



المدرسة الوطنية المتعددة الفنون
Ecole Nationale Polytechnique

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Ecole Nationale polytechnique (E.N.P)*



المدرسة الوطنية المتعددة الفنون
Ecole Nationale Polytechnique

*Mémoire de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en métallurgie.*

***Etude de l'évolution de la phase
métastable Zn_4Sb_3 élaborée par le
frittage en fonction de la teneur du Zn.***

Réalisé par :

HAZMOUNE Abdessalam.

Proposé et dirigé par :

Mr : M. CHITROUB

Promotion 2005/2006.

في ها العمل المسمى "دراسة تطور البنية ذات الاستقرار الحرج المصنعة عن طريق القلي بدلالة نسبة الزنك. هذه الدراسة تدور حول الخلائط الكهرو حرارية المصنعة حديثا , في هذه المشروع قمنا بدراسة التقنيات التجريبية المستعملة لتصنيع ه ا المركب ثم تحليل العينات عن طريق المجهر ذات الموجات الصوتية لدراسة هذه العينات كميا ونوعيا.

الكلمات المفتاحية

المواد الكهروحرارية خلائط الزنك و الانتيموان صناعة الخلائط الكهرو حرارية _

Résumé:

Dans ce Travail intitulé " étude de l'évolution de la phase métastable Zn_4Sb_3 élaborée par frittage en fonction de la teneur du zinc", cette concerne les nouveaux matériaux thermoélectriques récemment identifiés dans le côté métallurgique.

Dans ce travail on a étudié cet alliage ainsi que les techniques expérimentales des échantillons, puis, une analyse quantitative et qualitative par microsonde.

Mots clés :

Les matériaux thermoélectriques, les alliages de zinc et d'antimoine, élaboration des matériaux thermoélectriques.

Summary:

In this work named "study of evolution of met stable phase Zn_4Sb_3 by frittage versus zinc percentage".

This study concerns the new thermoelectric materials recently identified. In this work, we have studied this alloy and experiment techniques of samples then the quantitative and qualitative analysis by micro sound.

Key words:

Thermoelectric materials, zinc and antimony alloys, elaboration of thermoelectric materials.

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 et surtout Khaled que je lui espère avoir son bac.*
- *Aux petits fils de mes sœurs Amdjed, Amine, Ahmed et Immad ainsi que Hakim.*
- *A toute la famille Hazmoune.*
- *A tous mes amis et surtout Seddik, Samir, Hichem, Rachid, Zouhir, Charaf, Lahcen, Ramdhan et Rida.*
- *A tous mes collègues et surtout Abdessalam, LAADJEL Samir, mounir, Soufiane, Ahmed, Khenouche et Fatah.*
- *A tous ceux qui me sont chers.*
- *A tous ceux qui m'ont aidé de loin et de près.*

Abdessalam.

Remerciements

Qu'il me soit permis de remercier et d'exprimer ma profonde gratitude en premier lieu le dieu de m'avoir créé et donné toute la force nécessaire pour accomplir ce modeste travail ainsi mes parents et à Mr.CHITROUB mon promoteur, pour m'avoir confié un travail aussi intéressant et pour ses conseils, ses encouragements et son suivi attentif.

Que Mme la présidente 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 ma profonde gratitude.

Nous tenons également à remercier vivement la commission mixte d'évaluation des programmes (CMEP), grâce à l'accord programme sous le numéro 05 MDU 647 que ce travail a pu être réalisé.

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.

Erratum :

Que Mme la présidente de jury ainsi que Mrs les membres de jury, sachent que :

Au début, le but de ce travail était d'élaborer la phase Zn_4Sb_3 , au sein du laboratoire de notre département de métallurgie.

Malheureusement, les conditions d'élaboration étaient insuffisantes, et que nous avons repris les essais pendant pratiquement 25 jours et nous n'avons malheureusement eu aucun résultat au fait que la masse du zinc s'est vaporisée, vu ces conditions au niveau de notre laboratoire et le retard qui en est résulté nous nous somme rabattus à exploiter les résultats qui ont été réalisés par une tierce personne au niveau du laboratoire des matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy. Avec l'accord programme sous le numéro 05 MDU 647.

SOMMAIRE

I. Introduction	01
------------------------------	-----------

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

I.1. Diagramme de phases.....	04
I.2. Structure cristalline de Zn_4Sb_3.....	05
I.3. Propriétés physiques de Zn_4Sb_3.....	07

Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

II.1. Solidification classique.....	10
II.2. Mécanosynthèse.....	10
II.3. Frittage.....	12
II.3.1. Influence de la granulométrie.....	13
II.3.2. Influence de la température.....	13
II.3.3. Influence de l'atmosphère.....	13
II.4. Elaboration de Zn_4Sb_3.....	14
II.5. Caractérisation par microsonde Castaing.....	14

Chapitre III : RESULTATS.

III.1. Analyse qualitative par la microsonde Castaing.....	17
III.2. Analyse quantitative par la microsonde Castaing.....	27

Chapitre IV : INTERPRETATIONS DES RESULTATS.

IV.1. Optimisation des paramètres de frittage.....	39
IV.2. Optimisation de la composition chimique.....	39
CONCLUSION GENERALE.....	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44
ANNEXE.....	46

Introduction générale

Introduction :

Mon sujet de Projet de fin d'étude concerne l'étude de l'évolution de la phase métastable Zn_4Sb_3 élaborée par frittage du système binaire Zn-Sb en fonction de la teneur du Zn. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une recherche sur les nouveaux matériaux pour la thermoélectricité.

Les matériaux thermoélectriques possèdent la propriété de produire de l'énergie électrique lorsqu'ils sont soumis à une différence de température et inversement. Cette performance thermoélectrique est caractérisée par le facteur de mérite, noté Z , qui dépend uniquement des propriétés de transport du matériau (conductivité électrique σ , thermique λ et effet Seebeck α), l'inconvénient des matériaux actuellement utilisés dans les modules thermoélectriques est le faible rendement de cette conversion. Depuis 1965 un grand nombre de matériaux thermoélectriques a été étudié, mais les meilleures valeurs de Z restent proches de l'unité, il s'agit de grandes familles de matériaux thermoélectriques; le tellure de plomb et ses alliages (Pb, Sn, Te), les solutions solides basées sur Bi_2Te_3 ou SiGe. De nouveaux matériaux avec un facteur de mérite plus élevé de l'ordre de 2 ou 3, seraient nécessaires pour étudier le domaine d'utilisation des modules thermoélectriques.

L'objectif de la recherche est donc, à ce jour, de trouver de nouveaux matériaux thermoélectriques présentant un facteur de mérite plus élevé. L'optimisation des propriétés thermoélectriques nécessite une conductivité électrique élevée mais également une faible conductivité thermique et donc des matériaux présentant de structures cristallines complexes et /ou comportant de nombreux constituants.

Le composé Zn_4Sb_3 , semi-conducteur de type p, est très promoteur puisqu'il présente un fort coefficient de mérite $ZT = 1,3$ à $670^\circ K$ [1]. Son absence de nocivité joue également en sa faveur et fait de lui un remplaçant potentiel pour le tellure de plomb dans les thermogénérateurs.

Nous nous intéresserons donc dans cette étude au matériau thermoélectrique Zn_4Sb_3 . Nous présenterons dans le chapitre I une étude bibliographique du diagramme d'équilibre du

système Zn-Sb et de la phase métastable Zn_4Sb_3 . La partie expérimentale de ce travail qui a été réalisé en France sera exposée dans le chapitre II. Les résultats de l'analyse par la microsonde des échantillons de la phase métastable élaborés par le frittage seront présentés dans le chapitre III. Le chapitre IV sera consacré à l'interprétation de ces résultats et enfin, on terminera ce travail par une conclusion générale.

Chapitre

1

Etude bibliographique

I.1. Diagramme d'équilibre du système Sb-Zn :

Le diagramme de phases du système Sb-Zn a été étudié depuis le 19^{ème} siècle par de nombreux auteurs.

Curry [1] a été le premier à étudier ce système à l'échauffement et sur des échantillons portés à recuit. Ce travail met en évidence deux composés Zn_3Sb_2 et $ZnSb$, ainsi que deux eutectiques.

Takei [2] reprend l'étude complète du système par dilatométrie, mesures de la résistance électrique, analyse thermique, micrographie et par diffraction des rayons X. Il présente un diagramme un peu différent. Dans ce système trois composés Zn_3Sb_2 (60,2 % atomique du Zn), $ZnSb$ (50,28 % atomique du Zn) et Zn_4Sb_3 (57,41 % atomique du Zn) existent et forment une solution solide. Il fait également apparaître des transformations de phase pour deux de ces composés. Zn_4Sb_3 se présente sous deux formes stables et Zn_3Sb_2 sous trois formes : ϵ , ξ et η .

Récemment, Adjaj-Bouharkat [3] a réexaminé l'ensemble du système Zn-Sb en raison de la diversité des résultats bibliographiques. Ce système a été étudié en associant les techniques de la calorimétrie et celles de la diffraction des rayons X. Le diagramme de phases de ce binaire est présenté à la (figure-1-). Trois composés intermédiaires se forment : $ZnSb$, Zn_4Sb_3 et Zn_3Sb_2 . Il sera la référence de notre travail.

A pression atmosphérique ce système compte trois composés définis : $ZnSb$, Zn_4Sb_3 et Zn_3Sb_2 . Ces trois phases intermédiaires peuvent devenir instables et se décomposer sous haute pression [4]. Au delà d'une pression de 2 GPa, le système ne comporte alors qu'un seul composé : $ZnSb$. Cet alliage disparaît lorsque la pression devient supérieure à 7 Gpa au profit d'une nouvelle phase métallique super-conductrice δ . La composition de ce nouvel alliage varie entre 58-65 % atomique Sb. Cette phase δ présente une structure complexe, proche d'une structure hexagonale simple avec des distorsions orthorhombiques. Plongée dans l'azote liquide, δ peut être conservée même à pression atmosphérique. Lors de son retour à la température ambiante, elle devient amorphe, et possède les propriétés d'un semi-conducteur. Cet alliage amorphe a été étudié par diffraction neutron [5,6] et par microscopie électronique

à transmission [7]. Il apparaît que l'ordre à courte distance de l'alliage est similaire au composé ZnSb à l'équilibre.

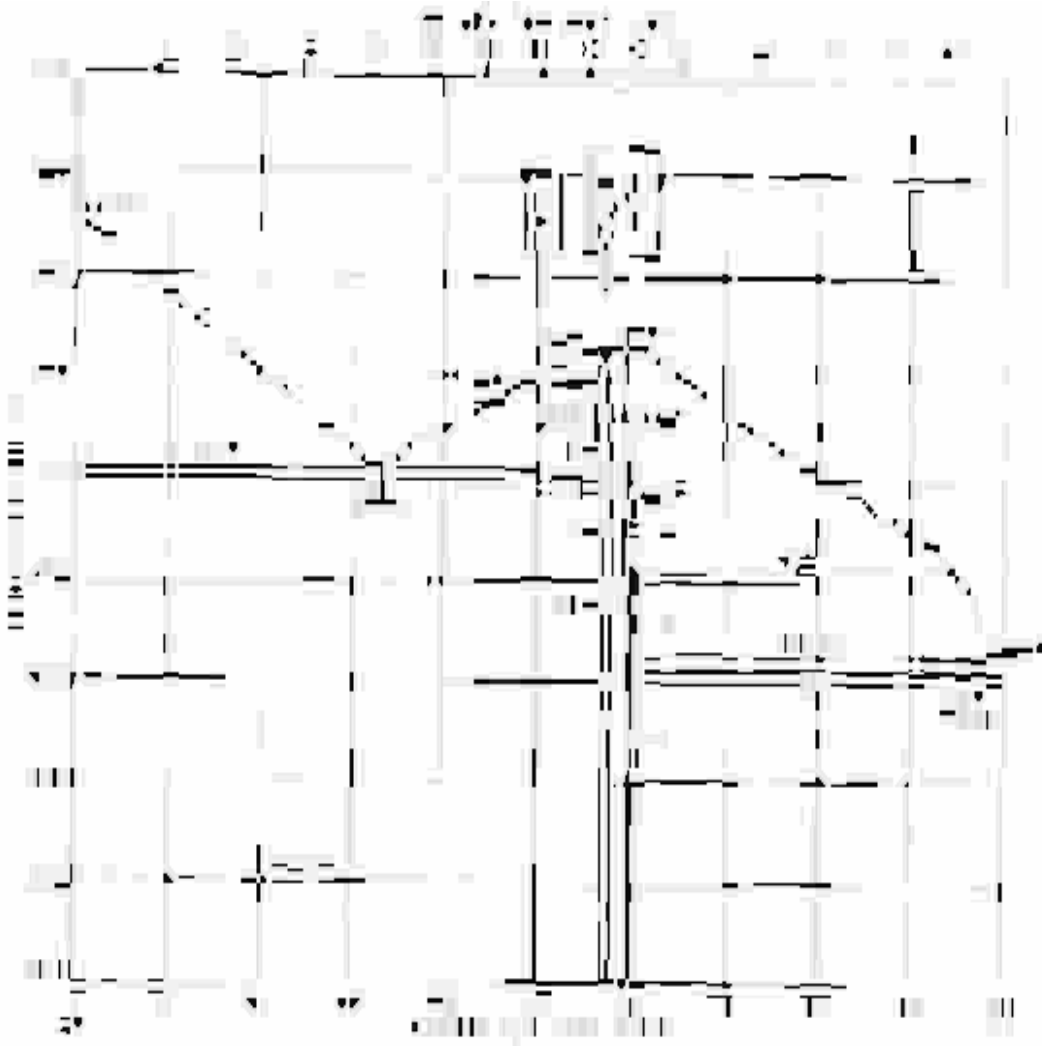


Figure 1- : Diagramme de phases du système Zn-Sb [3].

