

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Ecole Nationale Supérieure Polytechnique
Département De Métallurgie



MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : HAZMOUNE Abdessalam

Ingénieur d'état en métallurgie

*Etude des propriétés thermoélectriques du semi-
conducteur Zn_4Sb_3 élaboré par la méthode de
Bridgman*

Présenté devant le jury :

Président : F.HELLAL, professeur à l' ENSP

Rapporteur : M.CHITROUB, professeur à l'ENSP

Examineurs : N.BELDJOUDI, professeur à l'USTHB

N.KECHOUD, chargée de cours à l'ENSP

A.DAIMELLAH, chargé de cours à l'ENSP.

2009

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تحسين الخصائص الكهروحرارية لمركب Zn_4Sb_3 المنشأ بطريقة بريدجمان في درجات الحرارة المثلى من أجل استعماله في مجال توليد الطاقة الكهربائية.

وكذلك فإن التحليل العام للنتائج المستخرجة عن طريق التشخيص عند درجة 300 كالفن على طول قطعة المادة Zn_4Sb_3 المتحصل عليها بطريقة بريدجمان يدل على أن الخصائص الكهروحرارية المميزة تعني أساساً مواد ذات تركيبة سطوكيومترية.

الكلمات المفتاحية: المواد الكهروحرارية، خلائط الزنك والأنتيموان، أنصاف النواقل.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les performances thermoélectriques du matériau Zn_4Sb_3 élaboré par la méthode de Bridgman à la température ambiante en vue de les utiliser dans le domaine de la génération électrique.

Aussi l'examen global des résultats obtenus à partir de la caractérisation à 30K le long du lingot Zn_4Sb_3 obtenu par la méthode de Bridgman montre que des propriétés thermoélectriques intéressantes concernent principalement des matériaux de composition stœchiométrique.

Mots clefs : Matériaux thermoélectriques, alliages de zinc et d'antimoine, semi-conducteurs.

Abstract

The aim of this work is study the thermoelectric performance of Zn_4Sb_3 material using Bridgman method at room temperature in order to use them in electricity generation.

The global examination of the results obtained from the characterization at 300°K along the Zn_4Sb_3 ingot obtained by the Bridgman method shows that the interesting thermoelectric properties chiefly concern material of stœchiometric composition.

Keys words: thermoelectric materials, zinc and antimony alloys, semi-conductors.

Dédicaces

Je dédie ce travail

- *A mes parents qui me sont les plus chers au monde.*
- *A tous mes frères et à toutes mes sœurs ainsi qu'à leurs enfants.*
- *A toute la famille Hazmoune.*
- *A tous mes amis et surtout Seddik, Abdelhak, Rachid, Amine, Hacène.*
- *A tous mes collègues et surtout DJamel, Ahmed, Mustapha, Abdessalam.*
- *A tous ceux qui me sont chers*
- *A tous ceux qui m'ont aidé de loin et de près.*

Abdou.

Remerciements

Louange à Allah Maître des univers de m'avoir aidé à réaliser ce modeste travail.

Qu'il me soit permis de remercier et d'exprimer ma profonde gratitude à mes parents en priant Allah d'accueillir mon cher père en son vaste paradis et garder et prendre soin de ma chère mère.

Mes remerciements particuliers à mon frère Chérif et à tous mes frères et à toutes mes sœurs.

Je tiens à remercier Mr.CHITROUB mon promoteur, pour m'avoir confié un travail aussi intéressant.

Que Mr le président de jury, trouve ici mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

Que les membres du jury trouvent ici l'expression de mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Cette liste de remerciements n'est pas exhaustive, que tous ceux avec lesquels j'ai interagi lors de ce travail, sans toutefois les citer ci-dessus, sachent que leur contribution à la réalisation de ce mémoire a été grandement appréciée.

Abdessalam

Sommaire

| | |
|---------------------------|---|
| <i>Introduction</i> | 2 |
|---------------------------|---|

Chapitre I : Etude bibliographique

| | |
|--|----|
| <i>I.1 Evaluation d'un matériau thermoélectrique</i> | 5 |
| <i>I.1.1 Le rendement et facteur de mérite</i> | 5 |
| <i>I.1.2 Influence de la conductivité thermique</i> | 9 |
| <i>I.1.3 Le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique</i> | 10 |
| <i>I.1.4 Conclusion</i> | 12 |
| <i>I.2 Propriétés générales de Zn_4Sb_3</i> | 12 |
| <i>I.2.1 Diagramme de phase du système (Zn, Sb)</i> | 12 |
| <i>I.2.2 Cristallographie du composé</i> | 13 |
| <i>I.2.3 Les propriétés électriques et thermiques de Zn_4Sb_3</i> | 14 |
| <i>I.3 Ségrégation chimique le long du lingot</i> | 15 |

Chapitre II : Méthodes expérimentale

| | |
|--|----|
| <i>II.1 Elaboration des cristaux</i> | 20 |
| <i>II.2 Caractérisation à 300K</i> | 22 |
| <i>II.2.1 Principe de mesures – causes d'erreurs</i> | 22 |
| <i>II.2.1.1 Effet Seebeck</i> | 22 |
| <i>II.2.1.2 Conductivité thermique</i> | 25 |
| <i>II.2.1.2.1 Méthodes statiques</i> | 25 |
| <i>II.2.1.2.2 Méthodes dynamiques</i> | 26 |

| | |
|---|-----------|
| <i>II.2.1.2.3 Méthodes comparatives</i> | <i>26</i> |
| <i>II.2.2 Réalisation pratique de l'appareillage de mesure.....</i> | <i>27</i> |
| <i>II.2.2.1 Echantillons : Dimensions Interfaces.....</i> | <i>28</i> |
| <i>II.2.2.2 Appareillage.....</i> | <i>28</i> |
| <i>II.2.2.3 Procédé de mesure.....</i> | <i>30</i> |
| <i>II.2.2.3.1 Effet Seebeck S.....</i> | <i>30</i> |
| <i>II.2.2.3.2 Conductivité thermique λ.....</i> | <i>30</i> |

Chapitre III : Résultats

| | |
|---|-----------|
| <i>III.1 Pouvoir thermo électrique.....</i> | <i>35</i> |
| <i>III.2 Résistivité électrique.....</i> | <i>35</i> |
| <i>III.3 Conductivité thermique.....</i> | <i>36</i> |
| <i>III.4 Facteur de mérite.....</i> | <i>38</i> |
| <i>III.5 Qualité cristalline du lingot Zn_4Sb_3.....</i> | <i>38</i> |

Chapitre IV : Analyse des résultats

| | |
|---|-----------|
| <i>IV.2 Les propriétés de transport.....</i> | <i>41</i> |
| <i>IV.2.1 La conductivité électrique.....</i> | <i>44</i> |
| <i>IV.2.1 La conductivité thermique.....</i> | <i>44</i> |
| <i>IV.3 Essai de modélisation.....</i> | <i>45</i> |
| <i>Conclusion générale.....</i> | <i>47</i> |
| <i>Références bibliographiques.....</i> | <i>50</i> |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| | 6 |
| <i>Figure I.1 Les trois modes d'emploi des thermo éléments.....</i> | 12 |
| <i>Figure I.2 Diagramme de phase du système (Zn, Sb).....</i> | 13 |
| <i>Figure I.3 : Structure cristalline de Zn₄Sb₃.....</i> | |
| <i>Figure II.1 : Schéma du montage expérimental pour la synthèse des monocristaux de Zn₄Sb₃.....</i> | 17 |
| <i>Figure II.2 : Installation de pompage et de scellement des ampoules de quartz.....</i> | 18 |
| <i>Figure II.2 : Installation de pompage et de scellement des ampoules de quartz.....</i> | 19 |
| <i>Figure II.3 : Principe de mesure de l'effet Seebeck</i> | 20 |
| <i>Figure II.4 : Mesure de S (cas d'un matériau à faible conductivité thermique).....</i> | 23 |
| <i>Figure II.5 : Mesure de la conductivité thermique λ (méthode comparative).....</i> | 24 |
| <i>Figure II.6 : Echantillon brasé.....</i> | 25 |
| <i>Figure II.7 : Appareillage.....</i> | 26 |
| <i>Figure II.8 : Appareillage de mesure de λ schématisé.....</i> | 29 |
| <i>Figure II.9 : Réalisation pratique de montage destiné à mesurer S et λ.....</i> | 31 |
| <i>Figure III.1: Pouvoir thermoélectrique S le long du lingot.....</i> | 32 |
| <i>Figure III.2: Résistivité électrique le long du lingot.....</i> | 33 |
| <i>Figure III.3 : Conductivité thermique le long du lingot.....</i> | 33 |
| <i>Figure III.4. Conductivité thermique en fonction de la conductivité électrique.....</i> | 34 |
| <i>Figure III.5. Facteur de mérite en fonction de la conductivité électrique.....</i> | 35 |
| <i>Figure III.6 : Image de l'échantillon n°1 obtenue par la microsonde Castaing.....</i> | |
| <i>Figure III.7 : Analyse quantitative par la microsonde Castaing le long d'un axe de l'échantillon n°1 en traversant un point noir.....</i> | 35 |
| | 36 |

| | |
|---|-----------|
| <i>Figure III.8 Profil de la diffraction aux rayons X de l'échantillon n°1.....</i> | <i>44</i> |
| <i>Figure IV.1 les valeurs de S en fonction du nombre η.....</i> | <i>44</i> |
| <i>Figure IV.2 les valeurs de Z en fonction du nombre η.....</i> | |

Liste des tableaux *12*

| | |
|---|-----------|
| <i>Tableau I.1- : Structure et paramètres de maille de Zn₄Sb₃, forme basse température...</i> | <i>14</i> |
| <i>Tableau I.2- : Propriétés thermoélectriques à la température ambiante de Zn₄Sb₃.....</i> | <i>27</i> |
| <i>Tableau II.1 : Déroulement de mesure de λ.....</i> | <i>30</i> |
| <i>Tableau II.1 : Résultats obtenus de chaque rondelle du lingot.....</i> | |

Introduction Générale

Introduction

La croissance dans les applications commerciales de dispositifs thermoélectriques dépend essentiellement de l'augmentation du facteur de mérite Z des matériaux utilisés. Le facteur de mérite est défini comme $ZT = S^2 \sigma T / \lambda$, où S est le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique et λ la conductivité thermique. Les matériaux thermoélectriques utilisés dans la génération de l'énergie peuvent être divisés en trois catégories selon l'intervalle de température d'utilisation. Le tellure de bismuth et ses alliages fonctionnent de la température ambiante à environ 500K. Dans la fourchette intermédiaire (600-900K), les alliages à base PbTe et TAGS (Te-Ag-Ge-Sb) sont les matériaux les plus efficaces. A des températures plus élevées (1000-1300K) les alliages Si-Ge sont utilisés dans des dispositifs de génération d'énergie essentiellement pour des applications spatiales. Malgré son faible rendement, FeSi_2 a aussi été utilisé dans les dispositifs d'énergie, car il est bon marché. Les dispositifs thermoélectriques sont fiables, peuvent travailler sans aucune surveillance dans des environnements hostiles et ne sont pas nocifs pour l'environnement, mais le besoin se fait sentir pour des nouveaux matériaux plus efficaces pour élargir leur champ d'application.

A cause de la forte demande pour les matériaux de substitution par le marché, des matériaux alternatifs sont demandés avec urgence pour remplacer les alliages Pb-Te. Le système Zn-Sb a été mis en évidence pour travailler dans l'intervalle intermédiaire de température [1,2]. Trois composés intermétalliques existent dans le système Zn-Sb, ainsi que trois structures pour Zn_4Sb_3 . La liaison initiale et des tests de stabilité ont montré que ces matériaux peuvent être intégrés dans des dispositifs qui pourraient être utilisés dans une multitude d'applications incluant la récupération de chaleur dans des centrales d'énergie et dans l'industrie automobile [3]. La préparation du semi-conducteur thermoélectrique monocristallin Zn_4Sb_3 devient une tâche plutôt compliquée et la plupart des processus sont peu adaptés à une production industrielle. Peu d'études sur les propriétés électriques et thermoélectriques de Zn_4Sb_3 ont été effectuées [4-6], mais les résultats sont quelquefois contradictoires. On a aussi essayé de doper le composé avec différentes impuretés [7].

Le but de cette étude est de caractériser à la température ambiante le composé semi-conducteur Zn_4Sb_3 élaboré par la méthode de Bridgman. La caractérisation a porté sur les mesures électriques et thermiques ainsi que les mesures du coefficient de Seebeck. Les résultats sont discutés en termes du facteur de mérite optimal du matériau.

Après un rappel bibliographique des études concernant le composé Zn_4Sb_3 (chapitre I) nous décrivons les techniques expérimentales mises en œuvre en précisant l'appareillage et les méthodes de mesures réalisées pour effectuer le présent travail (chapitre II). Au chapitre III nous décrivons la méthode de préparation des échantillons et nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus.

L'analyse des résultats est rendue très difficile par suite de la ségrégation du zinc le long du lingot. Un essai d'analyse quantitative concernant la diffusion des porteurs sera présenté au chapitre IV.

Chapitre I

Etude bibliographique

Les nombreuses recherches sur Zn_4Sb_3 ont été initiées récemment. Ces recherches proposent d'utiliser le composé Zn_4Sb_3 pour la conception de générateurs thermoélectriques destinés à convertir l'énergie électrique en énergie thermique et inversement. Les propriétés physiques de ce composé ont été étudiées en détail (structure de bande, propriétés optiques, influence des impuretés etc...). Beaucoup d'efforts ont été réalisés pour obtenir des composés de meilleures performances en améliorant les conditions de croissance des cristaux ou en essayant d'améliorer leur homogénéité.

Malgré les nombreuses études réalisées, bien des questions restent encore posées il n'y a par exemple, aucune donnée concernant les écarts à la stœchiométrie et leur influence sur les propriétés thermoélectriques des matériaux.

Il nous a donc semblé nécessaire de décrire rapidement les modèles visant à évaluer un matériau thermoélectrique pour essayer de comprendre les résultats publiés.

I.1 Evaluation d'un matériau thermoélectrique

I.1.1 Le rendement et facteur de mérite

Les dispositifs thermoélectriques convertissent l'énergie thermique en énergie électrique, ou l'inverse et en absence d'un champ magnétique dépendent de l'effet Seebeck et de l'effet Peltier et à un degré moindre de l'effet Thomson des matériaux constituants.

Ces effets sont définis, comme suit :

Effet Seebeck (S): Considérons un circuit constitué de deux matériaux différents $b - a - b$. Si les jonctions $b - a$ et $a - b$ sont maintenues à des températures différentes le circuit est parcouru par un courant. La mesure absolue de l'effet par un couple donne le pouvoir thermoélectrique mesuré comme une différence de potentiel établie par une différence de température de un degré quand le circuit est ouvert.

$$S_{ab} = \Delta V / \Delta T$$

Effet Peltier (Π) : Quand un courant électrique I traverse la jonction de deux conducteurs différents a et b , de la chaleur est en général libérée ou absorbée par la jonction

$$\Pi_{ab} = Q_{ab} / I$$

Effet Thomson : Quand un courant électrique traverse un conducteur homogène soumis à un gradient de température, une certaine quantité de chaleur est absorbée ou libérée.

