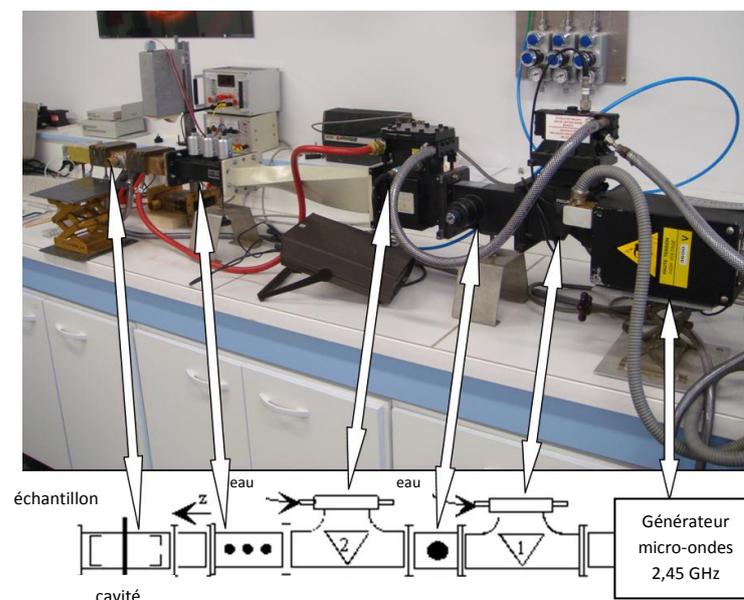


Figure 10 : photographie et représentation schématique du four micro-ondes monomode utilisé au laboratoire CRISMAT

La production du rayonnement micro-ondes est assurée par un magnétron. L'appareillage micro-ondes utilisé au laboratoire CRISMAT est un four micro-ondes monomode, dont la photographie est présentée à la figure 10. Dans ce dispositif, la source micro-ondes utilisée présente une gamme en puissance allant de 0 à 2000 W pour une fréquence de 2,45 GHz (Sairem GMP20KSM). Les ondes électromagnétiques produites par le magnétron sont canalisées par réflexions multiples sur les parois internes d'un guide creux conducteur rectangulaire. Le transfert final de l'énergie micro-ondes vers le matériau est effectué dans un volume limité par une surface conductrice fermée, appelé applicateur électromagnétique (ou cavité). La longueur de la cavité peut ainsi être ajustée par les positions de deux éléments afin de placer l'échantillon à traiter au maximum du champ électrique ou magnétique. Dans le dispositif utilisé lors de cette étude, l'applicateur électromagnétique est de forme rectangulaire et l'échantillon à traiter est disposé au centre de la cavité.

VIII. Détermination des résistances de contact :

a) Méthode TLM :

- Principe :

Cette méthode consiste à placer, sur un barreau du matériau étudié et à différents intervalles, des plots métalliques se comportant comme des contacts. En appliquant un courant d'intensité connue et en relevant la tension, il est possible par la loi d'Ohm d'extraire la résistance électrique entre les plots. Ainsi, la résistance calculée varie en fonction de l'écart existant entre les contacts. Plus précisément, cette résistance est constituée d'un terme fixe, la somme des deux résistances de contact $2R_c$, et d'un terme variable, la résistance du barreau R_b , qui est une fonction linéaire de la distance x qui sépare les plots. La résistance calculée R_T est donc reliée à la résistance de contact par la relation:

$$R_T = 2R_c + R_b$$

La configuration TLM est illustrée par le schéma de la figure 11 a).

Il apparaît clairement que la fonction $R_T = f(x)$ est une droite de pente R_b et d'ordonnée à l'origine $2R_c$. Il est alors aisé d'extraire la valeur de la résistance de contact R_c , puis d'en déduire la résistance spécifique de contact R_c à partir de la section du barreau. La figure 11 b) présente le graphe classiquement obtenu en traçant la fonction $R_T = f(x)$:

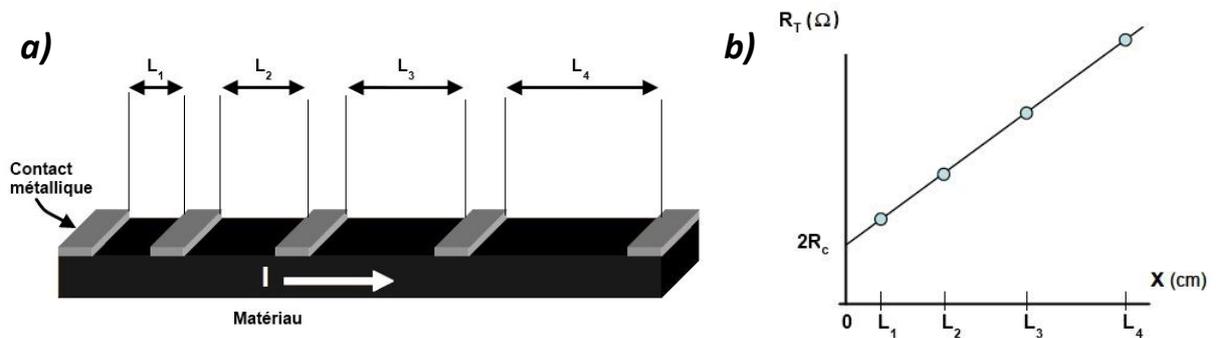


Figure 11 : mise en place des contacts pour une mesure TLM (a) ; graphe de la fonction $R_T = f(x)$ obtenue (b)

- Développement du dispositif TLM

Dans le cadre de l'étude des interfaces de contact, les échantillons à caractériser ne présentent pas tout à fait la même architecture que celle proposée dans la méthode TLM. En effet, le choix de considérer des modules constitués d'une jambe implique que les contacts métalliques se situent aux extrémités de l'échantillon et non en surface. Cette méthode de mesure a donc été modifiée. La figure 12 est un schéma d'un échantillon caractérisé lors de cette étude.

Le principe reste globalement le même, à la différence qu'ici, une seule des deux pointes se trouve sur un contact métallique. La seconde pointe, mobile, se déplace le long du barreau et entre en contact à différentes distances de valeurs connues grâce à l'utilisation d'une vis micrométrique. En appliquant un courant et en relevant la tension, la résistance R_T est alors calculée. Cette résistance est toujours constituée d'un terme variable R_b , correspondant à la résistance du matériau entre les deux pointes, et d'un terme fixe qui, cette fois-ci, correspond à la résistance d'un seul contact métallique. La droite obtenue présente alors une pente de valeur R_b mais une ordonnée à l'origine R_c .

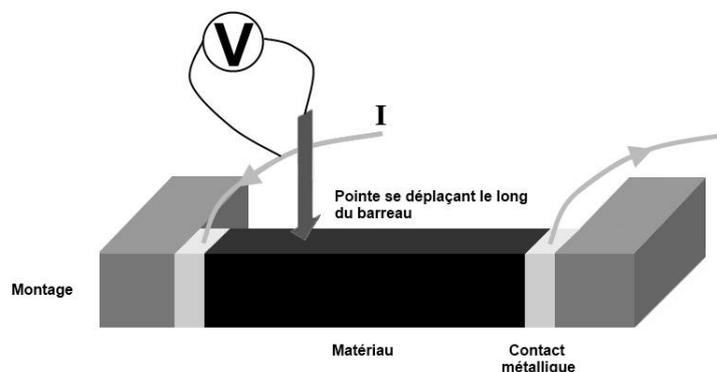


Figure 12 : schéma du dispositif TLM modifié

b) Méthode quatre pointes :

Dans ce montage, le passage d'un courant électrique d'intensité I est assuré par deux contacts métalliques connectés aux extrémités d'un échantillon sous forme de barreau parallélépipédique. La tension résultante ΔT est mesurée aux bornes de deux autres contacts métalliques, distants d'une longueur l (figure 13).