I.2. Structure cristalline de Zn_4Sb_3 :

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-).

Référence	Structure	Paramètres de maille (Å)
[8]	Orthorhombique	$a = 7,951, b = 7,195, c = 10,72$
[9]	Monoclinique	$a = 10,877, b = 12,231, c = 8,186$
[9]	Rhomboédrique -hexagonale	$a = 7,951, b = 7,495, c = 10,72$

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

D'après les travaux les plus récents, ceux de Mayer et al [10] réalisés par diffraction des rayons X sur un monocristal, Zn_4Sb_3 cristallise dans un réseau rhomboédrique-hexagonal, de groupe d'espace $R\bar{3}C$ 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-2-).

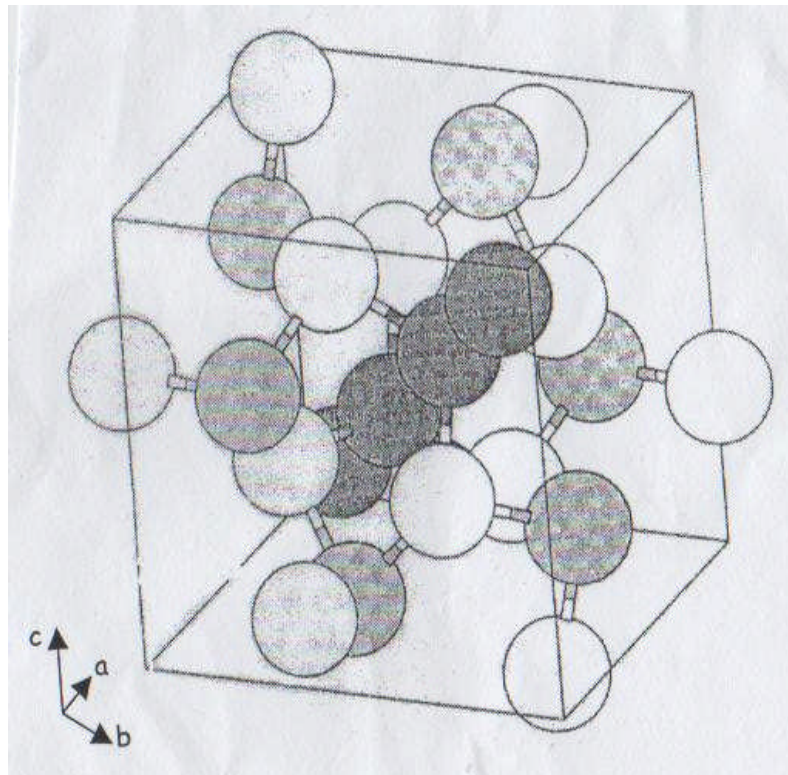


Figure 2- : Structure cristalline de Zn_4Sb_3 . Les sphères blanches et grises foncées représentent respectivement les atomes de zinc et d'antimoine sur les sites purs. Les sphères grises et claires sont occupées respectivement de 89 % par l'antimoine et 11 % par le zinc[10].

I.3. Les propriétés physiques 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 [11,12]. La résistivité et les mesures d'effet Hall ont été mesurées entre la température ambiante et 673 °K 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

Propriétés	Unités	[11]	[13]
Type de conductivité	-	P	P
Résistivité électrique	Ωm	2.10^{-3}	-
Mobilité de Hall	$cm^2 v^{-1} s^{-1}$	30	-
Concentrations en porteurs de charge	$10^{19} cm^{-3}$	9	-
Coefficient de Seebeck	μVK^{-1}	113	-
Conductivité thermique	$Wcm^{-1}K^{-1}$	9.10^{-3}	6,5

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

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 [12]. 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 résistivité électrique faisant ainsi de lui un candidat intéressant pour la thermoélectricité.

Chapitre

2

Techniques expérimentales

II.1. Solidification classique :

La voie la plus classique pour l'élaboration de matériaux est la fusion directe des éléments. Les différents constituants sont ainsi chauffés à une température supérieure à leur température de fusion, cette première étape consiste donc en un passage à l'état liquide. Lors de cette fusion il est nécessaire de s'assurer de l'homogénéité du liquide et d'éviter l'oxydation des échantillons. La deuxième étape est la solidification qui entraîne de nouvelles difficultés. Ainsi la formation de pores et la formation de fissures peuvent se produire au refroidissement.

Cette méthode d'élaboration présente donc quelques inconvénients et nécessite de longs traitements thermiques à des hautes températures.

De plus le passage par l'état liquide peut entraîner des métastabilités nécessitant de longues périodes de recuit.

Pour s'affranchir des inconvénients induits par ce procédé d'élaboration (fusion, solidification, durée des traitements thermiques) d'autres techniques ont été utilisées ; mettant en jeu des réactions de type solide-solide. Un procédé de synthèse de matériaux par broyage de mélange d'éléments purs ou pré alliés dans un broyeur à haute énergie, la mécanosynthèse, apparaît comme une méthode de synthèse particulièrement intéressante. Ce procédé mécanique permet de travailler à température relativement faible et dans certains cas conduit à l'obtention de nano-matériaux.

II.2. Mécanosynthèse :

La mécanosynthèse est une technique complexe dépendant de nombreux facteurs. Parmi ces paramètres on trouve la nature du broyeur, le taux de remplissage de la jarre, le rapport de charge (rapport de la masse de billes sur la masse de poudre introduite dans la jarre), la température atteinte lors du broyage, la nature de l'atmosphère de broyage (vide, argon, azote, air, agent organique de contrôle) [14].

Le principe de la mécanosynthèse est de faire subir à un mélange de billes et de poudres une succession de chocs mécaniques et de frottements répétitifs à l'intérieur d'un container. Différents types de broyeur ont été développés, variant par leur taille ainsi que par

leurs caractéristiques techniques. Le broyeur utilisé au laboratoire de physique des matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy est un broyeur planétaire. Dans ce type d'appareillage, (figure-3-), les jarres sont fixées sur des satellites de rayon r tournant à une vitesse ω , montés eux mêmes sur un plateau de rayon R tournant en sens inverse à une vitesse Ω . Les billes sont sujettes à deux sortes de mouvements possibles, soit elles roulent en restant plaquées sur la paroi interne de la jarre, soit elles roulent puis sont projetées sur la paroi opposée et ceci quand la force centrifuge créée par la rotation du plateau devient supérieure à la rotation de la jarre.

Les particules de poudre soumises continuellement à des chocs entre billes ou entre billes et jarre sont sujettes à des sérieuses déformations plastiques. Ainsi elles sont à maintes reprises aplaties, fracturées puis soudées, (figure-4-). Cette répétition des phénomènes de fragmentation et de coalescence donne lieu à un échange permanent de matière entre particules conduisant à un mélange de poudre des éléments de départ. On assiste alors à une évolution microstructurale et parfois même chimique du mélange initial. Le mélange final se présente sous la forme d'une poudre homogène et de faible taille.

Cette méthode, simple de mise en œuvre, permet de s'affranchir des étapes les plus contraignantes de la solidification, ainsi l'utilisation de tubes sous vide, les traitements thermiques parfois longs et les recuits sont évités ; le temps de synthèse et les coûts s'en trouvent diminués.



Figure 3- : Pulvérisette 7 de Fritsch [15].

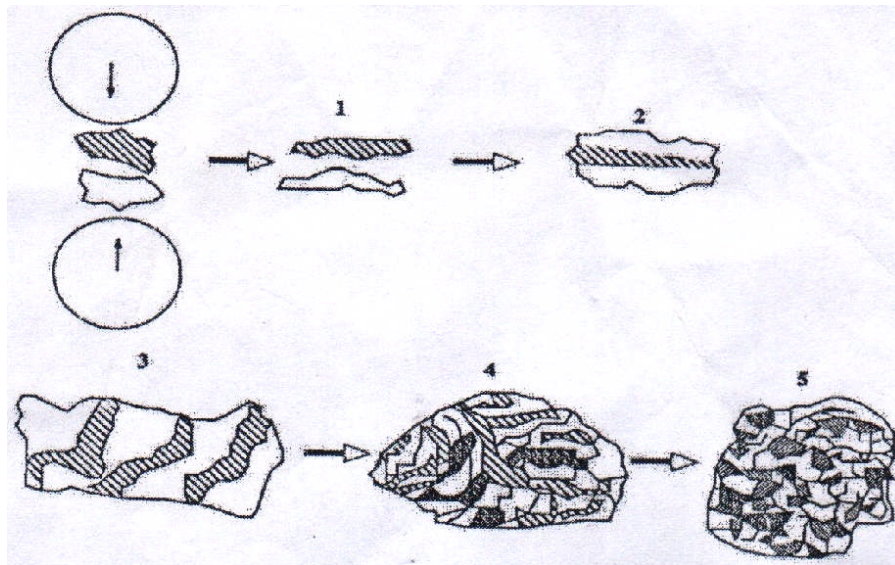


Figure 4- : Evolution d'un mélange de deux éléments lors du processus de mécanosynthèse.

II.3. Frittage :

On peut définir le frittage comme l'agrégation, sous l'action de la chaleur d'un matériau dispersé sans fusion de celui-ci.

Le mécanisme du frittage peut se décrire, dans un sens restrictif, comme le développement des liaisons entre les grains. Deux possibilités s'offrent au système pour réduire ses interfaces avec l'extérieur : les grains peuvent se souder, ce qui conduit au frittage ou les grains peuvent grossir, leur nombre diminue. La compétition entre ces deux évolutions sera constamment présente lors du chauffage du matériau.

Dans le premier cas, la soudure des grains donne naissance à de nouvelles interfaces de joints de grains. Pour expliquer les différentes étapes du frittage, on peut supposer, pour simplifier, que les grains sont reliés par un pont de raccordement. La matière aura alors tendance à converger vers la surface de ce pont de raccordement, soit depuis le joint de grain, soit depuis la surface des grains. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de la matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation de joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains restent immobiles), on parle alors de coalescence à densité constante. Les grains qui au départ étaient tangents le restent. Si par contre la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce impose que peu à peu les centres se rapprochent : il y a donc à la fois consolidation et retrait.

Dans le deuxième cas, le grossissement s'effectue en plusieurs étapes : élaboration des ponts et diffusion. Si la poudre de départ est composée de grains de taille variable, les joints de grains présentent une certaine courbure, et la diffusion s'effectuera : des petits grains vers les gros grains.

II.3.1. Influence de la granulométrie :

La granulométrie influence les temps d'avancement du système suivant une loi, connue sous le nom de la loi de similitude de Herring. Cette loi est formulée de la manière suivante : le temps, t_1 et t_2 , permettant d'atteindre le même avancement, noté y , pour deux granulométries r_1 et r_2 sont dans le rapport

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^m$$

La valeur m dépend du mécanisme d'élaboration du pont (diffusion en volume, diffusion aux joints de grains...).

II.3.2. Influence de la température :

Le choix de la température doit être adapté à la microstructure que l'on veut obtenir. L'obtention d'un corps poreux passe par des cycles lents à basse température ; par contre, une bonne densification dès le départ nécessite l'utilisation de cycles plus rapides à haute température. De plus, ces cycles doivent tenir compte en premier lieu du départ éventuel de liants, de la fragilité du matériau et donc de la dimension de la pièce.