La (**figure I.1**) montre schématiquement les trois possibilités d'emploi des thermo éléments : comme un générateur, comme une pompe à chaleur et comme un réfrigérateur. Habituellement le dispositif comporte un bras constitué d'un thermo élément de type N et un autre thermo élément de type P. Dans la réalité, le générateur thermoélectrique est caractérisé par un rendement, la pompe à chaleur et le réfrigérateur sont caractérisés plutôt par un coefficient de performance (COP).

Pour la génération électrique, en admettant que les propriétés d'un couple constitué de deux matériaux N et P soient indépendantes de la température, le rendement η s'établira à partir du bilan ci dessous [8, 9, 10]. L'équation d'équilibre pour les échanges de chaleur à la jonction s'écrit :

$$H = SiT_f - 1/2i^2R - (T_c - T_f)K \quad (1)$$

la puissance électrique P fournie est égale à:

$$P = i[Ri + S(T_c - T_f)] \quad (2)$$

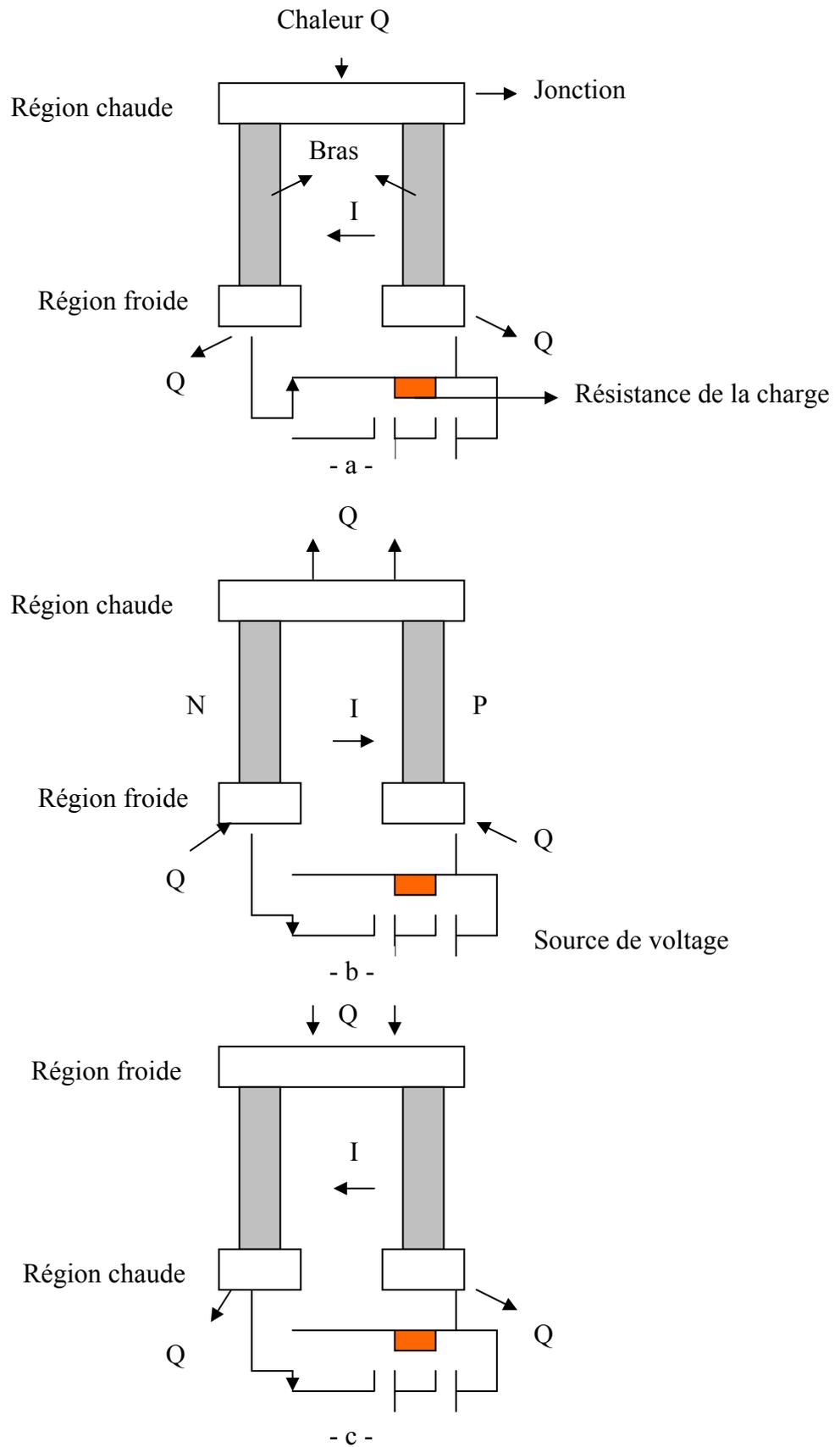


Figure I.1 Les trois modes d'emploi des thermo éléments a) – générateur, b) – pompe à chaleur, c) – réfrigérateur.

H est la quantité de chaleur échangée à la jonction froide. T_c et T_f sont les températures des jonctions chaude et froide respectivement ; i est le courant qui circule à travers le thermocouple ; K est la conductance thermique des deux bras en parallèle du couple et R la résistance électrique des deux bras en série. Si S est somme algébrique des pouvoirs thermoélectriques des bras du dispositif on a les relations suivantes :

$$S = S_a + S_b$$

$$R = (L_a/A_a)\rho_a + (L_b/A_b)\rho_b \quad (3)$$

$$K = (A_a/e_a)\lambda_a + (A_b/e_b)\lambda_b$$

L est la longueur d'une branche du couple, A sa section, e son épaisseur, ρ la résistivité électrique, λ la conductivité thermique. Les indices a et b indiquent les 2 branches respectivement.

Le rendement du couple générateur est obtenu en faisant le rapport des équations (1) et (2) (chaleur absorbée / puissance électrique).

Ce rendement est rendu maximum par le choix de i , A et L

$$\eta_{\max} = [T_f/T_c - T_f] \{ [(1 + T_M)^{1/2} - T_c/T_f] / (1 + 2T_M)^{1/2} + 1 \} \quad (4)$$

Avec $T_M = (T_c + T_f)/2$

$$\text{Et } Z = (S_a^2 + S_b^2)^2 / [(\lambda_a \rho_a)^{1/2} + (\lambda_b \rho_b)^{1/2}]^2 \quad (5)$$

La quantité Z définie par l'équation (5) est appelée figure de mérite ou facteur de mérite. Le courant i_0 pour η_{\max} est donnée par :

$$i_0 = S/R(T_c - T_f) \{ [1 + (1 + ZT_M)^{1/2}] / ZT_M \} \quad (6)$$

Les dimensions des branches du couple doivent également satisfaire à la condition:

$$A_a L_b / A_b L_a = (\rho_a \lambda_b / \rho_b \lambda_a)^{1/2} \quad (7)$$

La différence de température maximum ΔT_{\max} qu'il est possible d'obtenir entre les jonctions chaude et froide (jonction froide thermiquement isolée) est obtenue en écrivant que $H = 0$. La résolution de l'équation (1) dans ces conditions conduit à :

$$\Delta T_{\max} = ZT_f^2/2 \quad (8)$$

A l'heure actuelle les matériaux commercialement disponibles fonctionnant à $T_M = 293\text{K}$ sont caractérisés par un facteur de mérite $Z = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$.

Le rendement d'un couple thermoélectrique dépend donc du facteur de mérite des matériaux constituants. La nature du matériau dans chaque branche étant identique, en définit habituellement le facteur de mérite pour un matériau seul par l'expression

$$Z = S^2/\rho\lambda \quad (9)$$

Ce facteur dépend de grandeurs microscopiques dont nous allons essayer de voir l'importance.

I.1.2 Influence de la conductivité thermique

Un bon matériau thermoélectrique doit donc essentiellement posséder une faible conductivité thermique λ . L'expérience montre que les thermo éléments sont des semi-conducteurs extrinsèques (fortement dopés) donc

$$\lambda = \lambda_R + \lambda_{el} \quad (10)$$

où λ_R est la conductivité de réseau et λ_{el} la conductivité électronique thermique laquelle est reliée à la conductivité électrique par la relation Wiedmann-Franz.

$$\lambda_{el} = L\sigma T \quad (11)$$

L étant la constante de Lorentz.

La conductivité thermique de réseau dépend essentiellement de la température (λ_R due aux phonons) et des imperfections de réseau.

Pour Goldsmid [8] λ_R est importante pour les semi-conducteurs covalents et plus faible pour ceux qui possèdent des liaisons ioniques. Pour chaque classe de matériaux, la conductivité thermique décroît quand la masse atomique augmente.

Spitzer [11] insiste sur le fait que λ_R est directement reliée à la coordination des atomes dans la maille.

Pour Slack [12] le nombre d'atomes dans la maille gouverne le mode de diffusion par les phonons. Donc λ_R doit approcher d'une valeur minimum si le nombre d'atomes dans la maille devient très important.

Tuomi [13] à partir du bilan sur un grand nombre de données conclut que la conductivité thermique du réseau n'est pas un bon paramètre pour classer les matériaux thermoélectriques. Il propose une relation empirique entre la conductivité thermique et la conductivité électrique, soit :

$$\lambda = Q_k + 0,00372\sigma \quad (12)$$

λ conductivité thermique totale en ($\text{mWcm}^{-1}\text{k}^{-1}$) σ conductivité électrique ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Q_k s'appelle le facteur de qualité pour la conductivité thermique. Selon Tuomi ce facteur expérimental permet d'atteindre plus facilement la composante de réseau de λ que par la relation habituelle $\lambda_R = \lambda - \lambda_{el}$.

I.1.3 Le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique

Ces deux grandeurs dépendent, toutes choses égales par ailleurs, de la population des bandes donc du dopage. C'est pourquoi, beaucoup d'auteurs se sont attachés à étudier des matériaux dopés sans se préoccuper d'un éventuel état de référence pour définir chaque matériau.

Une première approche de Ioffe [14] très simplifiée permet de dégager un certain nombre d'idées générales. Les hypothèses sont les suivantes :

- a) Le semi conducteur est extrinsèque.
- b) La conductibilité thermique due aux porteurs de charge est négligeable.
- c) La mobilité μ des porteurs ne dépend pas de leur concentration.

d) Les calculs sont faits dans le cas d'un semi conducteur non dégénéré.

Dans ces conditions le calcul du pouvoir thermo électrique et de la conductivité électrique conduit aux relations ci-dessous :

$$S = \pm (\eta + \alpha + 5/2) \quad (13)$$

η et α sont des constantes empiriques

$$\sigma = en\mu \quad (14)$$

avec n = concentration des porteurs de charge.

α est un paramètre correspondant au mode de diffusion de porteurs.

μ mobilité des porteurs à faible concentration.

L'optimum de Z , est alors atteint pour

$$S = 2k/e = 172\mu\nu k^{-1} \quad (15)$$

Une telle valeur de S est faible et correspond à une concentration de porteurs voisine de 10^{19}cm^{-3} ; avec une telle densité de porteurs les hypothèses faites ne sont plus valables.

Le calcul de Ioffe doit être repris.

Chasmar et Stratton [15] pour leur calcul de S ont utilisé la statistique de Fermi-Dirac. Sans entrer dans le détail leur calcul donne le facteur de mérite d'un matériau sous la forme

$$ZT = (-\eta + \delta)^2 [4 + 1/\beta\varepsilon]^{-1} \quad (16)$$

$$\text{Avec } \delta = (\alpha + 5/2)F_{(\alpha+3/2)}(\eta)/(\alpha + 3/2)F_{(\alpha+1/2)}(\eta) \text{ et } \varepsilon = F_{(\alpha+1/2)}(\eta)/(\alpha + 1/2)! \quad (17)$$

$F_i(\eta)$ étant les intégrales de Fermi d'ordre i

$$\beta = (k/e)^2 \cdot T\sigma_0 / \lambda_R \quad (18)$$

$$\sigma_0 = 2(2\pi m^* kT / \hbar^2)^{3/2} e\mu \quad (19)$$

Ces résultats montrent que l'on peut représenter un matériau par un facteur indépendant du dopage.

La connaissance du mode de diffusion prépondérant des porteurs dans un matériau, c'est-à-dire le coefficient α dans la loi $\mu = \mu T^\alpha$ permet d'obtenir le pouvoir thermoélectrique optimum donc le dopage optimal.

A partir de ces mêmes considérations Simon [16] a tracé des abaques qui permettent, en portant en coordonnées la valeur mesurée de $\lambda/\sigma T$ et en abscisses la valeur de S de déterminer ZT optimum pour un matériau donné et ceci grâce à un dopage optimal. Cet optimum correspond généralement à des matériaux fortement dopés proches de la dégénérescence.

I.1.4 Conclusion

Un bon thermo élément est constitué par une certaine part d'éléments lourds de la classification périodique. Le facteur de mérite maximal est déterminé grâce aux valeurs de S , σ et λ .

Il faut donc s'intéresser à une classe de matériaux ayant une faible conductivité thermique et une concentration de porteurs optimisée. Ceci explique que la plupart des auteurs, dans le cadre de production industrielle, se soient intéressés d'avantage à l'élaboration de matériaux polycristallins ou d'alliages frittés.

I.2 Propriétés générales de Zn_4Sb_3

I.2.1 Diagramme de phase du système (Zn, Sb)

La (**figure I.2**) représente le diagramme, composition x température T du système Zn-Sb. Il montre l'existence d'un composé Zn_4Sb_3 (composition 57% atomes de Zn, 43% atomes de Sb). Le point de fusion maximum du composé apparaît à 568°C pour une composition différente de la composition stoechiométrique (57,145% atomes de Zn, 43,855% atomes de Sb). Ce diagramme de phase prévoit un changement de phase allotropique du composé Zn_4Sb_3 à 490°C ($\beta \rightarrow \delta$). Comme les composés chalcogènes, Zn_4Sb_3 s'écarte de la composition stoechiométrique par la création de défauts dans le réseau.

Ces défauts natifs responsables des écarts à la stoechiométrie agissent comme donneurs ou accepteurs [17]. Le composé Zn_4Sb_3 présente donc un domaine d'existence limité par le solidus.