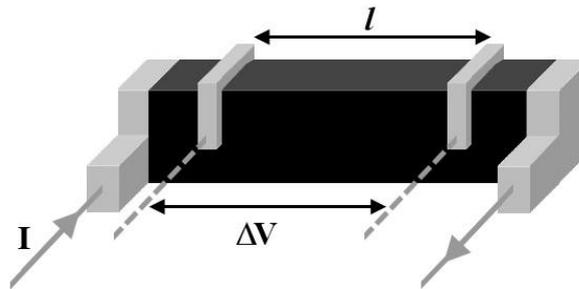


Figure 13 : représentation schématique du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode « quatre pointes » sur un échantillon parallélépipédique. Le courant I circule entre les contacts externes alors que les contacts internes servent à la mesure de la tension ΔV

La résistivité électrique, ρ , est définie à partir de la loi d'Ohm par l'équation suivante dans laquelle S représente la section droite de l'échantillon:

$$\rho = \frac{\Delta V S}{I l}$$

Il est important de rappeler que lors du passage d'un courant continu, un gradient de température s'établit le long du barreau (manifestation de l'effet Peltier) et, de ce fait, une tension additionnelle à la tension ohmique est engendrée par effet Seebeck. Pour s'affranchir de ce problème, les mesures doivent donc être réalisées à l'aide d'un courant de faible intensité sur une courte durée. Une autre manière de contourner ce problème est de travailler avec un courant alternatif.

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur l'étude des relations procédé, micro/nanostructures et propriétés thermoélectriques de composés oxydes de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$. Dans ce contexte, des techniques de synthèse des poudres par chimie douce (procédé citrate), de mise en forme en milieu liquide (coulage en moule poreux) et de frittage non conventionnel des céramiques (frittage micro-ondes) ont été développées.

Par comparaison à des procédés d'élaboration classiques, le développement du procédé citrate a permis la préparation de microstructures homogènes permettant d'optimiser les propriétés de transport. La figure de mérite ZT des composés $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ atteint ainsi des valeurs supérieures à 0,3 à 1000 K. Afin de mieux contrôler la densification pendant le frittage, l'utilisation d'une technique de mise en forme par coulage en moule poreux a été expérimentée et des densités après frittage proches de la densité théorique ont pu être obtenues grâce à une mise en ordre optimisée des particules dans les composés crus. Le développement du frittage micro-ondes à ce type de matériau a par ailleurs permis d'obtenir des microstructures très fines (taille de grains inférieure à 500 nm). Un dispositif thermoélectrique (surface de $35 \times 40 \text{ mm}^2$, 56 jambes) de formulations $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et $\text{In}_{1.994}\text{Sn}_{0.006}\text{O}_3$ a été également réalisé. Celui-ci délivre une puissance de 480 mW pour un gradient de température de 550 K.

Ces différentes études ouvrent des perspectives intéressantes dans l'élaboration de composés et de dispositifs thermoélectriques à base d'éléments oxydes présentant des performances accrues.

Synthesis, shaping and sintering processes of $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ thermoelectric ceramics

This work is focused on the relationships between manufacturing process, micro/nano structure and thermoelectric properties of electron doped $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ ceramics. For that purpose, the processing of nanopowders by soft chemistry (citrate gel process), ceramic forming process (Slip-casting) and fast sintering technique (microwave sintering) have been investigated.

Compared to conventional synthesis process, the development of the citrate gel process allows to prepare homogeneous microstructures with improved thermoelectric properties. The figure of merit ZT of $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ compounds reaches values higher than 0,3 at 1000 K. In order to increase the densification during sintering, the slip casting shaping process has been studied. Sintered compounds prepared by this technique exhibit densities closed to the theoretical value thanks to an optimized arrangement of particles in the green bulks. Otherwise, the development of microwave sintering enables the preparation of fine microstructures (grain size lower than 500 nm).

Moreover, the conception of a thermoelectric device prepared with $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Sn doped In_2O_3 compounds was also carried out. Output power of about 480 mW has been reached for a 56 legs module with a temperature difference of 550 K.

The different results obtained during this PhD study appear to be interesting for the development of oxide compounds and oxide based thermoelectric devices with improved thermoelectric performances.

Discipline : Sciences, Chimie des matériaux

Laboratoire CRISMAT UMR 6508, 6 Bd Maréchal Juin, 14050 Caen cedex

Laboratoire LCIS-GREENMAT, Institut de Chimie B6, Allée de la Chimie 3, 4000 Liège (Sart-Tilman)