II.3.3. Influence de l'atmosphère :

L'atmosphère peut avoir trois effets sur le frittage : un effet de modification de la stoechiométrie du matériau, un effet de stabilisation du composé chimique que l'on veut fritter, enfin l'atmosphère peut avoir une influence sur le taux de densification. La présence de gaz occlus dans les pores et insolubles dans la matrice peut stopper le frittage et conduire ainsi à de moins bon taux de densification qu'un frittage réalisé sous vide.

II.4. Elaboration de Zn_4Sb_3 :

L'élaboration de Zn_4Sb_3 a été faite au laboratoire de physique de matériau de l'Ecole des Mines de Nancy.

L'antimoine et le zinc de très grande pureté (Sb, 99,999%, Zn, 99,995%) ont été utilisés comme constituants de départ. Ils ont été tous deux réduits sous forme de poudre, l'antimoine par broyage dans un mortier en agate et le zinc par broyage dans un broyeur à couteaux. La taille moyenne des poudres est alors de $20\mu\text{m}$ pour l'antimoine et de $100\mu\text{m}$ pour le zinc. Ces deux éléments ont été placés, en quantité stœchiométrique, dans la jarre avec les billes. La vitesse de rotation a été choisie égale à 1200 tours par minute et un rapport masse de billes sur masse de poudre de 2,5. Ce rapport de charge conduisant à une masse de poudre d'environ 10g. Ensuite cette poudre est placée dans une matrice en graphite pour être pressée en température. Les conditions de pressage étaient 1 tonne à une température de 400°C . On obtient ainsi un "bâtonnet" de 12 mm de diamètre et de 5 à 6 mm de longueur. Ce compact est ensuite débité en pastilles de 1 mm d'épaisseur.

II.4. Caractérisation par microsonde Castaing :

La microanalyse X par sonde électronique permet une analyse qualitative et quantitative des matériaux. Cette méthode de caractérisation présente de nombreux avantages :

- L'analyse peut être effectuée dans un très petit volume de matière, de l'ordre du micron cube.
- La limite de détection est d'environ 10^{-14} à 10^{-15}g , ce qui correspond à une teneur de l'ordre de 100 ppm. Elle permet l'analyse de tous les éléments de nombre atomique supérieur à trois (Lithium).
- Il s'agit d'une méthode de mesure non destructive.
- La précision est de l'ordre du pour cent, elle est fonction de la concentration ; de la tension d'accélération du courant électronique, du temps de compactage de l'élément mesuré, de la raie analysée et de l'échantillon.
- Ce système est capable de mesurer une couche atomique déposée sur un substrat.

- Elle permet la réalisation d'images.

Le principe est la mesure du nombre de photons X caractéristiques émis par l'échantillon quand ce dernier est bombardé par un faisceau d'électrons par rapport à la même émission d'un témoin, dans les mêmes conditions expérimentales.

En 1952, R. Castaing décrivait dans sa thèse la réalisation et l'utilisation de la première microsonde électronique et démontrait l'existence d'une relation entre l'intensité mesurée et la concentration. C'est en mesurant l'intensité des raies caractéristiques que l'on peut quantifier l'échantillon. La microsonde utilise à la fois la technique du microscope électronique à balayage (MEB) pour visualiser les surfaces, et l'analyse par dispersion de longueur d'onde des rayons X (WDS) pour l'étude qualitative et quantitative élémentaire des matériaux.

Les analyses par microsonde électronique ont été effectuées au laboratoire de physique des matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy. L'appareillage utilisé est une microsonde SX 100.

L'analyse par microsonde nécessite des conditions de préparation d'échantillon, il est nécessaire d'avoir un échantillon poli optiquement. Une surface rugueuse entraîne des modifications importantes de l'émission X primaire et donc des concentrations calculées. Pour les échantillons isolants il est nécessaire d'effectuer une faible métallisation de surface, afin d'établir la continuité électrique entre l'échantillon et la masse de l'appareil.

Chapitre

3

Résultats

III.1. Analyse qualitative par la microsonde Castaing

Les figures de 1 à 16 représentent respectivement, les images obtenues par la microsonde des échantillons de 1 à 16 de Zn_4Sb_3 élaborés par frittage. Les conditions de l'élaboration de chaque échantillon sont résumées dans le (tableau-1-).

N° de l'échantillon	Conditions d'élaboration
1	<ul style="list-style-type: none"> • Composition chimique (57 % atomique de Zn, 43 % atomique de Sb). • Taille de la poudre de Zn_4Sb_3 élaborée par la mécanosynthèse est de 100μm. • Pressage à chaud à une température de 380 °C (soit une consigne de 400 °C) pendant 2 heures et 30 minutes sous atmosphère d'argon et en appliquant une pression de 1 tonne (soit une consigne de 1,4 tonne) soit 53, 3 MPa.
2	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 1, sauf qu'on ajoute un palier de 2 heures à 350 °C au cycle de pressage pour dégazer la poudre.
3	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 2, sauf que la température de frittage est de 400 °C.
4	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 2, sauf que la température de frittage est de 420 °C.
5	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 2, sauf que la température de frittage est de 440 °C.
6	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 2, sauf que la température de frittage est de 460 °C.
7	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 2, sauf que la température de frittage est de 480 °C.
8	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 7, sauf que la composition chimique est de 56 % atomique de Zn et 44 % atomique de Sb.

9	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 7, sauf que la composition chimique est de 56,2 % atomique de Zn et 43,8 % atomique de Sb.
10	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 7, sauf que la composition chimique est de 56,4 % atomique de Zn et 43,6 % atomique de Sb.
11	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 7, sauf que la composition chimique est de 56,6 % atomique de Zn et 43,4 % atomique de Sb.
12	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 7, sauf que la composition chimique est de 56,8 % atomique de Zn et 43,2 % atomique de Sb.
13	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 7, sauf que la composition chimique est de 57,1 % atomique de Zn et 42,9 % atomique de Sb.
14	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 7, sauf que la composition chimique est de 57,3 % atomique de Zn et 42,7 % atomique de Sb.
15	Il a subi les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon n° 7, sauf que la composition chimique est de 57,5 % atomique de Zn et 43,5 % atomique de Sb.

Tableau 1- : Les conditions d'élaboration des échantillons de Zn_4Sb_3 .

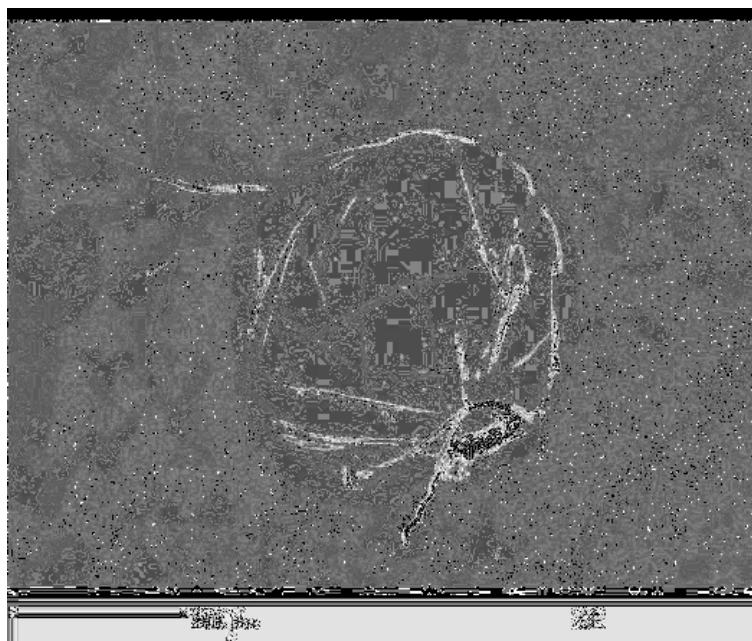


Figure1- : Image de la surface de l'échantillon n° 1 obtenue par la microsonde.

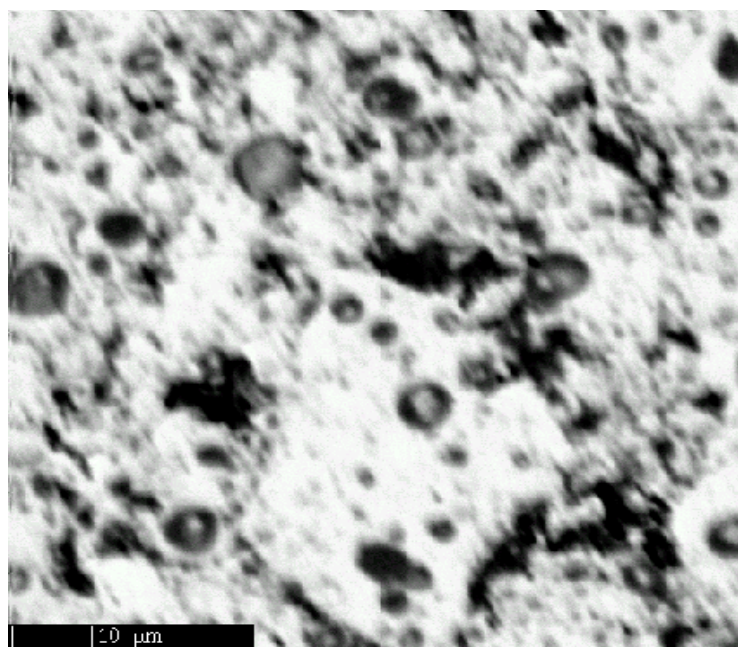


Figure 2 : Image de la surface de l'échantillon n° 2 obtenue par la microsonde.

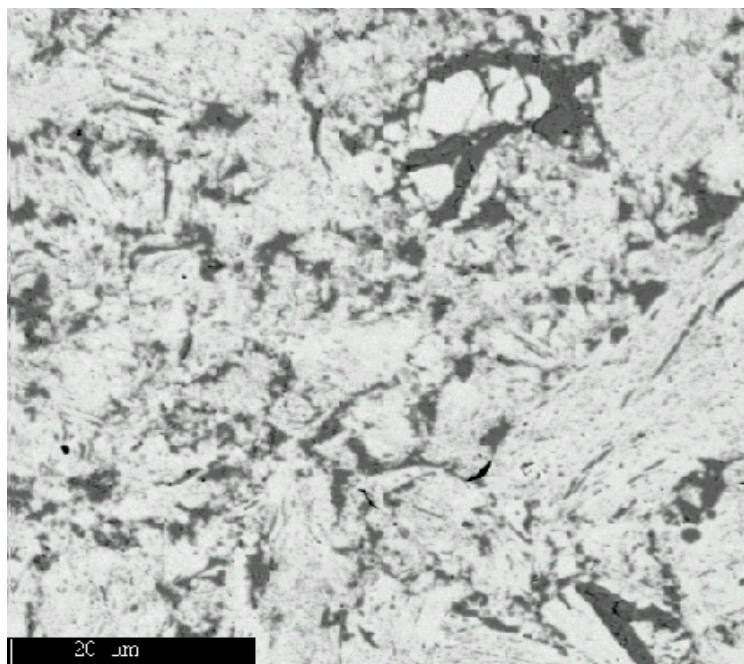


Figure 3- : Image de la surface de l'échantillon n° 3 obtenue par la microsonde.

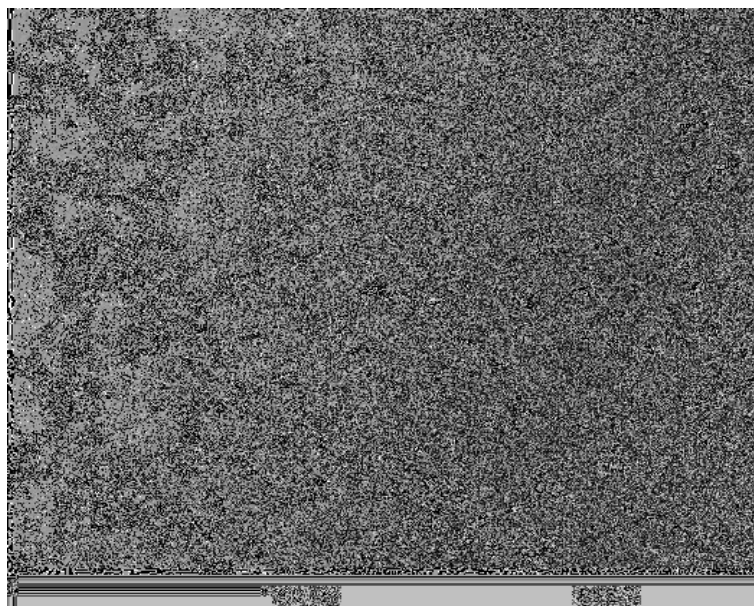


Figure 4- : Image de la surface de l'échantillon n° 4 obtenue par la microsonde.