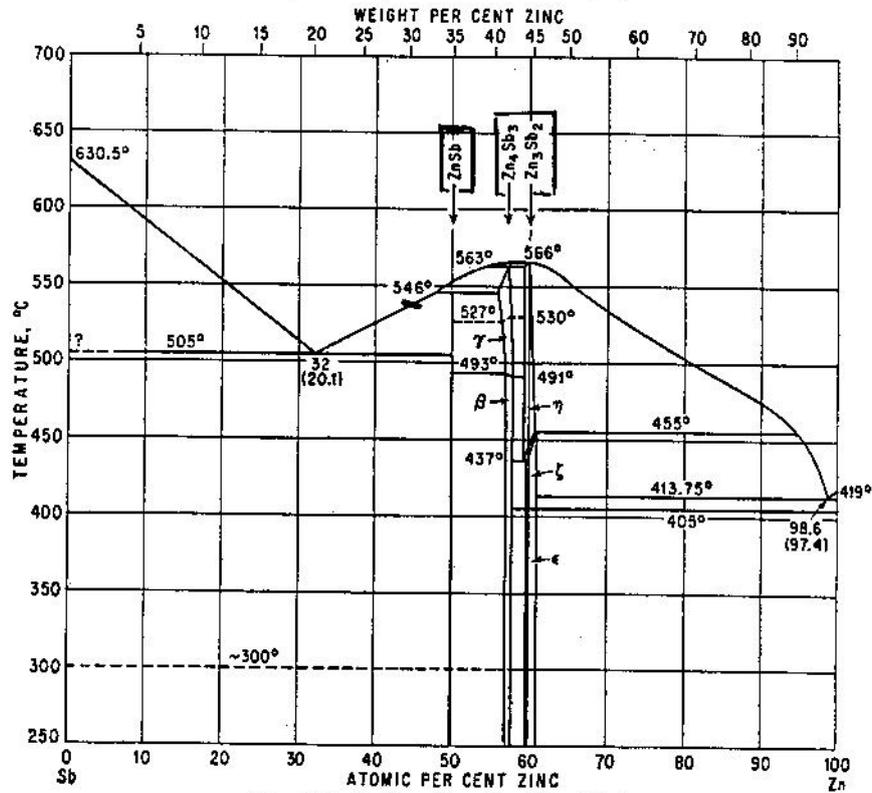


Fig. 640. Sb-Zn. (See also Fig. 639.)

Figure I.2 Diagramme de phase du système (Zn, Sb) [18]

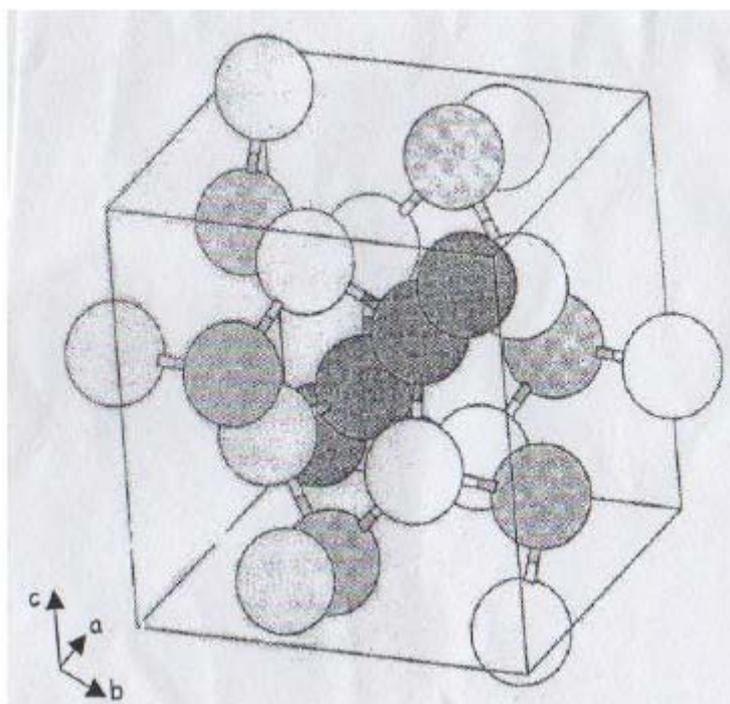
I.2.2 Cristallographie du composé

L'étude de la structure cristalline du composé Zn_4Sb_3 , par diffraction des rayons X, a été réalisée par de nombreux auteurs. Plusieurs configurations, concernant la structure et les paramètres de maille de la forme basse température, ont été proposées ; elles sont résumées dans le (tableau-1-).

Tableau I.1- : Structure et paramètres de maille de Zn_4Sb_3 , forme basse température.

| Référence | Structure | Paramètre de maille (Å°) |
|-----------|---------------------------|---|
| [18] | Orthorhombique | Orthorhombique $a = 7,951$, $b = 7,195$, $c = 10,72$ |
| [19] | Monoclinique | $a = 10,877$, $b = 12,231$, $c = 8,186$ |
| [20] | Rhomboédrique -hexagonale | $a = 7,951$, $b = 7,495$, $c = 10,72$ |

D'après les travaux les plus récents [21] réalisés par diffraction des rayons X sur un monocristal, Zn_4Sb_3 cristallise dans un réseau rhomboédrique-hexagonal, de groupe d'espace $R3C$ avec 22 atomes par maille répartis sur trois sites. Deux sites purs, le site 12 (c) occupé par les atomes d'antimoine et le site 36 (c) occupé par les atomes de zinc. Le site 18 (c) est un site mixte, occupé à 89 % par les atomes d'antimoine et à 11% par les atomes de zinc. La structure cristalline de Zn_4Sb_3 est représentée sur la (**figure I-3**).

**Figure I.3- : Structure cristalline de Zn_4Sb_3 . [18]**

Les sphères blanches et grises foncées représentent respectivement les atomes de zinc et d'antimoine sur les sites purs. Les sphères grises et claires sont occupées respectivement de 89 % par l'antimoine et 11 % par le zinc [21].

I.2.3 Les propriétés électriques et thermiques de Zn_4Sb_3

Les propriétés de transport du composé Zn_4Sb_3 ont été étudiées dans l'objectif de montrer son utilisation dans les applications thermoélectriques.

Les propriétés thermoélectriques ont été mesurées sur des échantillons pressés à chaud [21,22]. La résistivité et les mesures d'effet Hall ont été mesurées entre la température ambiante et 673K sous vide statique ou dynamique. La résistivité électrique (ρ) a été mesurée en utilisant la technique de Van der Pauw. Le coefficient de Hall mesuré dans les mêmes conditions a permis le calcul de la mobilité de Hall. Le coefficient Seebeck (α) a été mesuré par la technique de chauffage par impulsion lumineuse. La conductivité thermique est déduite des mesures de la masse volumique, de la capacité calorifique et de la diffusivité thermique.

Les valeurs de quelques-unes de ces propriétés à température ambiante sont reportées dans le (tableau I.2)

Tableau I.2- : Propriétés thermoélectriques à la température ambiante de Zn_4Sb_3 .

| Propriétés | Unités | [21] |
|--------------------------------------|---|------|
| Type de conductivité | - | P |
| Résistivité électrique | m Ω m | 2 |
| Mobilité de Hall | cm ² v ⁻¹ s ⁻¹ | 30 |
| Concentrations en porteurs de charge | 10 ¹⁹ cm ⁻³ | 9 |
| Coefficient de Seebeck | μ VK ⁻¹ | 113 |
| Conductivité thermique | Wcm ⁻¹ K ⁻¹ | 9 |

La stabilité thermique de ce matériau a été également testée, à la fois par thermogravimétrie et par mesure de résistivité électrique. Aucune perte de poids, ni aucune variation significative de la résistivité électrique ne fut observée [22]. Ce composé est donc stable sous atmosphère d'argon et sous vide statique jusqu'à une température de l'ordre de 670 K et de l'ordre de 520 K sous vide dynamique.

Les propriétés thermoélectriques de cet alliage font donc apparaître une faible conductivité thermique couplée à une bonne conductivité électrique faisant ainsi de lui un candidat intéressant pour la thermoélectricité.

I.3 Ségrégation chimique le long du lingot

Un des challenges classiques de la croissance cristalline est d'obtenir des monocristaux de composition macroscopique uniforme. Dans la majorité des techniques de croissance qui existent sur terre telle que la méthode de Bridgman, la répartition du soluté entre le solide et le liquide crée naturellement une composition inhomogène dans le cristal, ce phénomène est connu sous le nom de ségrégation. Les analyses récentes de la ségrégation se focalisent sur comment le soluté se distribue axialement durant la solidification unidirectionnelle. Le modèle proposé par Burton, Prime et Schlichter [19] ou BPS model, qui se base sur les deux méthodes de transport de masse (convection et diffusion) dans le liquide est capable de corréler dans un large domaine le comportement de la ségrégation axiale entre les deux limites du mélange.

Bien sur, la ségrégation axiale n'est pas seule dans cette histoire. L'arrivée des modèles numériques dans le domaine de la croissance cristalline à partir d'un liquide permet d'étudier les effets de la ségrégation radiale. Celle-ci existe aussi dans le système de Bridgman. Brown et al [20, 21] fournit une discussion pertinente, comment la structure spatiale et l'intensité de l'écoulement du liquide le long de l'interface solide liquide déterminent la ségrégation axiale et radiale.

Les résultats d'une étude réalisée par Lisa Lun et al [22], sur la diminution de la ségrégation latérale dans un composé similaire au notre durant sa croissance dans une ampoule pointue par la méthode de Bridgman sont montrés sur les (**figures I.4, I.5 et I.6**). Les ségrégations axiale et radiale du zinc dans le cristal ont été comparées dans les différents cas en regardant le champ de concentration dans le cristal à la fin de la croissance. Dans la (**figure**

I.4), la ségrégation axiale a été comparée en mesurant la concentration du zinc le long de l'axe central du système $y = 0$ in. Approximativement le premier quart du lingot montre un profil qui reflète le régime transitaire initial de la cristallisation "grains fins". Après ça (pour x supérieur approximativement à 0,7in), la concentration du zinc diminue avec la longueur, reflétant l'épuisement du zinc dans le liquide durant la croissance. L'écartement de la pointe de l'ampoule de l'axe central du four mesuré par l'angle θ a un faible effet sur la ségrégation axiale du zinc. Les profils de concentration ont la même forme pour chaque angle et presque la même valeur absolue de la concentration pour même localisation sur l'axe. Seulement pour le profil de concentration qui correspond à $\theta = 30^\circ$ les valeurs ne superposent pas sur les autres, mais la forme est la même.

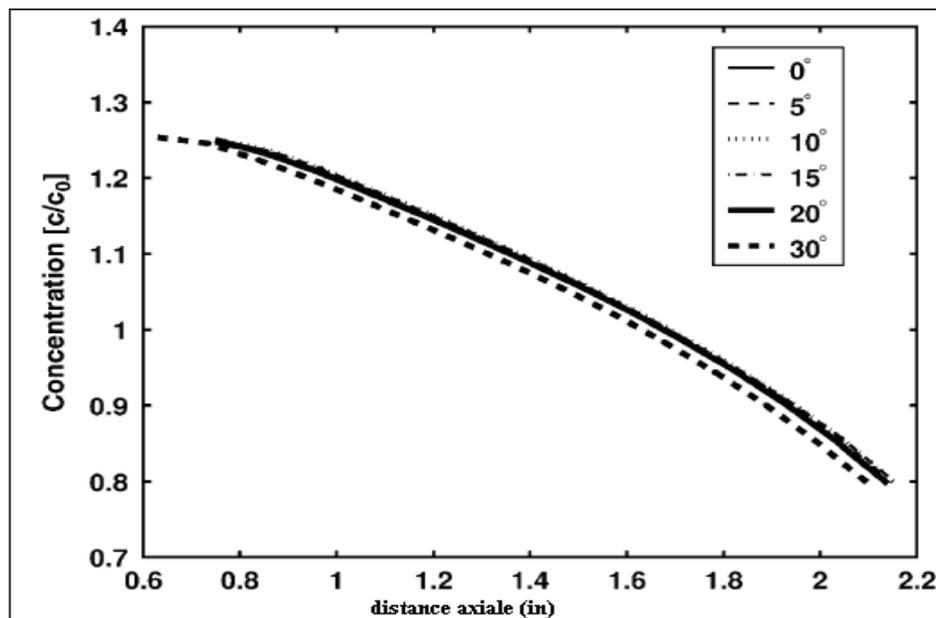


Figure I.4. Concentration axiale du zinc dessinée le long de l'axe centrale ($y=0$) pour les différents angles. [20]

La (figure I.5) montre les profils de concentration latérale pour les différents cas pour la même hauteur pour chaque cristal, ici on choisit $x = 1,50$ in. Le profil de concentration latérale qui correspond le cas de $\theta = 0^\circ$ est symétrique par rapport à l'axe centrale du système. Quand la pointe de l'ampoule s'écarte de l'axe du four, le point minimal dans le profil de concentration est initialement localisé à gauche de l'axe centrale ($\theta = 0^\circ$) puis il passe à droite de cet axe pour $\theta = 15$ et plus. Cependant la courbure importante des profils de concentration reste la même pour chaque cas, pour $\theta = 10^\circ$ le profil de concentration s'aplatit près du centre.

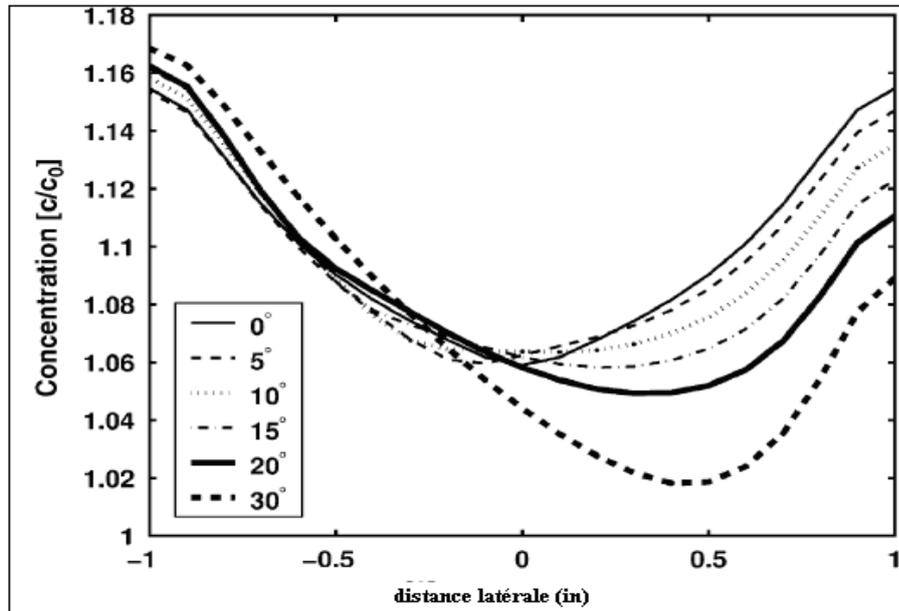


Figure I.5. Concentration latérale du zinc dessinée à travers la largeur du cristal ($x= 1,5$ in) pour les différents angles. [21]

La (figure I.6) montre la comparaison directe entre le profil de concentration pour $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 10^\circ$. L'aplatissement des profils laisse penser qu'il est plus avantageux de faire un tirage CZT avec une pointe d'ampoule décalée de l'axe de tirage. (CZT tirage de Czochralski)

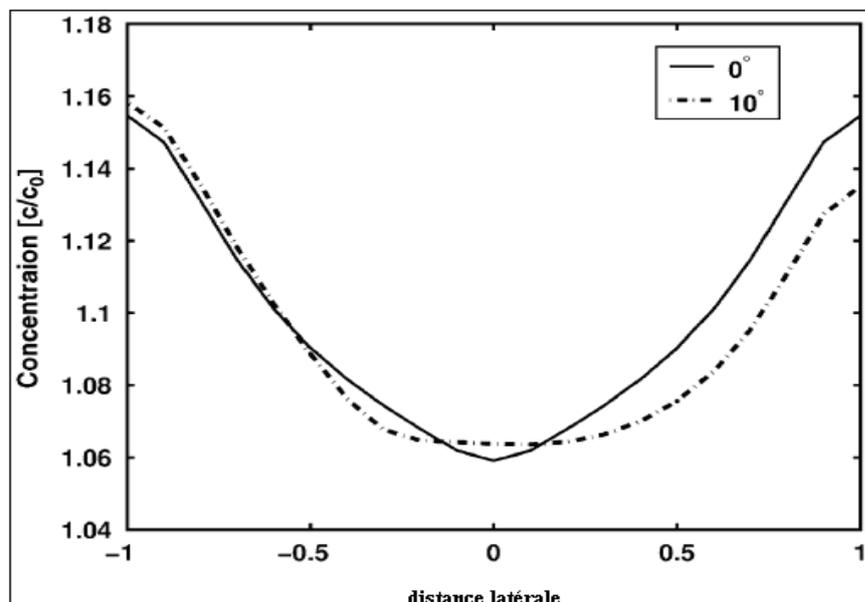


Figure I.6. Profils de la concentration latérale du zinc pour les différents angles de θ et pour 10° à la hauteur verticale dans le cristal ($x= 1,5$ in) [22]

En conclusion, la ségrégation chimique existe après la croissance cristalline et que le lingot s'appauvrit en zinc au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la tête du lingot (la pointe de l'ampoule).

Chapitre II
Méthodes expérimentales

II.1 Elaboration des cristaux

Pour l'élaboration des monocristaux de Zn_4Sb_3 , on utilise la méthode de Bridgman (**figure II.1**). Les matériaux de départ Zn et Sb de pureté 5N sont d'abord traités en atmosphère réductrice puis introduits dans une ampoule de quartz dont le bout est pointu pour faciliter la formation du monocristal. L'ampoule de quartz est décapée par passage successifs de quelques minutes dans l'acide nitrique fumant, l'acide fluorhydrique, l'alcool et l'eau distillée, puis dégazée sous vide (10^{-6} torr) à 1000°C pendant 48 heures, et enfin graphitée. L'ampoule contenant les matériaux de synthèse est sous vide de 10^{-7} torr (**figure II.2**) pour obtenir la meilleure qualité cristalline, nous avons choisi une vitesse de croissance lente 0,4 cm/heure dans un fort gradient de température.

L'ampoule est placée dans un palier de température supérieure à la température de fusion de Zn_4Sb_3 d'un four à plusieurs zones pendant 48 heures pour homogénéiser la solution initiale. Puis nous laissons descendre l'ampoule pendant 10 jours dans le gradient de température (**figure II.1**). Le lingot obtenu est découpé en disques à l'aide d'une scie à fil d'acier passant dans une suspension de poudre de carborundum dans du glycérol. Les disques obtenus, collés sur des supports plans, sont polis mécaniquement à la pâte diamantée jusqu'à un quart de micron de façon à obtenir deux faces parallèles.

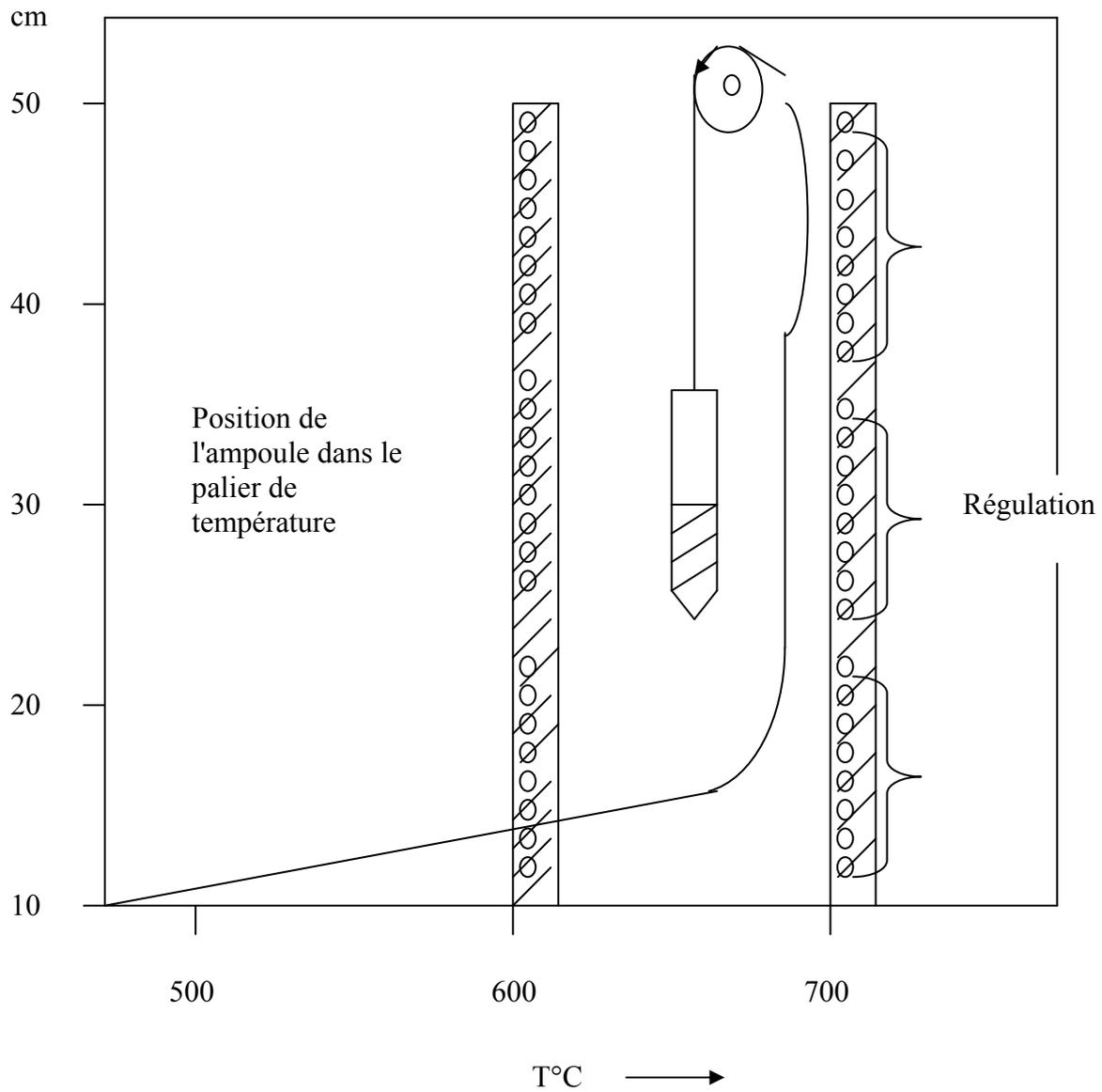


Figure II.1 : Schéma du montage expérimental pour la synthèse des monocristaux de Zn_4Sb_3

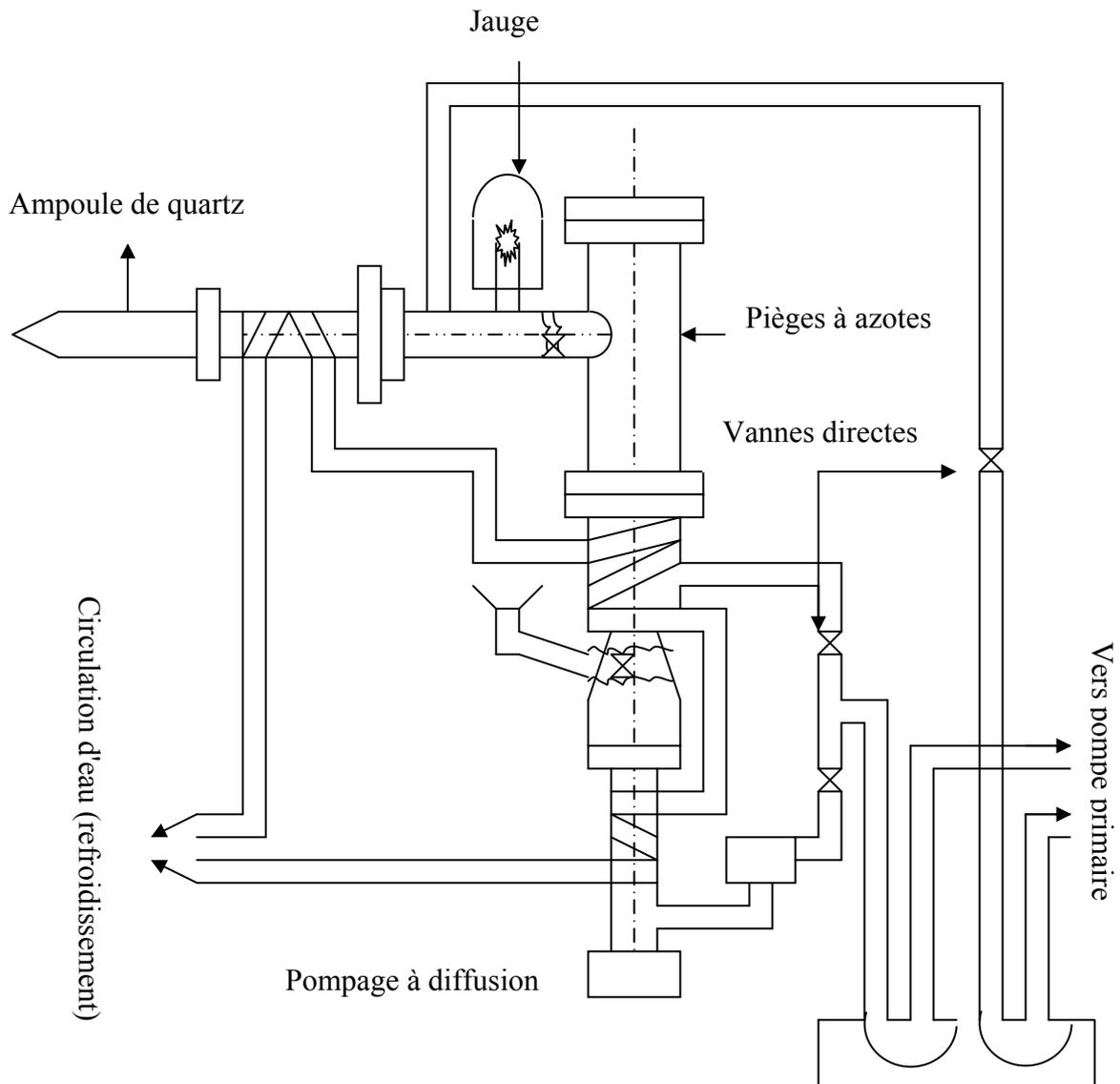


Figure II.2 : Installation de pompage et de scellement des ampoules de quartz

II.2 Caractérisation à 300K

II.2.1 Principe de mesures – causes d'erreurs

II.2.1.1 Effet Seebeck

La détermination de coefficient de Seebeck S est en principe assez simple. Si la mesure de ΔV est aisée, les erreurs proviennent de la mesure de ΔT [18].

La **(figure II.3)** représente schématiquement la méthode pour mesurer S . Le gradient de température est établi en plaçant l'échantillon entre une source chaude et une source froide. Les températures sont mesurées au moyen de deux thermocouples habituellement soudés aux deux extrémités de l'échantillon. Les jonctions de référence de chaque thermocouple sont placées dans un bain de glace fondante.

La différence de potentiel est mesurée à partir des branches + ou – des thermocouples. La source d'erreurs la plus importante dans les mesures nécessaires pour déterminer S réside

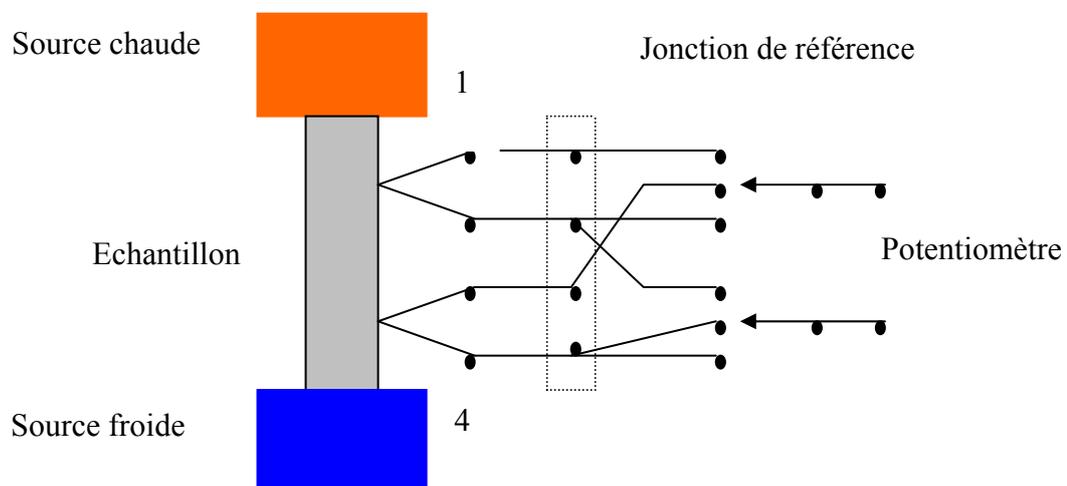


Figure II.3 : Principe de mesure de l'effet Seebeck (S).

dans le fait que les jonctions des thermocouples ne donnent pas les températures exactes à chaque extrémité de l'échantillon. En effet, des pertes thermiques par conduction le long des branches des thermocouples et par rayonnement à partir de l'échantillon ont lieu. On peut minimiser ces sources d'erreurs en plaçant le dispositif de mesure sous vide et en utilisant des thermocouples de faible conductivité thermique. Par ailleurs, si le semi conducteur à tester n'a pas une bonne conductivité thermique (cas du Zn_4Sb_3), il est préférable de mesurer les températures des sources froide et chaude comme il est indiqué sur la **(figure II.4)**.

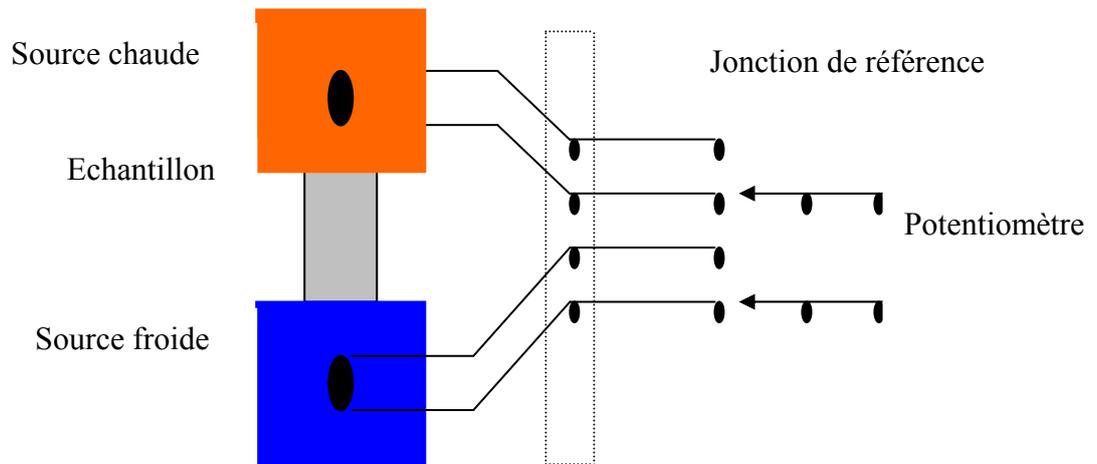


Figure II.4 : Mesure de S (cas d'un matériau à faible conductivité thermique).