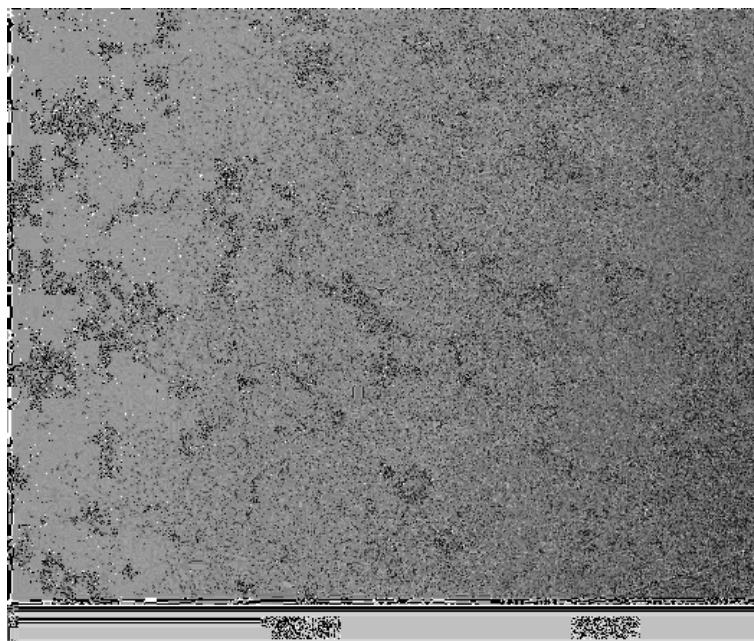


Figure 5- : Image de la surface de l'échantillon n° 5 obtenue par la microsonde.

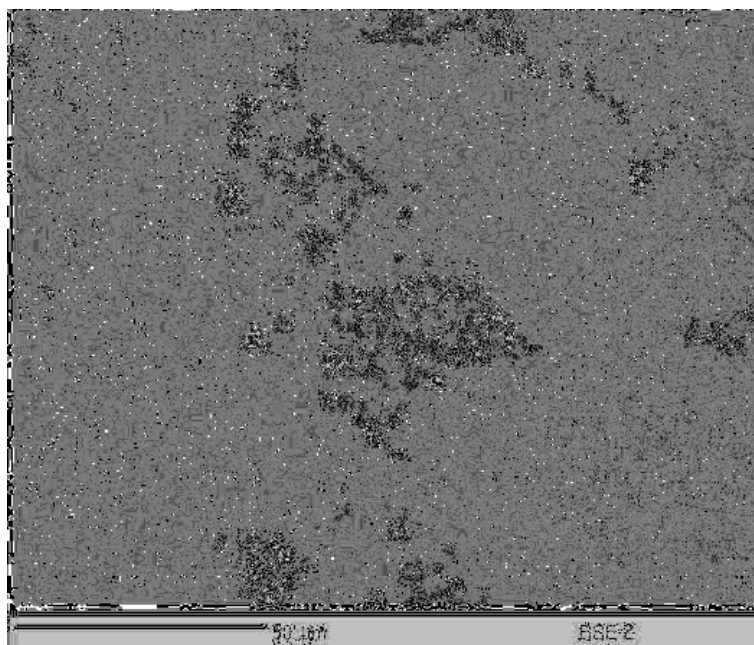


Figure 6- : Image de la surface de l'échantillon n° 6 obtenue par la microsonde.

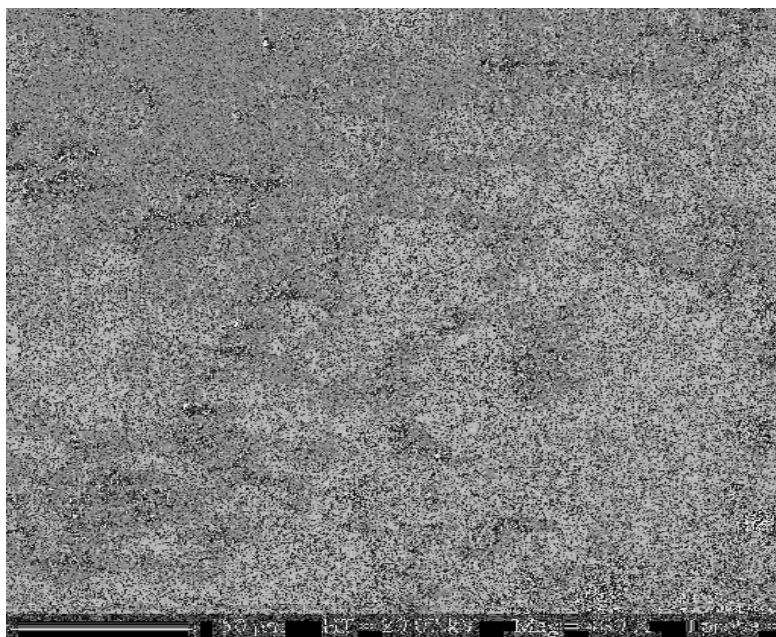


Figure 7- : Image de la surface de l'échantillon n° 7 obtenue par la microsonde.

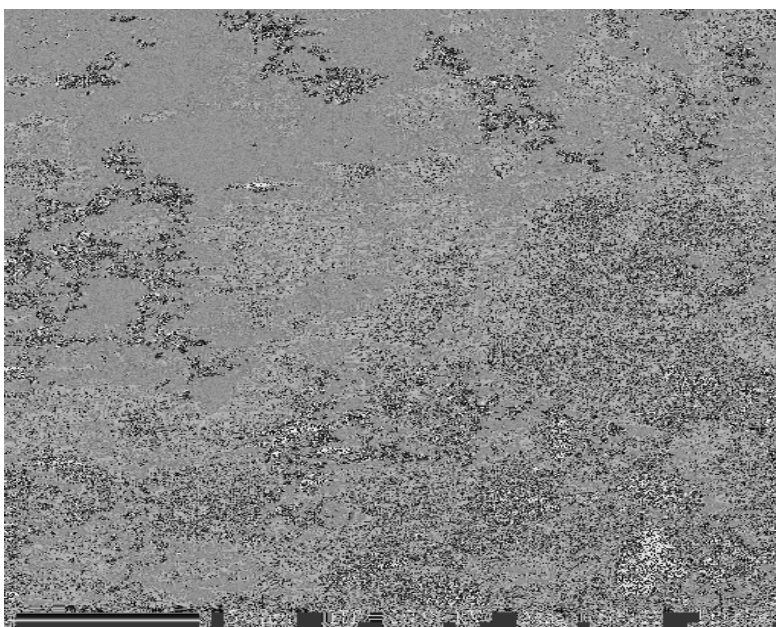


Figure 8- : Image de la surface de l'échantillon n° 8 obtenue par la microsonde.

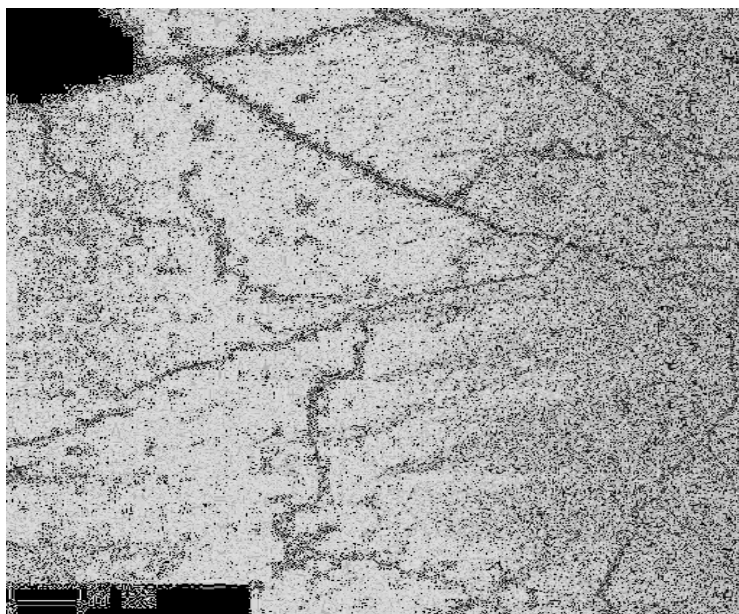


Figure 9- : Image de la surface de l'échantillon n° 9 obtenue par la microsonde.

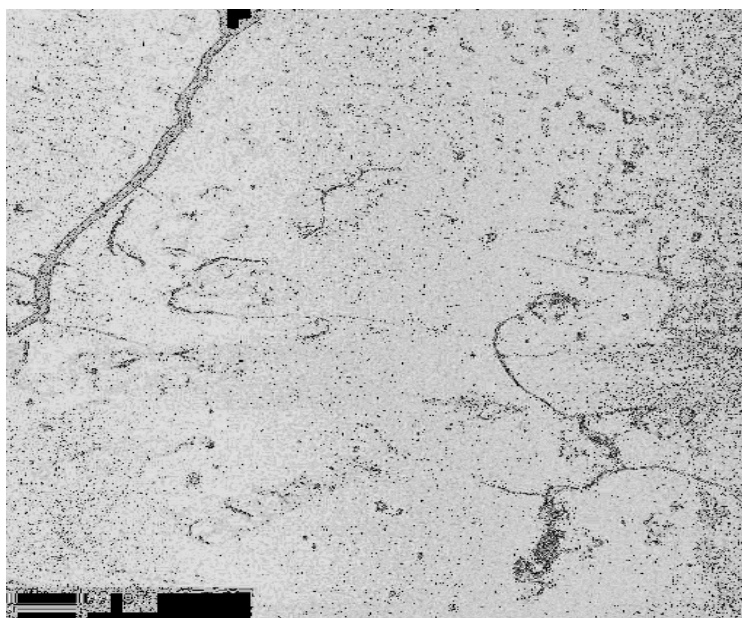


Figure 10- : Image de la surface de l'échantillon n° 10 obtenue par la microsonde.

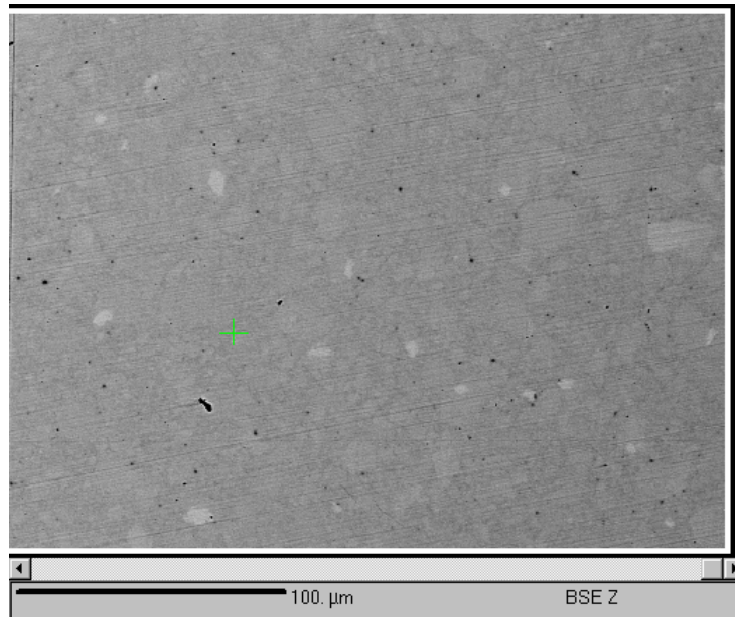


Figure 11- : Image de la surface de l'échantillon n° 11 obtenue par la microsonde.