Il est important dans ce cas, que les sources chaude et froide soient constituées par un bon conducteur de la chaleur (par exemple le cuivre).

Les surfaces de contact entre les sources et l'échantillon doivent être très propres. Le dispositif indiqué sur la (**figure II.4**) permet d'effectuer seulement deux mesures de tension.

Quand l'interrupteur est dans la position supérieure, on mesure une différence de potentiel V_1 entre les deux branches du thermocouple 1. Dans la position basse, on mesure une différence de potentiel V_2 entre les deux branches de thermocouple 2. Si, ΔT est la différence de température le long de l'échantillon, on a :

$$V_1 = (S - S_1) \Delta T \quad (20)$$

$$V_2 = (S - S_2) \Delta T \quad (21)$$

Si, S_1 et S_2 sont les coefficients de Seebeck absolus de l'échantillon et de chaque branche des deux thermocouples respectivement, le coefficient de Seebeck de l'échantillon est alors égal à :

$$S = (S_2 V_1 - S_1 V_2) / V_1 - V_2 \quad (22)$$

II.2.1.2 Conductivité thermique

Le coefficient λ de conductivité thermique d'un solide est très facilement défini par rapport au flux de chaleur en régime permanent le long d'un barreau où règne un gradient de température dT/dx .

$$\mathbf{J} = -\lambda dT/dx \quad (23)$$

J étant le flux d'énergie thermique, c'est-à-dire l'énergie transmise à travers une section unité, par unité de temps. La détermination de la conductivité thermique d'un solide est un problème très difficile.

Les difficultés viennent du fait que l'isolation thermique n'est jamais aussi bonne que l'isolation électrique.

Les mesures de conductivité thermique sont toujours perturbées par des échanges de chaleur avec l'environnement par conduction, rayonnement et convection. On distingue des méthodes de mesures statiques, dynamiques et comparatives :

II.2.1.2.1 Méthodes statiques

Les méthodes statiques sont des méthodes absolues qui peuvent utiliser les dispositifs des (**figures II.3 et II.4**). On mesure dans ce cas, le flux de chaleur J fourni par la source chaude et le gradient de température le long de l'échantillon. Il est donc nécessaire d'asservir la puissance qui alimente la source chaude. La forme géométrique de l'échantillon joue un rôle et dépend en grande partie de la valeur de la conductivité thermique du matériau considéré. Si, la valeur de λ est grande, le rapport de la longueur sur la section doit être grand également. Les erreurs dues aux résistances thermiques aux contacts de l'échantillon sont alors minimisées. L'utilisation d'un échantillon long permet d'établir plus facilement le gradient de température, mais demande une mise en régime permanent plus longue. Si, par contre la valeur de λ est faible, il faut réduire la longueur de l'échantillon par rapport à la section.

II.2.1.2.2 Méthodes dynamiques

La détermination de la conductivité thermique d'un échantillon par une méthode statique est habituellement longue et fastidieuse. Des méthodes dynamiques peuvent alors être utilisées pour rendre les mesures plus rapides, mais elles sont moins précises. En principe l'échantillon est maintenu entre deux blocs de cuivre, l'un servant de source chaude, l'autre de source froide. Si C_2 et T_2 sont respectivement la capacité thermique et la température de la source chaude, la vitesse à laquelle la chaleur est perdue par la source chaude à l'instant t est égale à :

$$C_2 dT_2/dt \quad (24)$$

Dans une situation idéale, cette vitesse doit être égale à :

$$\lambda \cdot (T_2 - T_1) \cdot A/e \quad (25)$$

Où T_1 est la température de la source froide A et e , étant la section et l'épaisseur de l'échantillon.

En pratique, cette méthode de mesure nécessite des corrections délicates, il faut tenir compte :

- Des différences de capacités calorifiques entre les sources et l'échantillon.
- Des transferts de chaleur avec l'environnement.
- De la chaleur fournie par l'échantillon, lui-même à la source froide.

II.2.1.2.3 Méthodes comparatives

La (**figure II.5**) représente le dispositif utilisé dans le cas d'une méthode comparative.

Deux échantillons, l'un à tester l'autre étalon sont placés en série entre deux sources chaude et froide. Un flux de chaleur provenant de la source chaude et traversant les deux échantillons en série, permet d'écrire la relation suivante :

$$\lambda_1 A_1 \Delta T_1 / e_1 = \lambda_2 A_2 \Delta T_2 / e_2 \quad (26)$$

ΔT_1 et ΔT_2 : différences de température mesurées par les thermocouples T_1 , T_2 , et T_3 , T_4 . A_1 , e_1 et A_2 , e_2 sections et épaisseurs de l'échantillon et de l'étalon λ_1 et λ_2 : conductivité thermique de l'échantillon et de l'étalon. L'échantillon étalon étant parfaitement caractérisé, on peut calculer la conductivité thermique λ_1 de l'échantillon à tester

$$\lambda_1/\lambda_2 = A_2 \cdot e_1 \cdot \Delta T_2 / A_1 \cdot e_2 \cdot \Delta T_1 \quad (27)$$

L'un des principales difficultés de cette méthode est d'obtenir un bon matériau étalon. Ce dernier doit avoir une conductivité thermique voisine de celle de l'échantillon à tester.

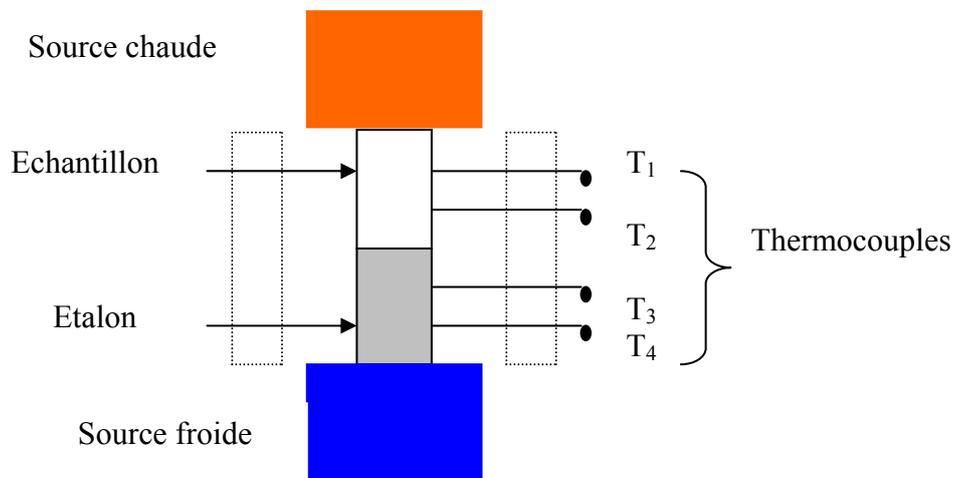


Figure II.5 : Mesure de la conductivité thermique λ (méthode comparative).

II.2.2 Réalisation pratique de l'appareillage de mesure

Les méthodes statiques et dynamiques comme nous l'avons vu, présentent des inconvénients et sont difficiles à mettre en œuvre. Par contre la méthode comparative dans son principe offre l'avantage de mesurer aussi bien l'effet Seebeck que la conductivité thermique (se reporte aux (figures II.3 et II.4)) [18].

Nous allons décrire dans les paragraphes qui suivent l'appareillage utilisé et les procédures qui en découlent.

II.2.2.1 Echantillons : Dimensions Interfaces

Pour minimiser les erreurs au cours des mesures, les échantillons sont pris sous la forme d'un disque d'une épaisseur de l'ordre de 2 mm et d'une surface de 2 cm². Comme l'interface (échantillon, sources chaude et froide) influence énormément les mesures, on a préféré brasier l'échantillon entre deux disques de cuivre de dimension voisine (**figure II.6**), de manière à former un anneau de garde.

Ainsi l'échantillon est d'abord nickelé au tampon. Puis étamé avec une soudure dont la composition est celle de l'eutectique Zinc - Etain. La brasure cuivre échantillon s'effectue ensuite par chauffage de l'ensemble vers 160°C. La résistance électrique de contact d'une jonction a été estimée à partir d'un ensemble de 10 disques de cuivre soudés, dont on a mesuré la résistance totale.

Elle est de l'ordre de 0,6 $\mu\Omega\text{m}^2$.

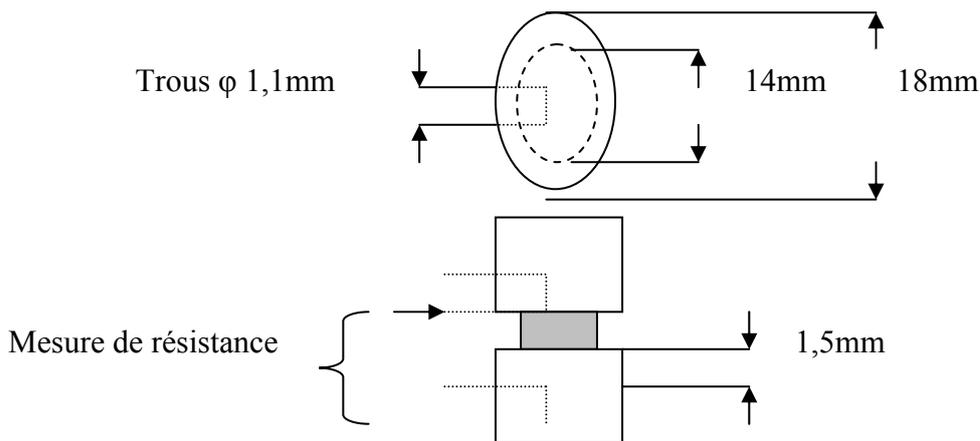


Figure II.6 : Echantillon brasé

II.2.2.2 Appareillage

Le dispositif correspond au schéma de principe indiqué sur la (**figure II.7**) l'échantillon soudé à ces deux disques de cuivre y est figuré.

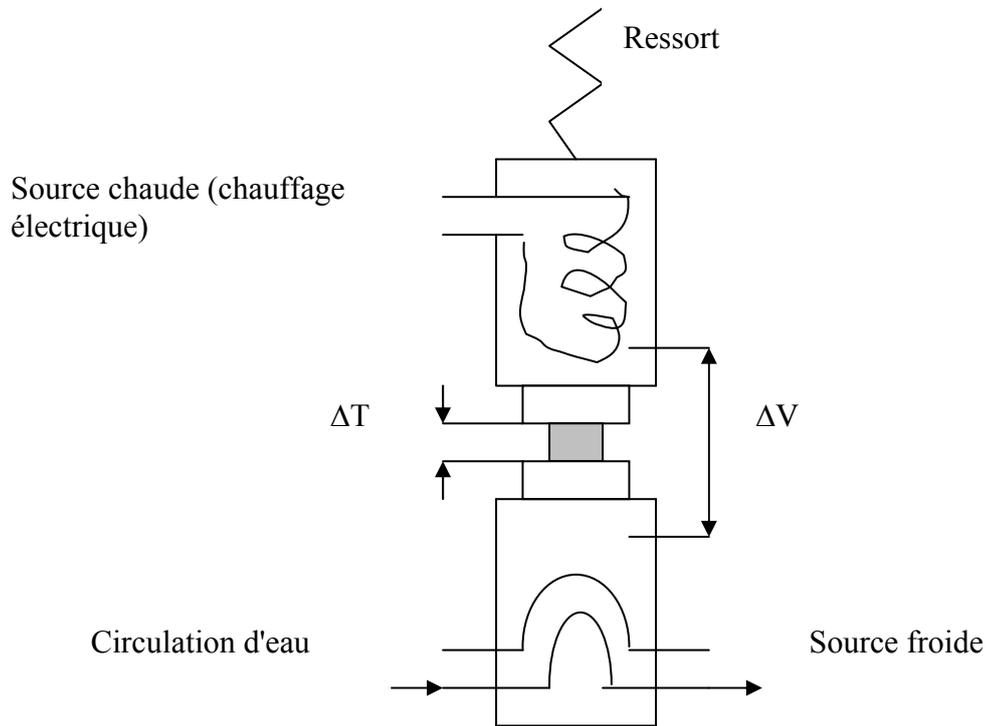


Figure II.7 : Appareillage

La différence de température ΔT est donnée par les thermocouples enfoncés dans les disques de cuivre. La différence de potentiel ΔV est mesurée entre les deux blocs de sources froide et chaude. L'originalité de cet appareil réside dans sa conception mécanique, qui permet de maintenir des contacts plans sans contraintes aux niveaux des interfaces échantillon source, tant en y appliquant une force comprise entre 250 et 1000 Newtons, grâce à un ressort étalonné maintenu dans la tête de l'appareil. Le bloc de cuivre de la source chaude est chauffé par une résistance de 50 Watts alimentée par une tension alternative réglable. La source froide est un bloc de cuivre refroidi par une circulation d'eau. Les différences de potentiel sont mesurées à l'aide d'un nano voltmètre Keithly (du type : 181 Digital nano voltmètre). Les mesures de température sont faites à l'aide des thermocouples cuivre – Constantan gainés par un tube d'acier inoxydable de faible conductivité thermique. La jonction de référence de chaque thermocouple est plongée dans un bain de glace fondante.

II.2.2.3 Procédé de mesure

II.2.2.3.1 Effet Seebeck S

L'échantillon muni de ses deux disques de cuivre est placé dans l'appareil. La source froide est alimentée en eau et le chauffage électrique de la source chaude est ajusté de manière à obtenir un ΔT de l'ordre 15 à 20°C. Il faut environ 30 minutes pour établir l'équilibre thermique. On mesure alors ΔV , T_c (source chaude) et T_f (source froide), puis inversant les thermocouples, on refait la mesure des valeurs ci-dessus. La moyenne des valeurs obtenues permet d'aboutir au ΔT . Ce procédé réduit les erreurs dues aux thermocouples. Par expérience, la température moyenne $(T_c + T_f) / 2$ de l'échantillon est donnée proche de 27°C (300k).

II.2.2.3.2 Conductivité thermique λ

Le même appareillage est utilisé pour les mesures de conductivité thermique. Un échantillon étalon est placé au dessus ou en dessous de l'échantillon à tester (**figure II.8**).