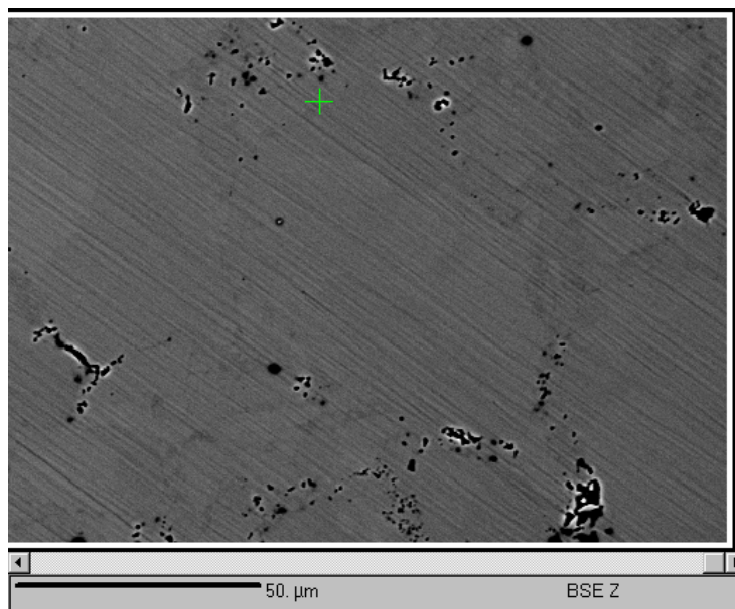


Figure 12- : Image de la surface de l'échantillon n° 12 obtenue par la microsonde.

89

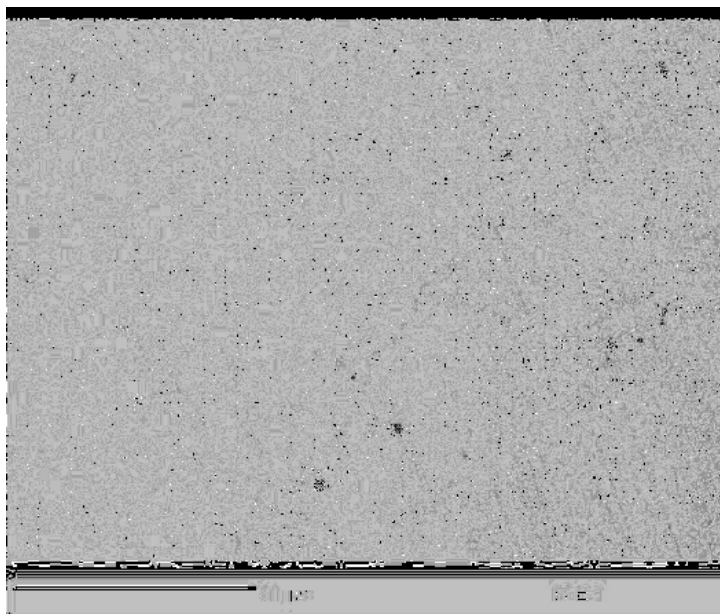


Figure 13- : Image de la surface de l'échantillon n° 13 obtenue par la microsonde.

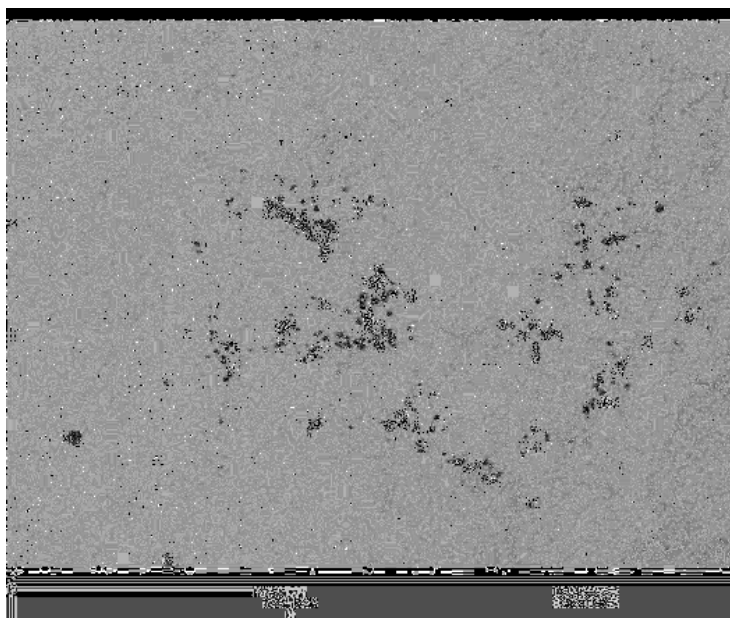


Figure 14- : Image de la surface de l'échantillon n° 14 obtenue par la microsonde.

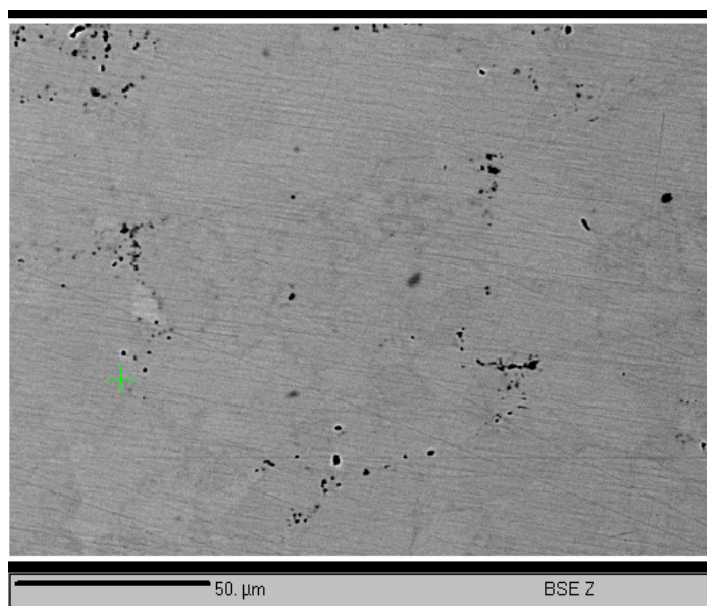


Figure 15- : Image de la surface de l'échantillon n° 15 obtenue par la microsonde.

III.2. Analyse quantitative par la microsonde Castaing

Les résultats de l'analyse quantitative par la microsonde de tous les échantillons de Zn_4Sb_3 élaborés par frittage sont montrés sur les figures 16, 17...etc., jusqu'à 31.

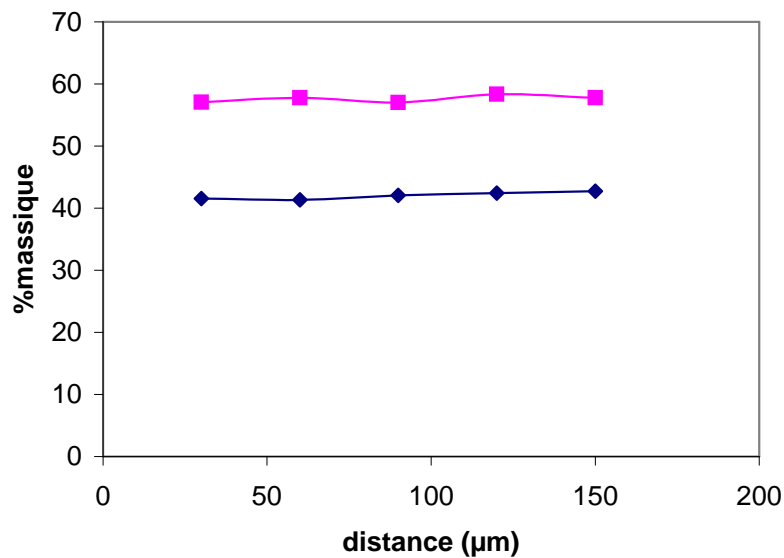


Figure 16 a - : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 1.

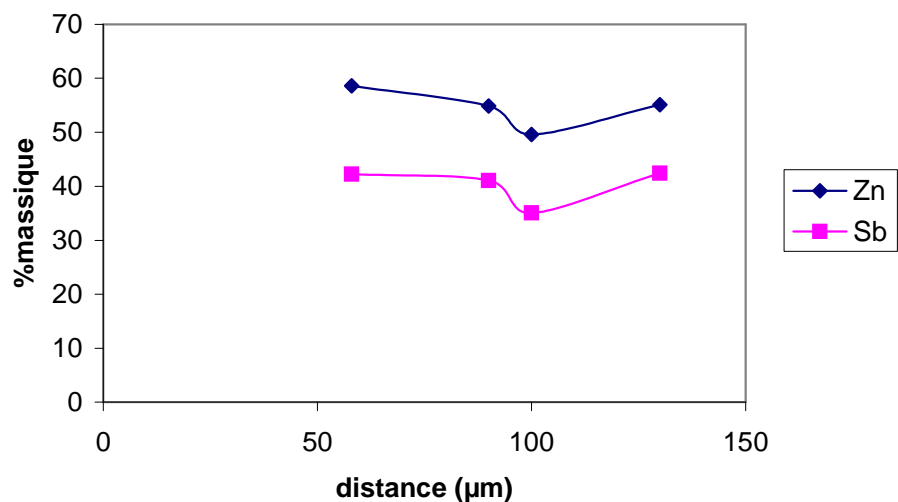


Figure 16 b - : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant les points noirs de l'échantillon n° 1.

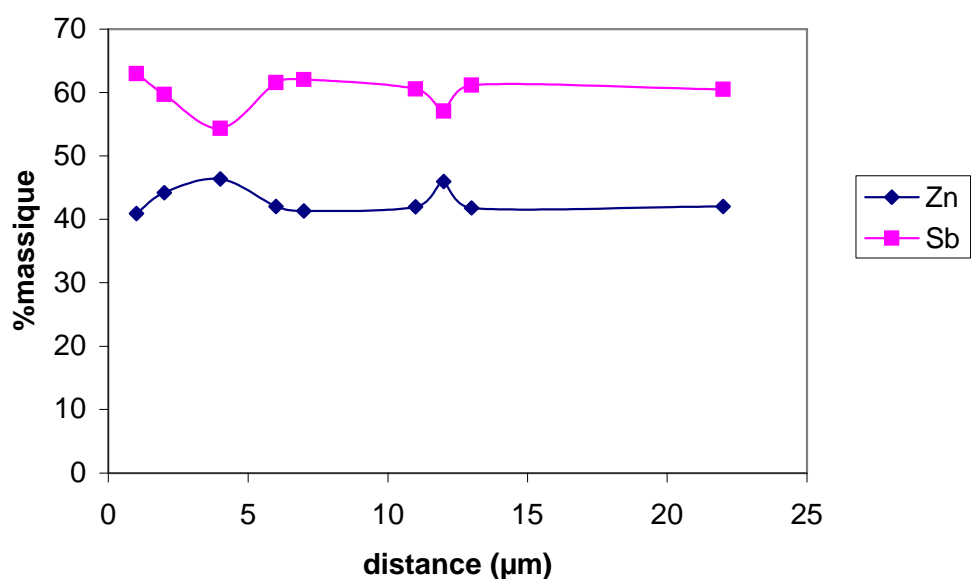


Figure 17 - a : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 2.

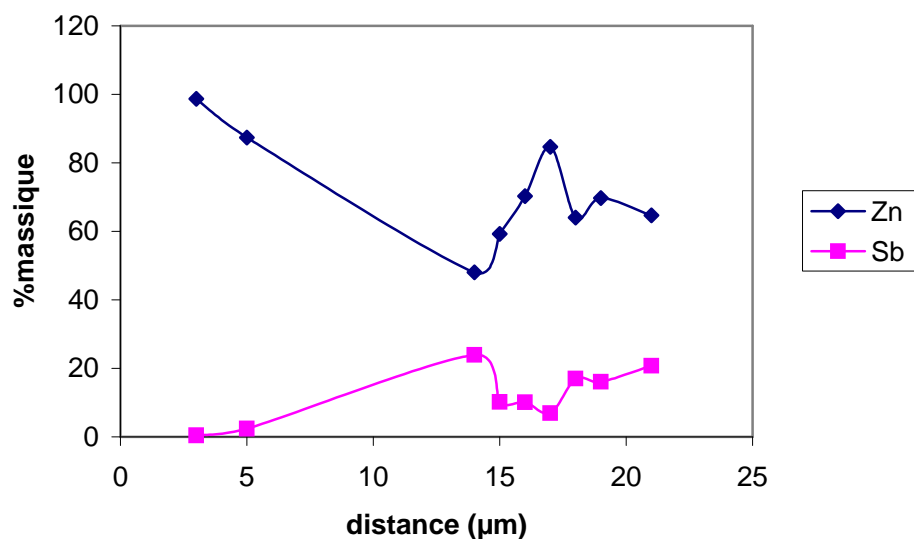


Figure 17 - b : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone sombre de l'échantillon n° 2.

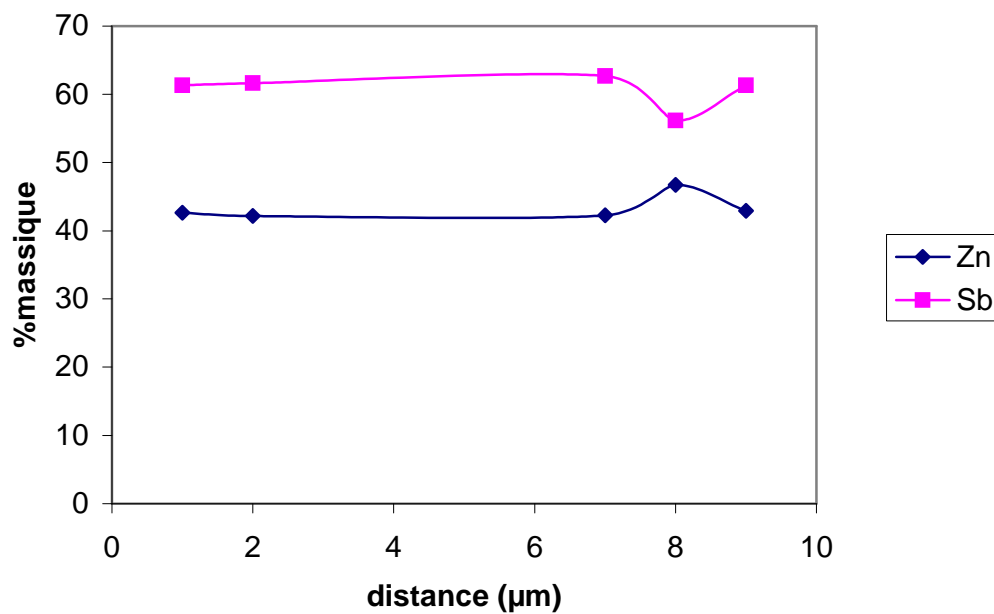


Figure 18 - a : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 3.

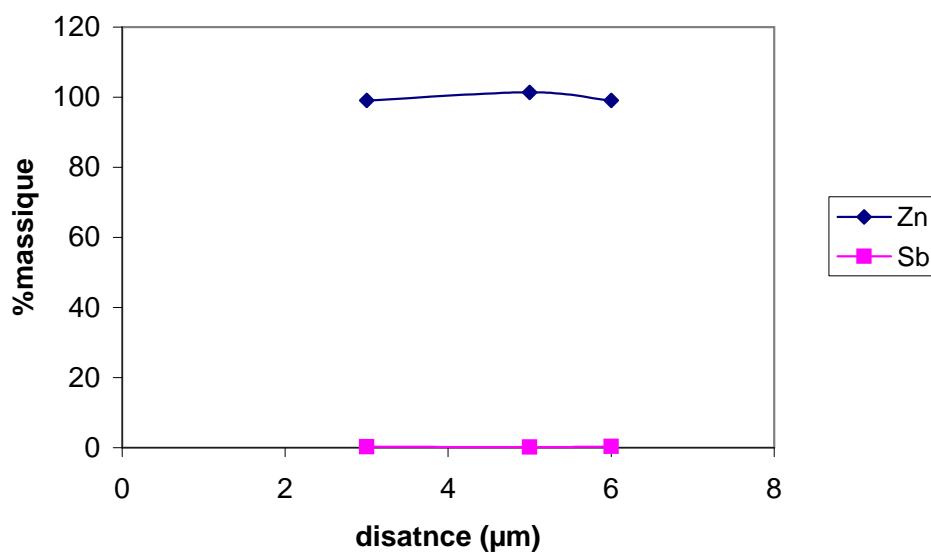


Figure 18 - b : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone sombre de l'échantillon n° 3.

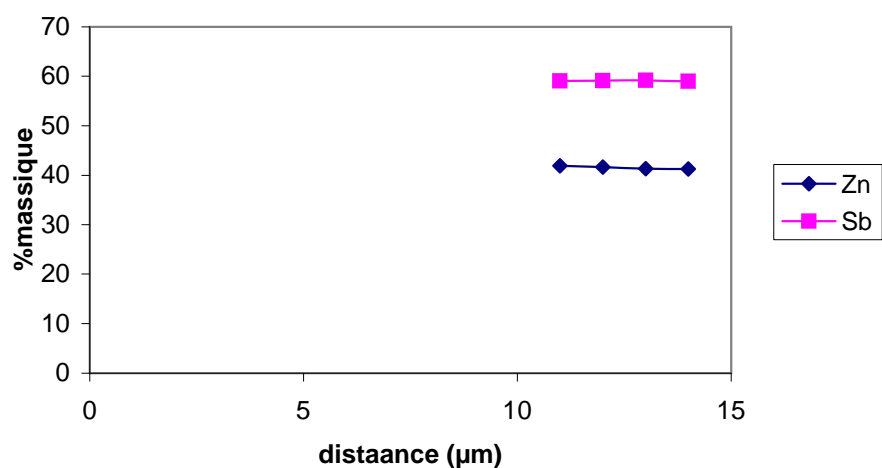


Figure 19 - : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 4.

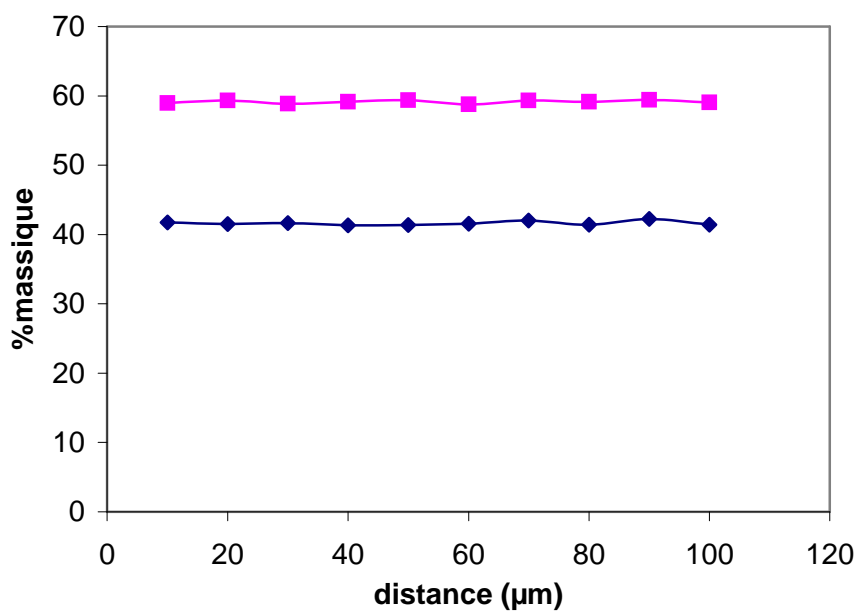


Figure 20 - : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 5.

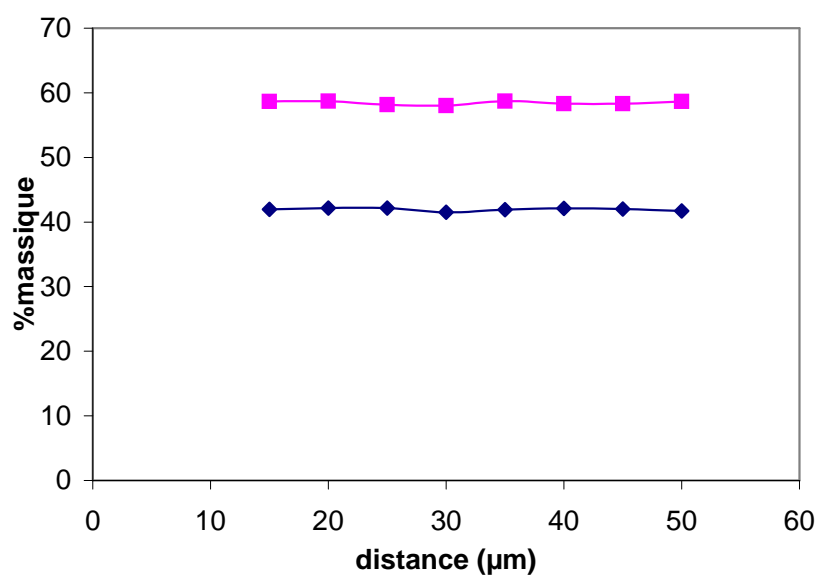


Figure 21 - a : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la matrice de l'échantillon n° 6.

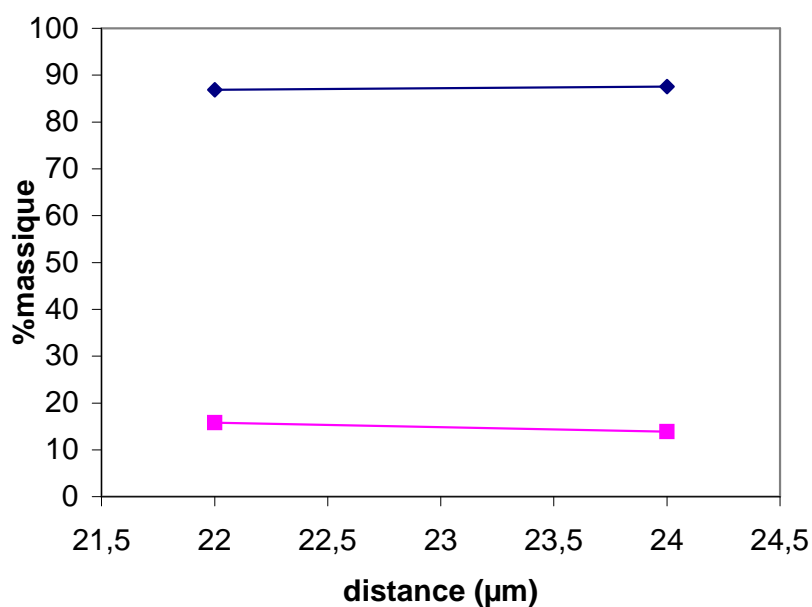


Figure 21 b - : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant les points noirs de l'échantillon n° 6.

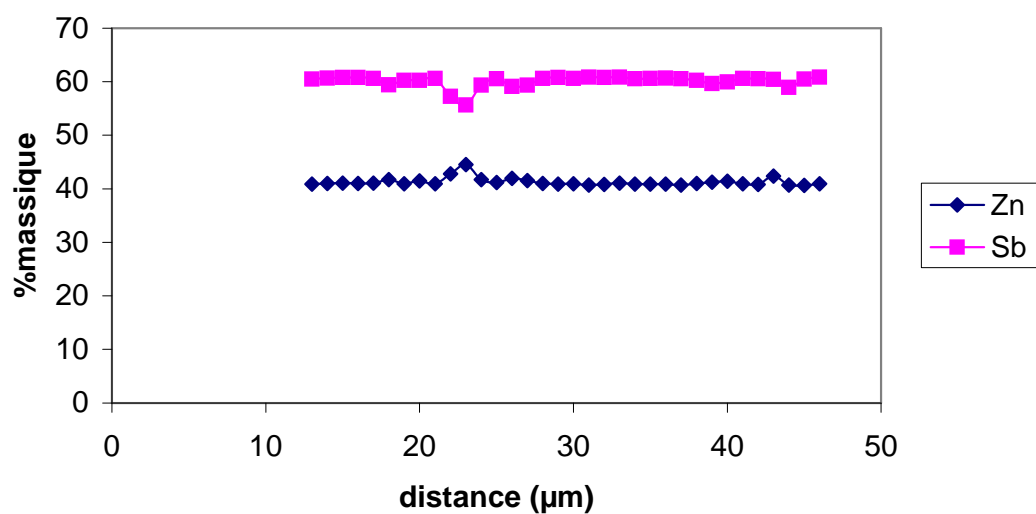


Figure 22 : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 7.