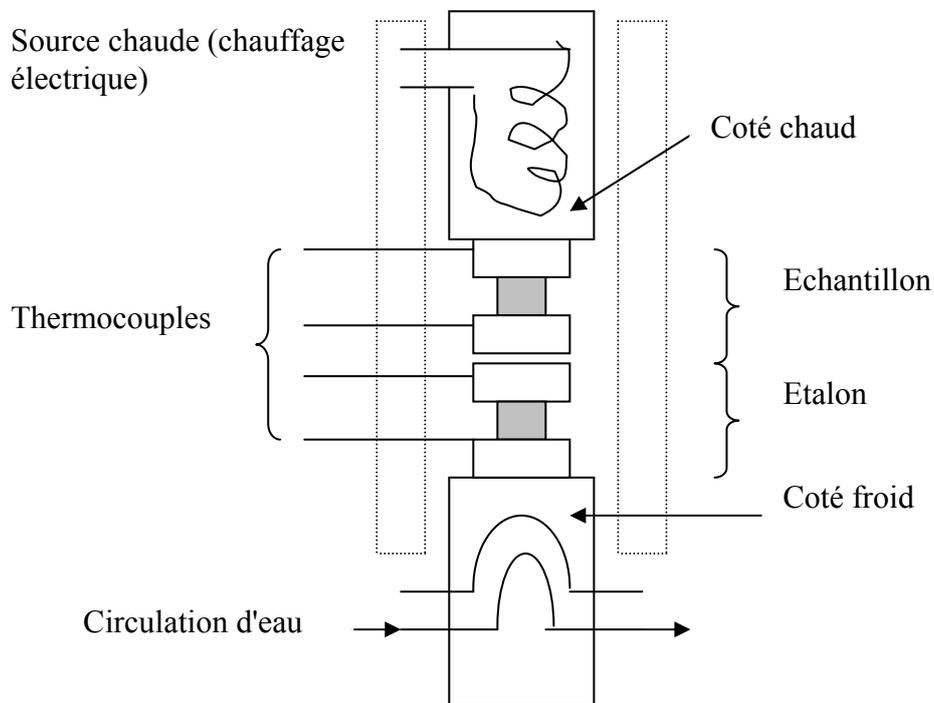


Figure II.8 : Appareillage de mesure de λ schématisé

Quatre thermocouples T_1 , T_2 , T_3 et T_4 sont placés dans les trois des disques de cuivre D_1 , D_2 , D_3 et D_4 . Les pertes de chaleur latérales peuvent être différentes pour l'échantillon et l'étalon. De plus, les caractéristiques des thermocouples ne sont pas forcément identiques. Ces deux causes d'erreurs peuvent être évitées en faisant quatre séries de mesures dont le déroulement est indiqué dans le **(tableau II.1)**.

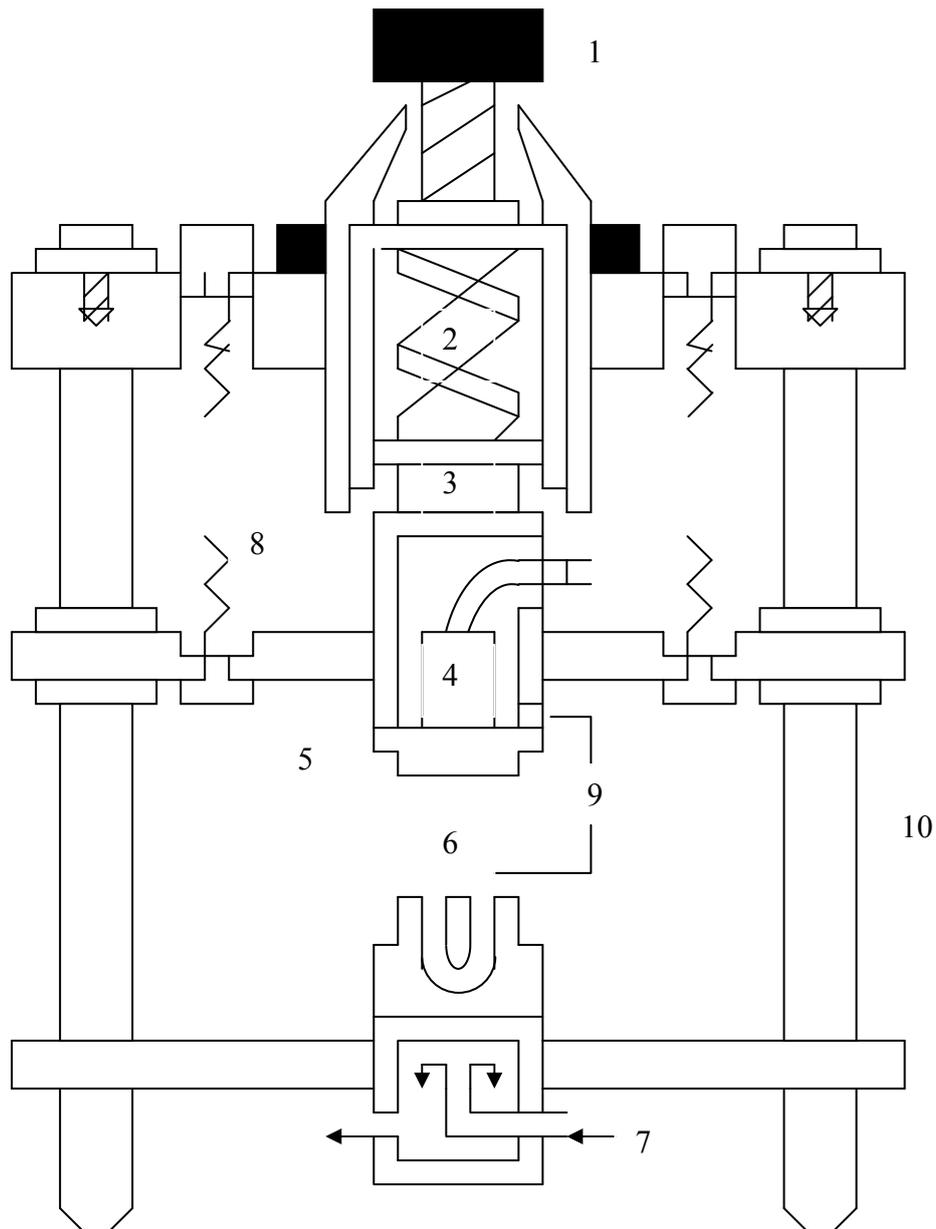
Tableau II.1 : Déroulement de mesure de λ

| Pièce | Position | N° de disque | Thermocouples | |
|------------------------|------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| | | | 1 ^{ère} série | 2 ^{ème} série |
| Echantillon (b) | Pièce supérieure | D_4 | T_4 | T_1 |
| | | D_3 | T_3 | T_2 |
| | | | $\Delta T_b = T_4 - T_3$ | $\Delta T_b = T_1 - T_2$ |
| Etalon (a) | Pièce inférieure | D_2 | T_2 | T_3 |
| | | D_1 | T_1 | T_4 |
| | | | $\Delta T_a = T_2 - T_1$ | $\Delta T_a = T_3 - T_4$ |
| | | | 3 ^{ème} série | 4 ^{ème} série |
| Etalon (a) | Pièce supérieure | D_2 | T_2 | T_3 |
| | | D_1 | T_1 | T_4 |
| | | | $\Delta T_a = T_2 - T_1$ | $\Delta T_a = T_3 - T_4$ |
| Echantillon (b) | Pièce inférieure | D_4 | T_4 | T_1 |
| | | D_3 | T_3 | T_2 |
| | | | $\Delta T_b = T_4 - T_3$ | $\Delta T_b = T_1 - T_2$ |

La moyenne des quatre valeurs de ΔT_b le long de l'échantillon conduit à $\bar{\Delta T}_b$. De même, les quatre valeurs de ΔT_a le long de l'étalon conduisent à $\bar{\Delta T}_a$.

La conductivité thermique de l'échantillon nous est donnée par l'expression suivante :

$$\lambda(\text{échantillon}) = e_b \cdot A_a \cdot \bar{\Delta T}_a / e_a \cdot A_b \cdot \bar{\Delta T}_b \lambda(\text{étalon})$$



1. Vis de serrage
2. Ressort étaloné
3. Doigt presseur
4. Résistance électrique
5. Bloc de cuivre supérieur
6. Bloc de cuivre inférieur
7. Refroidissement par circulation d'eau
8. Ressort de compensation
9. Graisse conductrice
10. Conne billes

Figure II.9 : Réalisation pratique de montage destiné à mesurer S et λ

Chapitre III

Résultats

Nous allons présenter les résultats de la caractérisation thermoélectrique du composé Zn_4Sb_3 obtenus à 300K le long du lingot. Les résultats obtenus sont reportés dans le (**tableau III.1**). Pour chaque rondelle du lingot, nous avons fait figurer le type de conductivité, le pouvoir thermoélectrique S , la résistivité ρ , les conductivité thermique λ et électrique σ et le facteur de mérite Z tous mesurés à 300K. La composition chimique du départ du lingot est 57% en atomes de Zn et 43% en atomes de Sb.

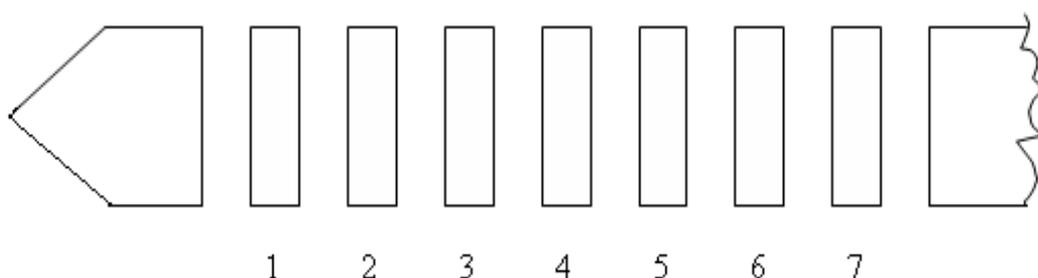


Tableau III.1 : Résultats obtenus de chaque rondelle du lingot.

| N° de l'échantillon | Type | $S(\mu vK^{-1})$ | $\rho(\mu\Omega m)$ | $\sigma=1/\rho(\mu\Omega^{-1}M^{-1})$ | $\lambda(Wm^{-1}K^{-1})$ | $Z.10^{-3}(K^{-1})$ |
|---------------------|------|------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 1 | P | 130 | 16 | 0,063 | 2,8 | 0,377 |
| 2 | P | 125 | 15 | 0,067 | 2,9 | 0,359 |
| 3 | P | 120 | 14 | 0,071 | 3 | 0,343 |
| 4 | P | 116 | 13 | 0,077 | 3,1 | 0,334 |
| 5 | P | 110 | 12 | 0,083 | 3,3 | 0,306 |
| 6 | P | 105 | 11 | 0,091 | 3,5 | 0,286 |
| 7 | P | 100 | 10 | 0,1 | 3,7 | 0,270 |

III.1 Pouvoir thermo électrique

La (figure III.1) représente les différentes valeurs du pouvoir thermoélectrique S le long du lingot de Zn_4Sb_3 à la température ambiante. Les échantillons sont tous de type P.

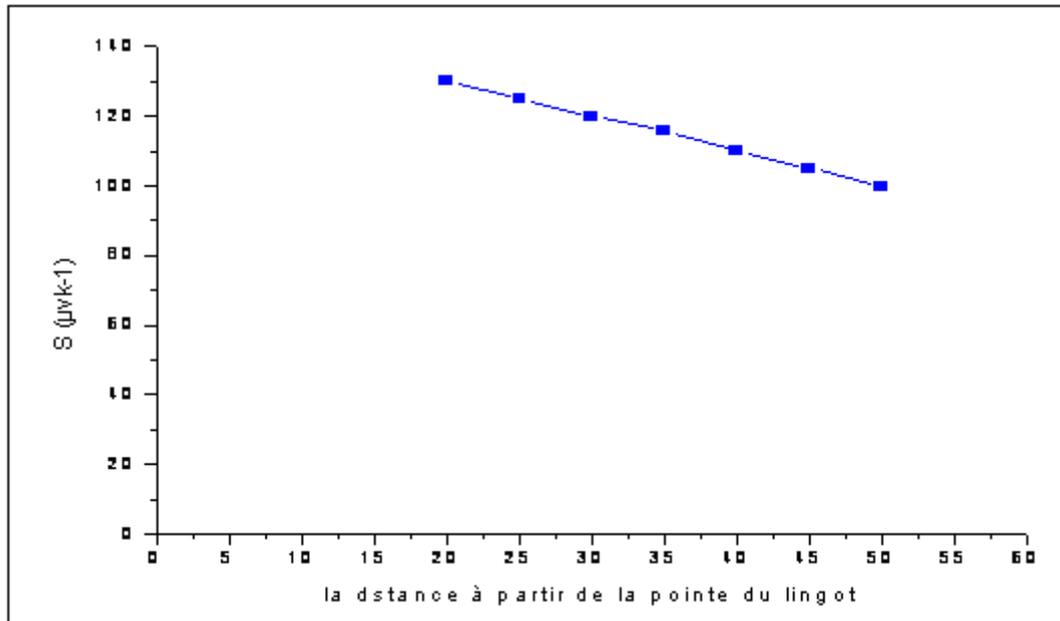


Figure III.1: Pouvoir thermoélectrique S le long du lingot

Le coefficient S présente un maximum voisin de $130 \mu V K^{-1}$ pour une composition voisine de la stoechiométrie (la tête du lingot), et un minimum voisin de $100 \mu V K^{-1}$ pour une composition la plus pauvre en zinc (la queue du lingot). Et on constate ; au fur et à mesure que l'échantillon s'appauvrit en zinc le pouvoir thermoélectrique diminue.

III.2 Résistivité électrique

La résistivité électrique le long du lingot de Zn_4Sb_3 à la température ambiante est montrée sur la (figure III.2).

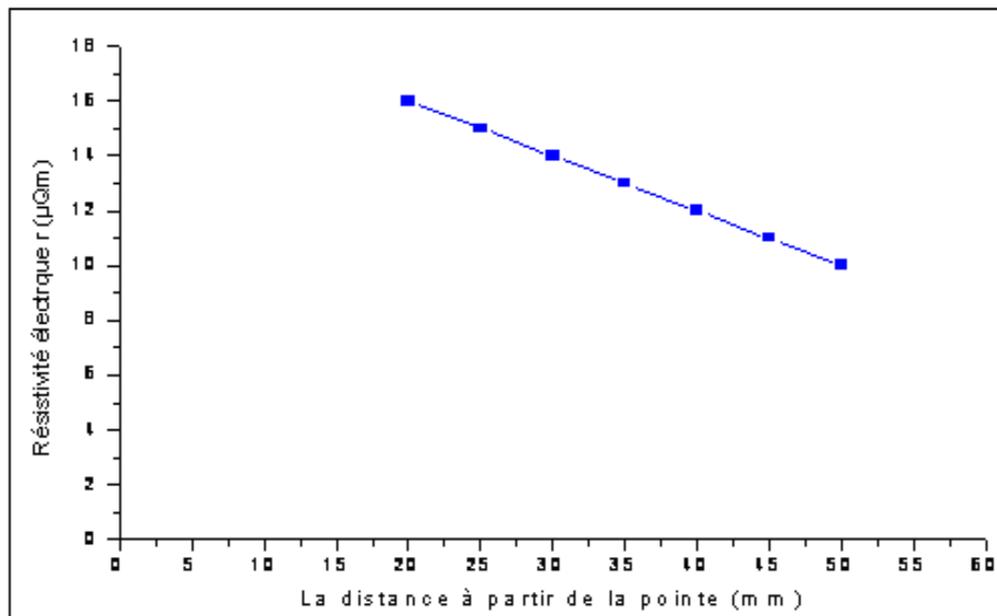


Figure III.2: Résistivité électrique le long du lingot

Comme on peut le voir la résistivité du matériau type P part par une valeur maximum ($16\mu\Omega\text{m}$) et ensuite diminue pour les échantillons plus pauvres en zinc. Elle atteint $10\mu\Omega\text{m}$ pour le dernier échantillon (la queue du lingot).

A partir des (**figures III.1 et III.2**), on voit que le pouvoir thermo électrique S et la résistivité électrique ρ présentent la même allure. Si S et ρ diminuent simultanément, la concentration de porteurs de charge augmentent est vice versa.