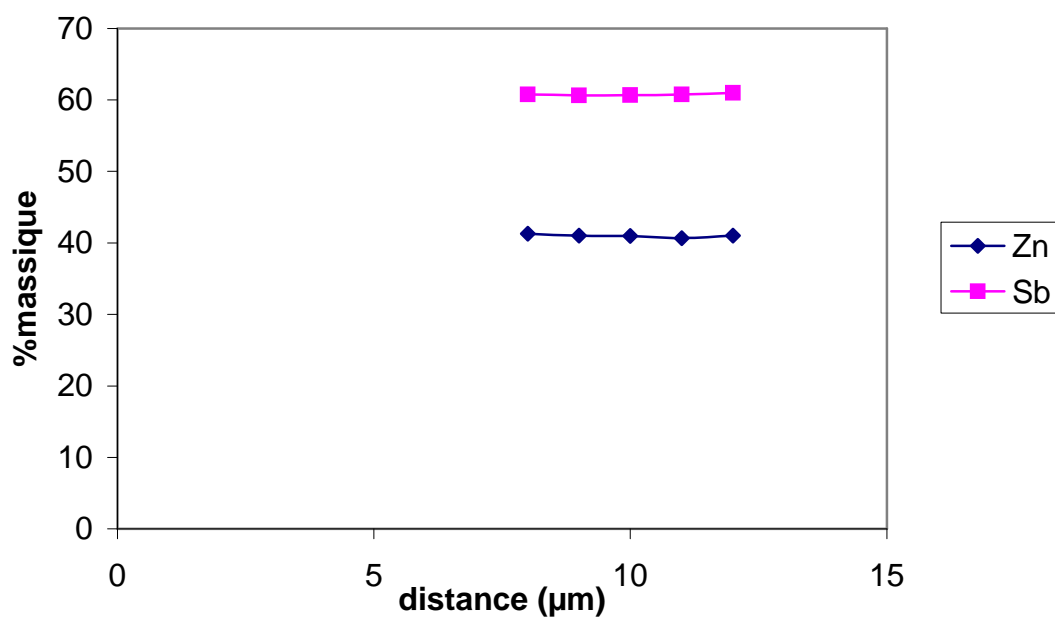


Figure 23 : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 8.

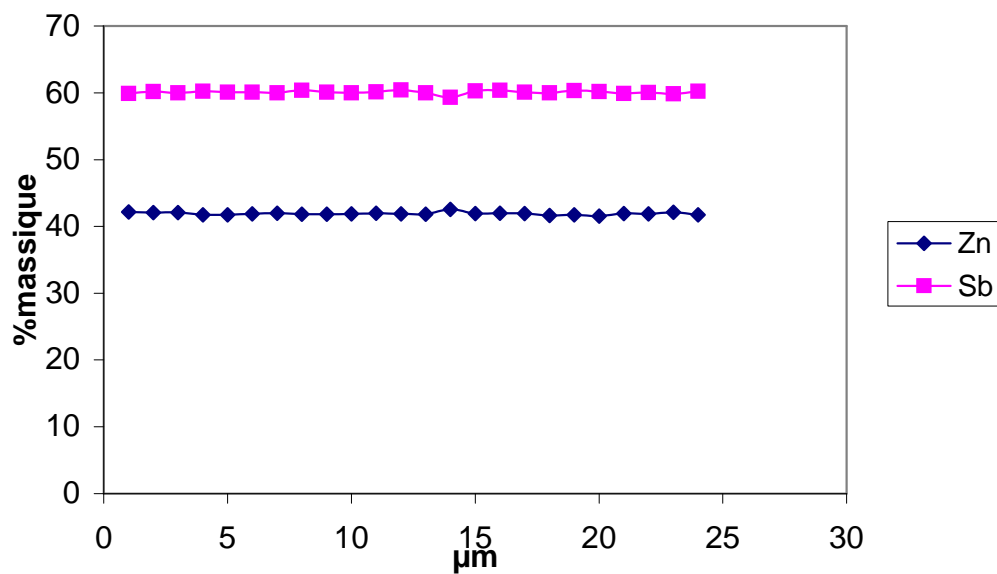


Figure 24 : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 9.

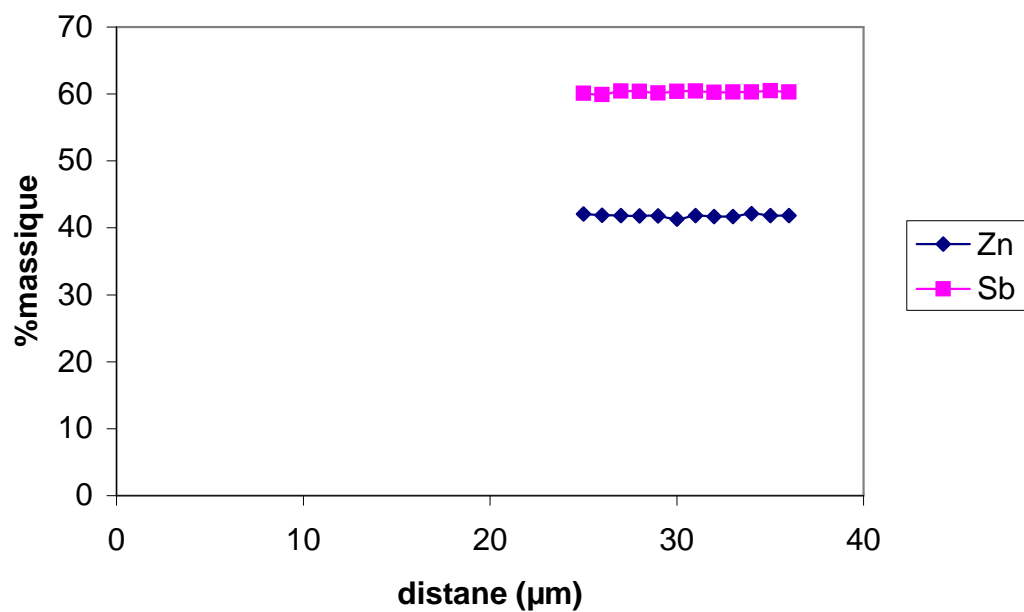


Figure 25 : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 10.

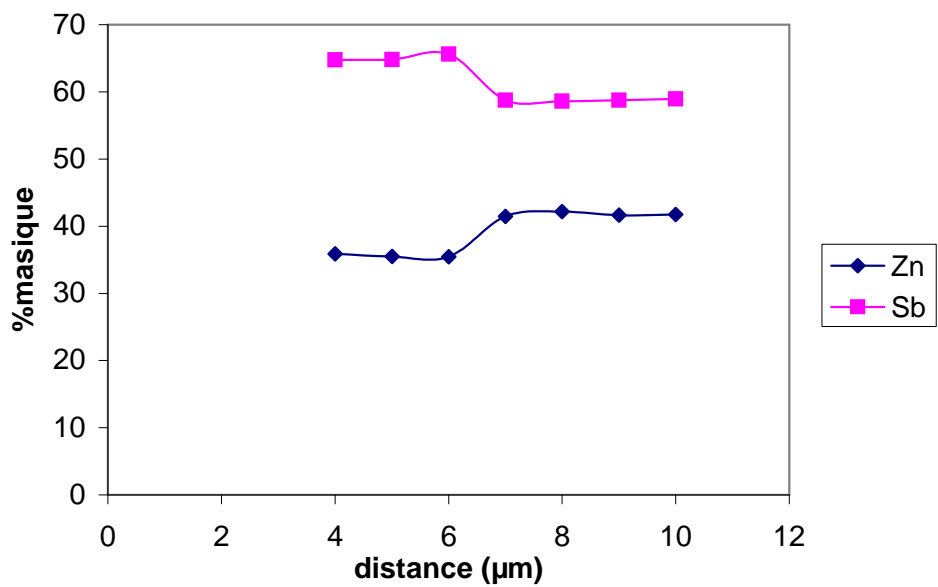


Figure 26 : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 11.

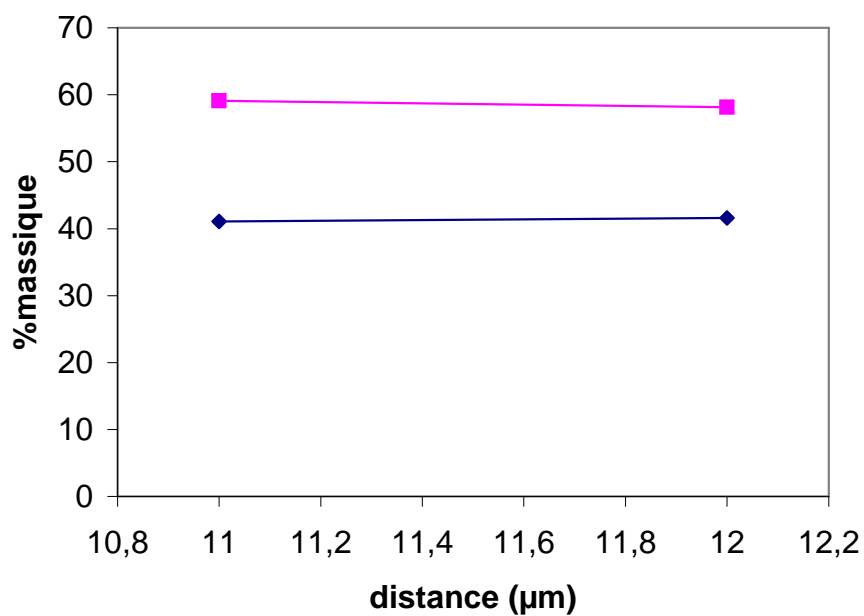


Figure 27 : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 12.

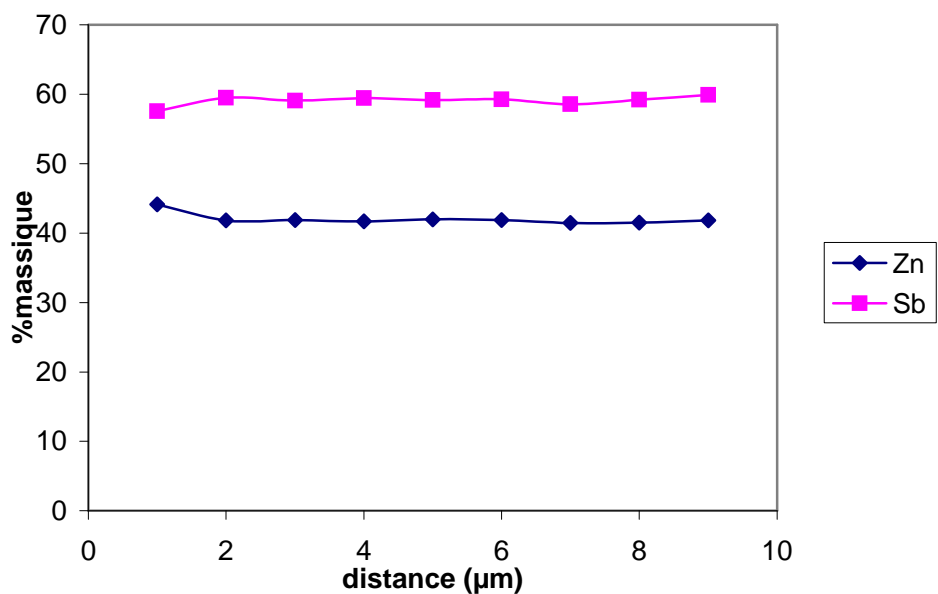


Figure 28 : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 13.

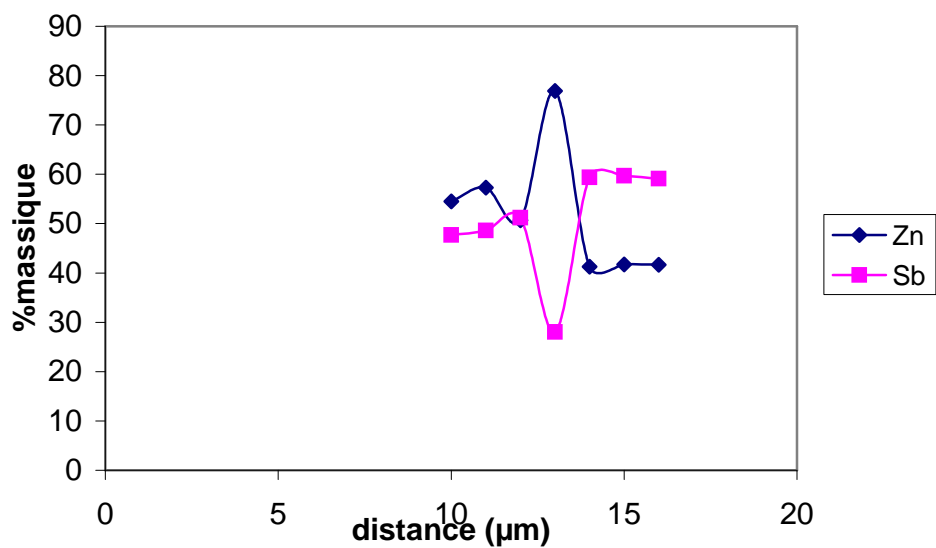


Figure 29 : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 14.