En admettant que la concentration de porteurs de charge est liée directement à la concentration de défauts natifs responsables des écarts à la stoechiométrie, on pourrait penser que plus le zinc ségrége plus ces défauts natifs augmentent.

III.3 Conductivité thermique

Les résultats de la conductivité thermique λ mesurés à 300k sont regroupés sur la (**figure III.3**). λ varie de 2,8 à $3,7\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ici l'allure de la variation est l'inverse de celle du pouvoir thermoélectrique ou de la résistivité électrique. La conductivité thermique augmente continûment avec les écarts à la stoechiométrie. Toutes les valeurs sont au-dessus de

$2,8\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

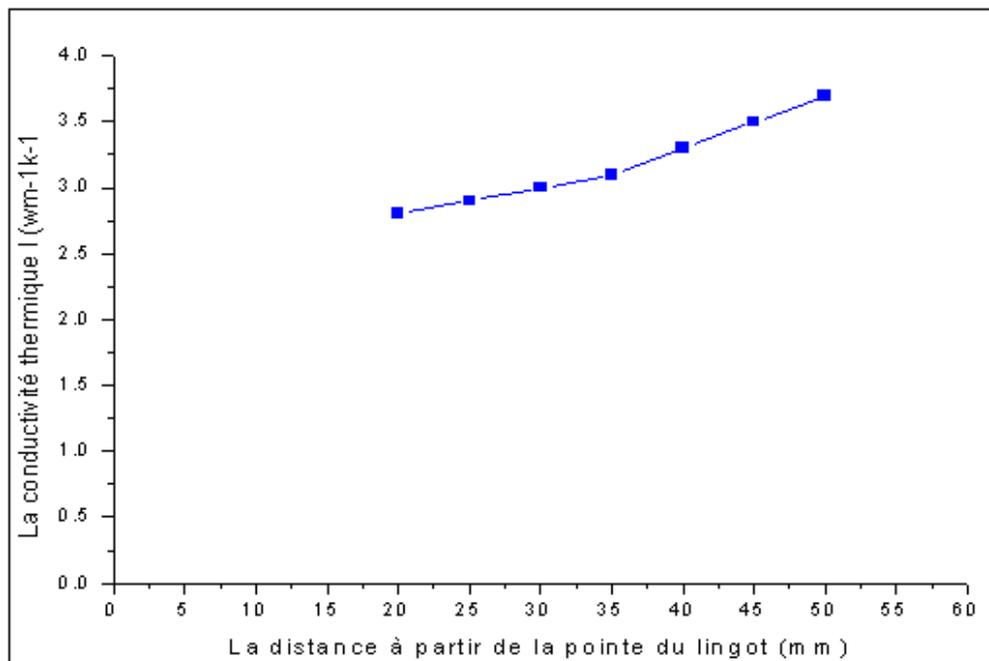


Figure III.3 : Conductivité thermique le long du lingot

Etant donné la comparaison possible entre les deux comportements de λ et ρ (ou σ) en terme d'écart à la stoechiométrie on peut représenter globalement les résultats sur un diagramme λ (σ) (**figure III.4**).

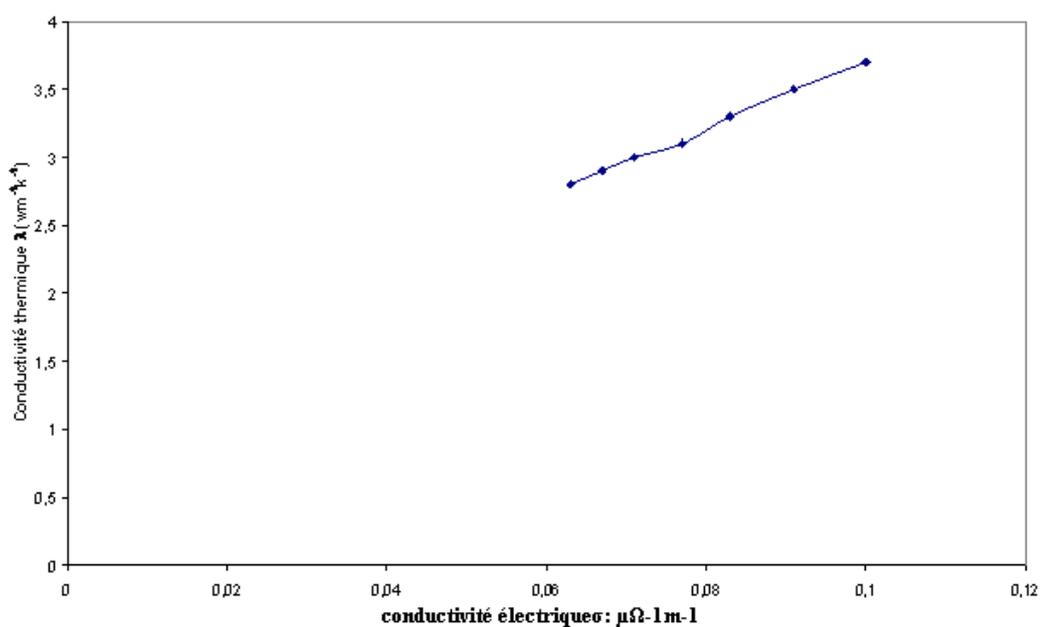


Figure III.4. Conductivité thermique en fonction de la conductivité électrique

Ainsi pour les échantillons de type P on retrouve bien une augmentation de λ vers les σ plus fort et que la relation entre ces deux grandeurs apparaît comme étant linéaire. On peut estimer la conductivité thermique du réseau de Zn_4Sb_3 λ_R en extrapolant la droite $\lambda(\sigma)$ pour $\sigma = 0$, on trouve qu'elle est égale à $1.3Wm^{-1}K^{-1}$.

III.4 Facteur de mérite

Le facteur de mérite $Z = S^2\sigma / \lambda$ déduit des différents mesures à la température ambiante est donné en fonction de la conductivité électrique σ sur la (**figure III.5**). On voit que pour les échantillons de type P, le facteur Z passe par un maximum voisin de

$0,377.10^{-3}K^{-1}$ lorsque $\sigma = 0,063\mu\Omega^{-1}m^{-1}$. Ceci correspond a une composition très proche de la stoechiométrie. Le facteur de mérite Z descend jusqu'à une valeur de l'ordre de $0,27.10^{-3}K^{-1}$ pour $\sigma = 0,1\mu\Omega^{-1}m^{-1}$. Ceci correspond à une composition très pauvre en zinc.

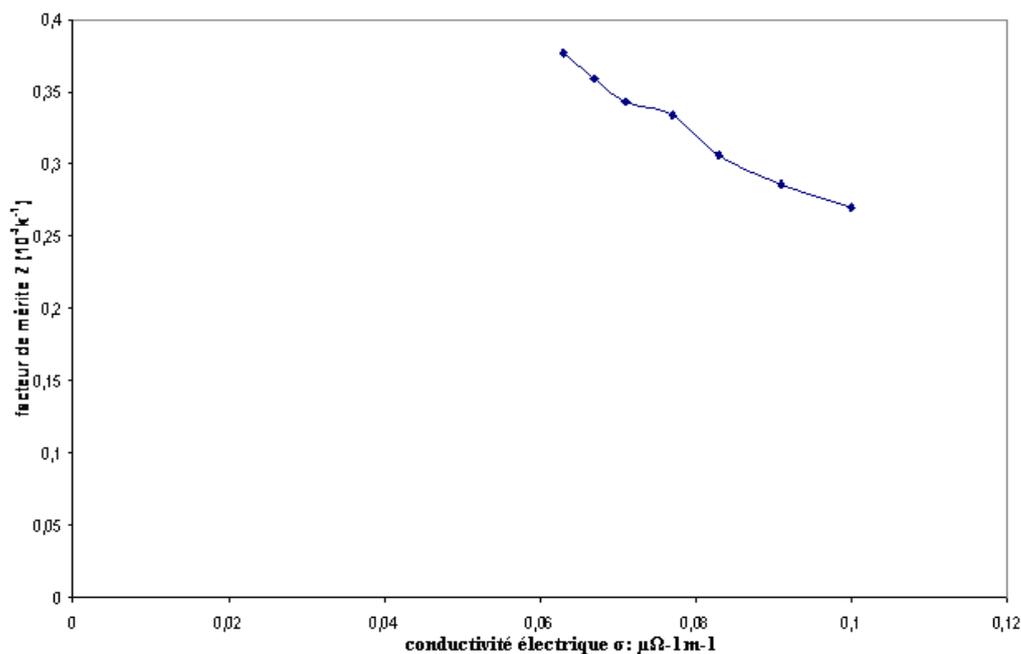


Figure III.5. Facteur de mérite en fonction de la conductivité électrique

III.5 Qualité cristalline du lingot Zn_4Sb_3

La (**figure III.6**) montre l'image de l'échantillon n°1 obtenue par la microsonde Castaing. Les points noirs représentent les agrégats de zinc, on voit que le zinc commence à ségréger dès le départ de la formation du lingot.

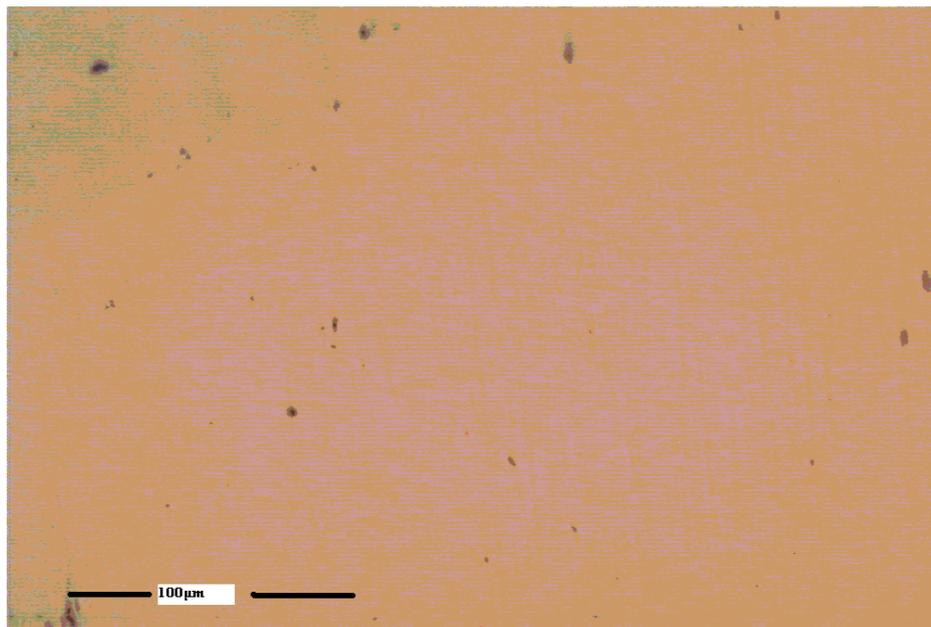


Figure III.6 : Image de l'échantillon n°1 obtenue par la microsonde Castaing

La (figure III.7) représente une analyse quantitative par la microsonde Castaing le long d'un axe de l'échantillon n°1 en traversant un point noir (agrégat de zinc). On voit que la teneur en atomes de l'antimoine oscille autour de 60% et celle du zinc autour de 40%.

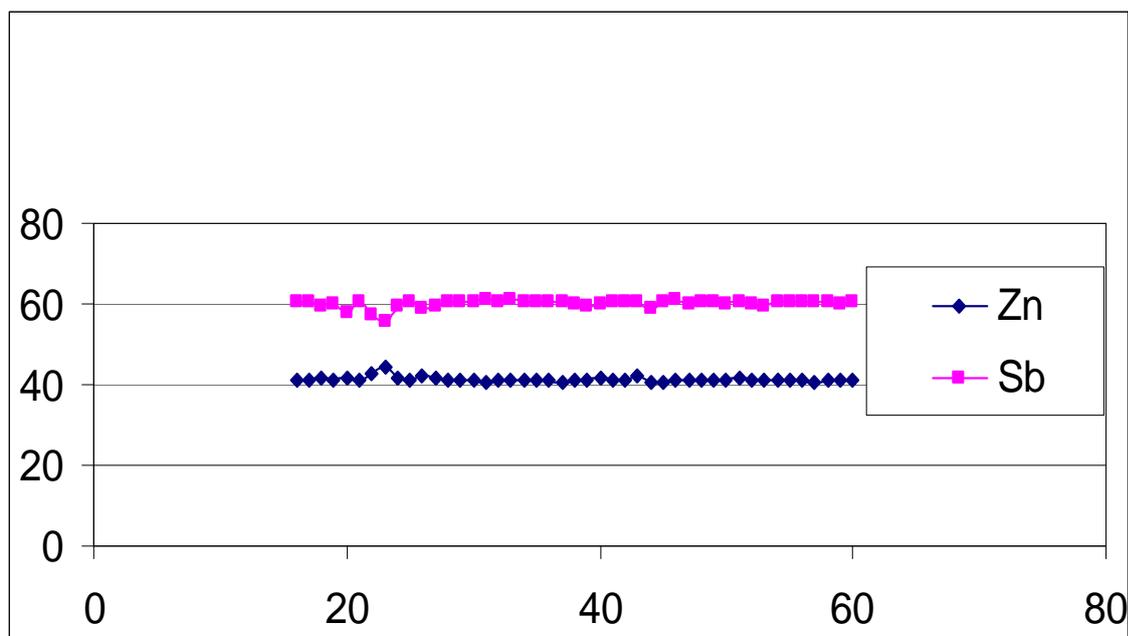


Figure III.7 : Analyse quantitative par la microsonde Castaing le long d'un axe de l'échantillon n°1 en traversant un point noir

Chapitre IV
Analyse des résultats

L'objectif de ce travail est d'étudier les performances thermoélectriques du matériau Zn_4Sb_3 en vue de leur utilisation dans un domaine de température au voisinage de l'ambiante. Aussi l'examen global des résultats obtenus à partir de la caractérisation à 300K le long du lingot Zn_4Sb_3 obtenu par la méthode de Bridgman montre que les propriétés thermoélectriques intéressantes concernent principalement des matériaux de composition stoechiométrique. Dans un premier temps nous essaierons de faire une analyse de ces propriétés en liaison avec la composition chimique. Dans un deuxième temps nous nous proposons de regarder un peu plus précisément l'optimisation du matériau à partir de ces propriétés du transport.

IV.1 Les propriétés de transport

IV.1.1 La conductivité électrique

La conductivité électrique σ augmente le long du lingot de Zn_4Sb_3 à 300K, pour un semi-conducteur de type P. La conductivité électrique est donnée par la relation suivante

$$\sigma = e\mu_p P = 1/\rho \quad (28)$$

$$\rho = 1/e\mu_p P \quad (29)$$

Où μ_p la mobilité des trous

P la concentration des trous.

On a vu que plus on s'éloigne de la tête du lingot les atomes de zinc ont tendance de quitter leurs sites privilégiés dans le réseau cristallin de Zn_4Sb_3 en laissant derrière eux des lacunes chargées électriquement. Cette augmentation de la concentration des porteurs fait augmenter la conductivité électrique le long du lingot.

IV.1.2 La conductivité thermique

La conductivité thermique totale est la somme de la conductivité de réseau λ_R , de la conductivité électronique λ_e et de la contribution due à un effet ambipolaire λ_a .

La contribution ambipolaire intervient principalement à faible conductivité électrique. Qualitativement, cet effet peut être décrit de la façon suivante. Dans le domaine de

conductivité intrinsèque le nombre de paires électrons - trous est plus grand dans la partie chaude que dans la partie froide de l'échantillon (au cours de la mesure de λ). Ceci peut conduire à la diffusion de paires électrons – trous de la partie chaude vers la partie froide. Ce transfert d'énergie explique l'augmentation de la conductivité thermique à faible σ .

Pour nos échantillons de type P étudiées, la relation entre λ et σ (conductivité électrique) est linéaire (**figure III.4**).

Ceci semble confirmé à la loi de Wiedmann-Franz qui permet d'écrire

$$\lambda = \lambda_R + L\sigma T \quad (30)$$

En extrapolant la droite à $\sigma = 0$, λ_R peut alors être estimée. Pour Zn_4Sb_3 $\lambda_R = 1,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

IV.2 Essai de modélisation

On va essayer de développer une analyse plus directe des paramètres liés aux propriétés de transport électronique pour aboutir à la caractérisation du matériau par un seul critère à savoir le niveau de Fermi.

Nous allons donc essayer d'interpréter les propriétés de transport à partir de la théorie à une seule bande de conduction selon TUOMI [13].

Les hypothèses sont les suivantes :

- Un seul type de porteurs est mis en jeu (trous).
- Utilisation de la statistique de fermi – Dirac.
- Les surfaces énergie constantes sont sphériques.
- Le semi conducteur est extrinsèque.

Dans ces conditions le pouvoir thermoélectrique est donné en fonction du niveau de Fermi réduit $\eta = E_F/kT$

$$S = \pm k/e[(r + 2)F_{r+1}(\eta)/(r + 1)F_r(\eta) - \eta] \quad (31)$$

Où $F(r)$ représente la fonction de Fermi – Dirac d'ordre r

$$F_r(\eta) = \int_0^\infty x^r dx / \{1 + \exp.(x - \eta)\} \quad (32)$$

Dans le cas que nous voulons examiner $r = 0$ donc

$$S = \pm (k/e)[(2F_1(\eta)/F_0(\eta)) - \eta] \quad (33)$$

De la même façon, on écrira

$$\sigma = 2e\mu_0(2\pi m^* kT/\hbar^2)^{3/2} F_0(\eta) \quad (34)$$

$$\text{et } \lambda_e = \sigma T(k/T)^2 [(3F_2(\eta)/F_0(\eta)) - (2F_1(\eta)/F_0(\eta))^2]$$

μ_0 est la mobilité des porteurs à faible concentration (système non dégénéré)

m^* masse effective des porteurs

T la température.

Tuomi introduit le paramètre $Q_S = \mu_0(m^*/m_0)^{3/2}$ appelé facteur de qualité Seebeck. (m_0 masse de l'électron). En remplaçant les constantes par leur valeur et $T = 300\text{k}$ on obtient

$$S = \pm 86,17 \cdot 10^{-6} [(2F_1/F_0) - \eta] \text{ en } \mu\text{vK}^{-1} \quad (35)$$

$$\sigma = 4,02 \cdot 10^6 F_0 Q_S \text{ en } \mu\Omega^{-1}\text{m}^{-1} \quad (36)$$

$$\lambda_e = 8,95 Q_S [3F_2 - (4F_1^2/F_0)] \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (37)$$

Les valeurs de S sont mesurées expérimentalement et l'équation correspondante permet d'obtenir η par itération.

La (**figure IV.4**) donne les résultats du calcul pour Zn_4Sb_3 . Toutes les valeurs de η sont comprises entre 0,06 et 0,09. Nos échantillons sont tous donc dégénérés. Sur la même figure nous avons représenté la résistivité ρ en fonction de η . On se rend compte que le comportement de ρ est identique à celui de S sauf que la pente de S est plus grande que celle

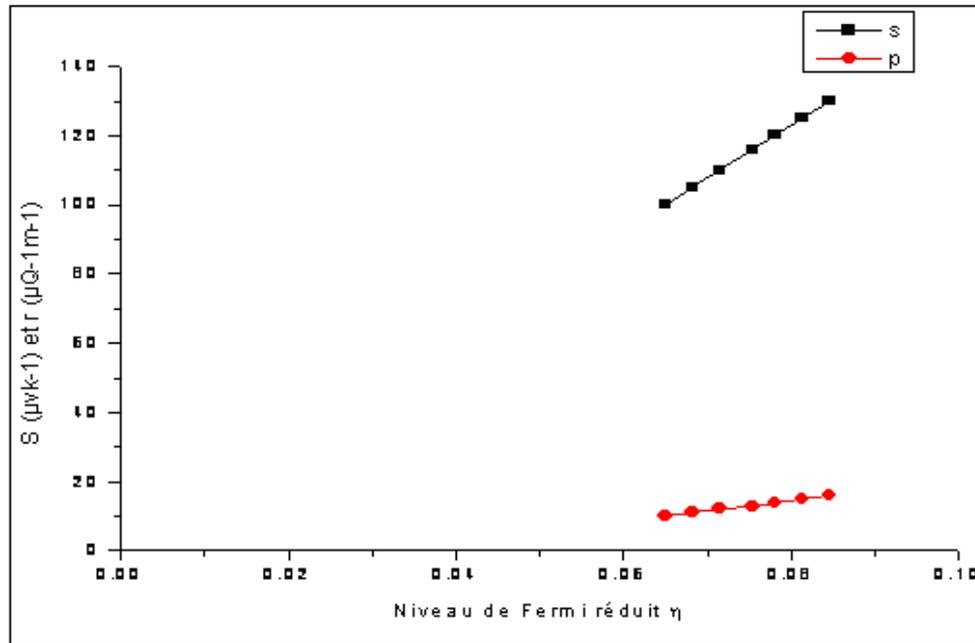


Figure IV.1 Les valeurs de S en fonction du nombre η

de ρ . On est donc amené à penser que les propriétés optimums du matériau vont correspondre à la valeur de η à partir de laquelle l'écart entre ρ et S diminue sensiblement. On peut le vérifier sur la (figure IV.5) qui représente le facteur de mérite Z en fonction de η .

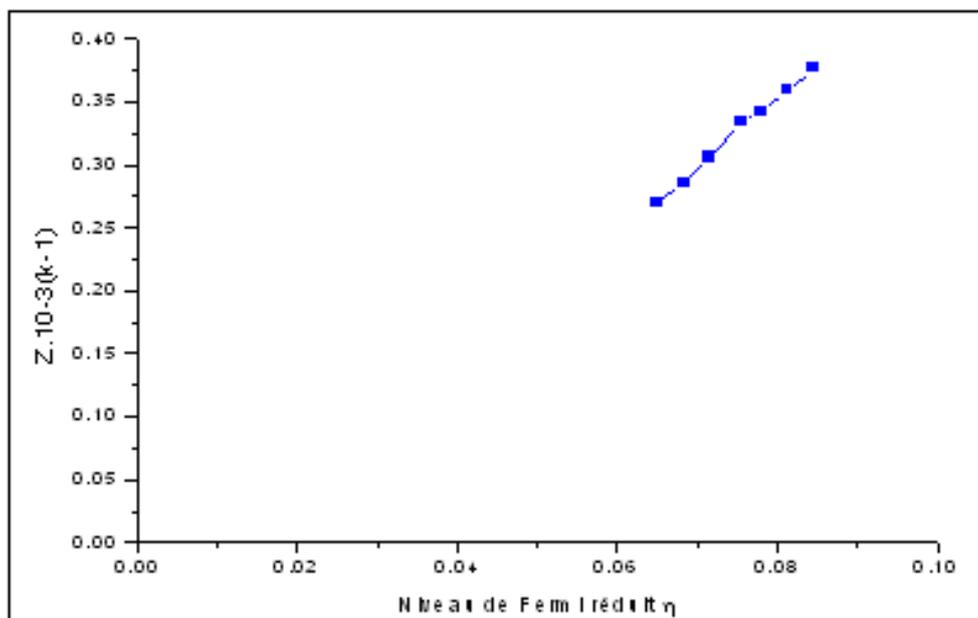


Figure IV.2 Les valeurs de Z en fonction du nombre η

IL existe ainsi une valeur du niveau de Fermi réduit donc une concentration de porteurs pour une valeur de Z maximum.

Pour cette valeur optimum de η , on peut améliorer le facteur de mérite Z en diminuant la résistivité électrique c'est-à-dire en augmentant Q_S . La seule façon d'agir sur ce facteur c'est d'avoir une très grande mobilité μ_0 (à faible concentration de porteurs).

Pour obtenir ce résultat, il est nécessaire de fabriquer les cristaux de très grandes quantités. Par ailleurs si la valeur du facteur Q_S devient plus grande, la conductivité thermique due aux porteurs de charge augmente et dans ces conditions il est indispensable de faire décroître la conductivité du réseau.

Nous admettrons [10] donc la nécessité de produire des solutions solides de Zn_4Sb_3 de très grande qualité : par exemple $(Zn_{1-x}Cd_x)_4Sb_3$ en incluant le Cd avec $0,05 < x < 0,10$. Leur composition homogène doit correspondre à des valeurs fortes du pouvoir thermo électrique. Les résultats étudiés ici montrent que S varie plus lentement que ρ en fonction de η . Un dopage adéquat fera diminuer probablement S moins vite que ρ et permettra d'aboutir grâce à un compromis à un matériau de facteur de mérite convenable.

Conclusion générale

Conclusion :

La présente étude des propriétés thermoélectriques du composé semi-conducteur Zn_4Sb_3 a été réalisée à partir d'échantillons bien définis du point de vue thermodynamique. Le procédé expérimental a été le suivant :

- Les monocristaux sont obtenus par une technique de Bridgman.
- Les échantillons sont découpés dans le lingot perpendiculairement à l'axe de croissance.

La caractérisation des échantillons a été faite à partir des mesures de pouvoir thermoélectrique S et des conductivités électriques et thermiques σ et λ à 300K.

Voici un résumé des résultats essentiels obtenus.

1. Le composé Zn_4Sb_3 est de type p.
2. Les mesures du pouvoir thermoélectrique S et de la résistivité électrique ρ ont mis en évidence une augmentation de la concentration de porteurs le long du lingot à 300K.
3. Le lingot s'appauvrit en zinc au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la tête du lingot. Et par conséquent une augmentation de la densité des défauts responsable des écarts à la stoechiométrie.
4. Les valeurs de la conductivité thermique de nos échantillons vérifient la loi de Weidman Franz pour la contribution due aux porteurs de charge. La conductivité thermique de réseau est estimée à $1.3Wm^{-1}K^{-1}$.
5. un essai d'interprétation faisant appel à un modèle de semi-conducteur extrinsèque à une seule bande de conduction montre que le facteur de mérite d'un matériau correspond pour celui-ci à un niveau de Fermi ayant une énergie de quelques kT à l'intérieur de la bande de conduction. Les matériaux sont donc dans ce cas des semi-conducteurs dégénérés. Une discussion à partir de ce modèle met donc en évidence que pour avoir un bon facteur de mérite le matériau doit être dégénéré avec un niveau de Fermi donné et des porteurs de charge ayant une grande mobilité (à faible concentration de porteurs).

Ainsi le facteur de mérite passe par un maximum pour une certaine concentration en porteurs n_0 . Les matériaux concernés étant d'une très bonne qualité cristalline.

Alors, deux problèmes peuvent être résolus :

- Préparation de matériaux ayant une concentration de porteurs n_0 .
- Obtention d'un rapport μ/λ le plus grand possible.

6. Enfin le résultat de cette étude à partir de tous les résultats présentés montre que le facteur de mérite Z en fonction de σ montre un maximum $Z = 0,377\text{K}^{-1}$. La valeur de σ est alors de $0,063\mu\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

Ce résultat doit constituer un point de départ pour d'autres études de fabrication de matériau ayant une bonne qualité cristalline ainsi que pour des études de dopage permettant d'en améliorer encore les performances.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. T.Caillat, J.P. Fleurial and A.Borshchevsky. "Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3 ". J. Phys. Chem Solids Vol 58, No. 7, pp. 1119-1125, 1997.
- [2]. T.Caillat, J.P. Fleurial and A.Borshchevsky. "A Low Thermal Conductivity Compound for Thermoelectric Applications: β - Zn_4Sb_3 ". 15th International Conference on Thermoelectric, 1996.
- [3]. T.Caillat, A.Borshchevsky, J.P. Fleurial. "Thermal Conductivity of $Zn_{4-x}Cd_xSb_3$ solid solutions". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 478, 1997 Materials Research Society.
- [4]. Thierry Caillat and Jean-Pierre Fleurial. "Zn-Sb alloys for thermoelectric power generation". 1996 IEEE.
- [5]. A .Yamamoto, Ichizuka, H.Takazawa, T.Ohta, T.Kajikawa. "Synthesis of Zn_4Sb_3 compound by PIES method". 16th International Conference on Thermoelectrics, 1997.
- [6]. T. Aizawa, Y.Iwaisako, K.Fukagawa, A.Yamamoto. "Solid-State Synthesis of Single-Phase Zn_4Sb_3 Bulk Sample". 18th International Conference on Thermoelectrics, 1999.
- [7]. T.Koyanagi, K.Hino, H.Yoshitake and K.Kishimoto "Thermoelectric properties of Preparation β - Zn_4Sb_3 doped with Sn". 16th International Conference on Thermoelectric, 1997.
- [8]. J.R.Drabble, H.J.Goldsmid. "Thermal Conversion in semi-conductors". Program. Press Oxford, 1961.
- [9]. W.M.Yim, F.D.Rosi. J. Phys. Chem Solids 10, 191, 1959.
- [10]. R.W.Ure, R.R.Heikes. "Thermo-electricity". Science an engineering Interscience N.Y, 1961.
- [11]. D.P.Spitzer. J. Phys. Chem Solids 31, 19, 1970.
- [12]. A.Slack. SM 87 Phys: adv. in Research an applications Academic. Press NY 1979.
- [13]. D.Tuomi. Jof Electroch Soc 131, 2319, 1984.
- [14]. A.F.Ioffe ."Semiconductor thermo éléments and thermo elctric cooling" info Search, London, 1957
- [15]. R.P.Chasmar, R.Stratton. J.Electron. Contr. 7, 52-72, 1959.
- [16]. R.Simon. Adv Energy Conv 3, 515, 1963.
- [17]. C.B. Satterwaite, R.W.Ure. Phys-Rev, 108, 1164, 1957.

- [18]. A.Goudot, P.M. Schlicklin, J.G. Stockholm. Proc. Inter. Conf on Thermoelec. Energ.Conv. Arlington, 1984.
- [19]. J.A. Burton, R.C. Prim, W.P. Schlichter, the distributions of solute in crystals grown from the melt: theoretical, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1987.
- [20]. R.A.brown, theory of transport processes in single crystal growth from the melt, AICh J. 34 (1988) 881.
- [21]. R.A.Brown, D.H.Kim, Modeling of directional solidification: from Sheil to detailed numerical simulation, J.Crystal Growth 109 (1991) 50.
- [22]. L.Lun, A.Yeckel, P.Daoutidis, J.J. Derby, Decreasing lateral segregation in cadmium zinc telluride via ampoule tilting during vertical Bridgman growth, J.Crystal Growth 291 (2006) 348-357.