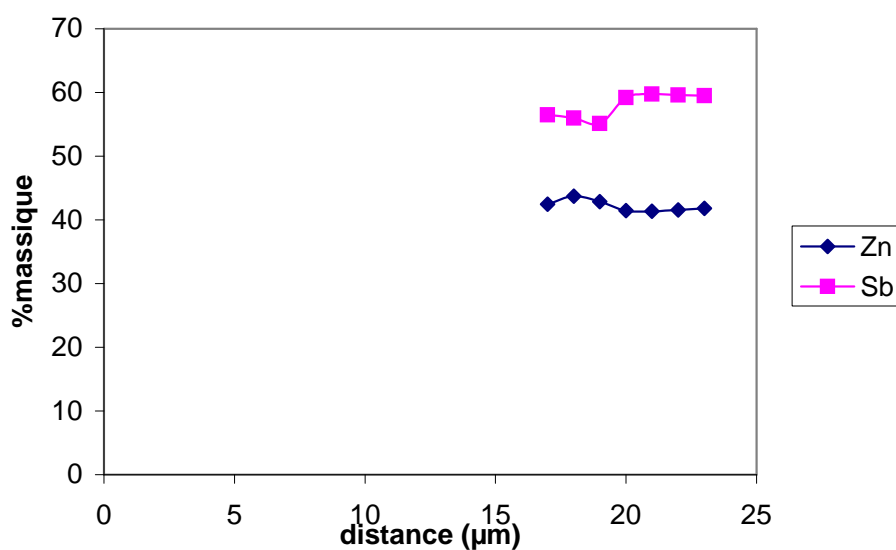


Figure 30 : Analyse sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire de l'échantillon n° 15.

La valeur moyenne de la composition chimique de chaque échantillon fritté, obtenue par l'analyse à la microsonde est donnée dans le (tableau 2 et 3).

Numéro de l'échantillon	Composition moyenne dans la zone claire	
	Zn (% massique)	Sb (% massique)
1	42,032	57,588
2	42,950	59,832
3	43,351	60,630
4	41,540	59,090
5	41,640	59,140
6	41,960	58,460
7	40,994	60,727
8	41,438	60,411
9	41,920	60,090
10	41,820	60,270
11	41,775	58,794
12	41,335	58,635

13	42,023	59,084
14	52,003	50,523
15	42,173	59,935

Tableau 2 : La composition chimique de la zone claire des échantillons frittés.

Numéro de l'échantillon	Composition moyenne dans les points noirs	
	Zn (% massique)	Sb (% massique)
1	54,542	40,212
2	68,439	36,300
3	99,809	0,282
6	87,809	08,375

Tableau 3 : La composition chimique des points noirs des échantillons frittés.

Chapitre

4

Interprétation des résultats

IV.1. Optimisation du frittage :

D'après les informations recueillies dans la bibliographie, il est conseillé d'effectuer un pressage sous 1 tonne à une température de 400 °C. En appliquant ces paramètres au lingot de l'échantillon n° 1 avec une température de 380 °C au lieu de 400 °C, on obtient un lingot poreux (figure-1-).

Pour diminuer cette porosité, nous avons ajouté un traitement thermique dans le cycle de pressage qui consiste à faire un recuit à 350 °C pendant 2 heures et 30 minutes ; on a obtenu un lingot moins poreux (l'image de la surface de l'échantillon n° 2 (figure-2-) ne contient pas de gros trous noirs).

Néanmoins, pour diminuer encore la porosité, il faut augmenter la température de frittage, c'est ce qu'on a fait sur les lingots des échantillons numéro 3, 4, 5 6 et 7. En comparant les figures 4, 5, 6 et 7 avec ceux de 1, 2 et 3, on peut voir clairement l'évolution de la porosité des lingots (disparition complète des gros trous bien arrondis, remplacés par des points noirs).

La reproductibilité de l'image de la (figure-7-) par le lingot de l'échantillon n° 8 (figure-8-) (les deux images sont presque identiques) ; nous permet de dire que les deux lingots ont la même densification, et donc les conditions optimales de frittage ont été atteintes.

IV.2. Optimisation de la composition chimique :

Après avoir déterminé les conditions optimales de frittage, nous allons essayer de voir est ce que c'est possible d'éliminer ces points noirs. Ces points noirs sont des zones riches en zinc, l'analyse quantitative à la microsonde le confirme (tableau-3-). Ces zones semblent être, toute fois, plus petites et plus dispersées. Nous essayerons de voir, s'il est possible de les éliminer en travaillant sur le rapport zinc/antimoine. Jusqu'à présent le rapport est de 4/3 qui correspond à la composition stœchiométrique de 43 % de Zn et 57 % de Sb en poids. Les lingots correspondants aux (figures de 8 à 15) ont été élaborés avec les conditions optimales du frittage, à savoir une pression de 1 tonne et une température de 480 °C avec un temps de maintien de 2 heures et 30 minutes, en plus, un dégazage de la poudre à 350 °C pendant 2 heures, mais avec des compositions chimiques différentes allant de :

- 56 % atomique de Zn et 44 % atomique de Sb pour le lingot correspondant à la (figure-8-).
- 57,5 % atomique de Zn et 42,5 % atomique de Sb pour le lingot correspondant à la (figure-15-) et à chaque fois, on ajoute 2 % de Zn en poids.

Les images obtenues par la microsonde montrent que les points noirs subsistent quelle que soit la composition chimique choisie. Néanmoins, la morphologie et la surface totale de ces points noirs varient avec la composition chimique.

Les figures de 16 à 30 montrent l'évolution sur un axe de la teneur en Zn et Sb en traversant la zone claire ou les points noirs des images de la surface de ces lingots obtenues par la microsonde.

Les valeurs moyennes déterminées rassemblées dans les (tableaux 2 et 3) montrent que la zone claire ou plus précisément la matrice est la phase métastable Zn_4Sb_3 , et que les points noirs correspondent à des phases très riches en Zn ou ce n'est pas carrément du Zn pour la (figure 18 a).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail est d'étudier l'évolution de la phase métastable Zn_4Sb_3 élaborée par frittage en fonction de la teneur en Zn.

Cette étude est basée sur l'analyse qualitative et quantitative à la microsonde Castaing. L'analyse qualitative a permis de déterminer les conditions optimales de frittage qui sont les suivantes :

- La taille initiale de la poudre Zn_4Sb_3 obtenue par la mécanosynthèse est de $100\mu m$.
- Dégazage de la poudre à $350^\circ C$ pendant 2 heures.
- La pression de frittage est de 1 tonne.
- La température de frittage est de $480^\circ C$.
- Le temps de frittage est de 2 heures et 30 minutes.

L'analyse permet de conclure que :

- Pour les teneurs de Zn comprises entre 56 et 57,5% en atome qui correspondent au domaine d'existence de la phase métastable Zn_4Sb_3 .
- La phase Zn_4Sb_3 n'évolue presque pas.
- Les points noirs ne disparaissent pas, mais leur morphologie et leur surface totale subissent un changement.
- L'image la plus nette semble être celle de l'échantillon 11 qui correspond à une composition chimique de 56,6% de Zn et 43,4% de Sb en atome.

Evidemment, d'autres investigations pour étudier la stabilité et les propriétés physico-chimiques de cette phase sont nécessaires comme l'analyse structurale par rayons X, et la détermination du taux de compactage par mesure de densité.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1]. Curry, B.E, Some zinc alloys, *J. Phys. Chem*, 191910. 13 : p. 589-605.
- [2]. Takei, T, On the equilibrium diagram of the zinc antimony system. *Science Repts*, 1927. 16 : 1031-1058.
- [3]. Adjadj-Bouharkat, F., le diagramme entre phases du système ternaire Bi-Sb-Zn. 1995.
- [4]. Ponyatovsky, E.G and U.I. Barkalov, thermoelectric quenching- A new method for producing metastable states, *Materials Science and Engineering*, 1991. A 133. p. 726-729.
- [5]. Alekseev, N.A, et al, Short-range order in amorphous $Zn_{41}Sb_{59}$ obtained by thermopressure processing. *J. Non-Crystalline Solids*, 1991 156-158 : p, 185-187.
- [6]. Barkalov, O.I, et al., Neutron diffraction study of bulk amorphous $Zn_{41}Sb_{59}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994. 176 : p. 263-270.
- [7]. Aronin, A.S, U.I Barkalov, and E.G. Ponyatovsky, transmission electron microscopy of $Zn_{41}Sb_{59}$ quenched high pression phaseamorphised by solid-state reaction. *J. Non-Crystalline Solids*, 1995. 189 ; p. 138-140.
- [8]. Piarev, V.I. and K. A. Dobyden, Nature of crystallization of the compounds Zn_4Sb_3 and Zn_3Sb_2 . *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater*, 1970. 6 (2 =: p. 203-207.
- [9]. Ignat'ev, N. A, et al., structure of zinc antimonide Zn_4Sb_3 and cadmium antimonide Cd_4Sb_3 . *Zh. Stru kt. Khim.*, 1971. 12(4): p. 729-731.
- [10]. Mayer, H.W, I. Mikahail, and K, Schubert, Some phases of zinc-antimony and cadmium-antimony mixture. *J. Less. Common Met.*, 1978. 59 (1) p .43-52.
- [11]. Caillat, T, J.P Fleurial, and A. Borshchevsky, A low thermal conductivity compound for thermoelectric applications: β Zn_4Sb_3 . 15th International Conference on Thermoelectric, 1996 : p 151-154.
- [12]. Caillat, T. and J.P. Fleurial, Zn-Sb alloys for thermoelectric . *Proceedings of theIntersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 1996. 31st : p. 905-909.
- [13]. Spitzer, D.P, Lattice thermal conductivity of semiconductors: achemical bond approach. *J. Phys. Chem. Solids*, 1970, 31 : p. 19.
- [14]. Caffet, E, et al., Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis . *J. Mater. Chem*, 1999.9: p.305-314.
- [15]. FRITSCH GmbH · Industriestrasse 8 · D-55743 Idar-Oberstein.

Annexe

Annexe

Données de la composition chimique relevées par la microsonde Castaing :

Echantillon n° 1-a :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
30	41,57	57,06
60	41,33	57,76
90	42,06	57,02
120	42,45	58,33
150	42,75	57,77

Echantillon n° 1-b :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
58	58,58	42,27
90	54,86	41,07
100	49,62	35,07
130	55,11	42,44

Echantillon n° 2 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
1	40,915	62,989
2	44,219	59,707
4	46,393	54,334
6	42,069	61,56
7	41,326	62,05
11	41,98	60,568
12	45,973	57,095
13	41,798	61,179
22	42,05	60,486

Echantillon n° 3-a :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
1	42,67	61,333
2	42,172	61,63
7	42,269	62,701
8	46,724	56,17
9	42,922	61,318

Echantillon n° 3-b :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
3	99,046	0,337
5	101,366	0,164
6	99,015	0,345

Echantillon n° 4 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
11	41,91	59,07
12	41,63	59,13
13	41,35	59,18
14	41,27	58,98

Echantillon n° 5 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
10	41,76	58,97
20	41,54	59,33
30	41,65	58,86
40	41,35	59,17
50	41,39	59,37
60	41,58	58,78

70	42,02	59,33
80	41,42	59,13
90	42,24	59,41
100	41,43	59,08

Echantillon n° 6- a :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
15	41,98	58,69
20	42,19	58,72
25	42,16	58,17
30	41,53	58,05
35	41,92	58,74
40	42,14	58,34
45	42,05	58,33
50	41,73	58,65

Echantillon n° 6-b :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
22	86,9	15,81
24	87,56	13,89

Echantillon n° 7 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
13	40,8915	60,4595
14	40,9989	60,6896
15	41,0813	60,7678
16	41,0303	60,7783
17	41,0355	60,6171
18	41,6997	59,4144

19	40,9711	60,2485
20	41,4876	60,2485
21	40,9534	60,6048
22	42,8167	57,2513
23	44,5086	55,6188
24	41,7315	59,3746
25	41,1783	60,5169
26	41,9325	59,0867
27	41,5407	59,3746
28	41,0276	60,5863
29	40,8979	60,7747
30	40,938	60,6233
31	40,6795	60,8502
32	40,8527	60,7697
33	41,094	60,8678
34	40,9145	60,5713
35	40,9072	60,5925
36	40,9131	60,6627
37	40,698	60,5281
38	40,9754	60,2417
39	41,2624	59,6546
40	41,3996	59,955
41	40,9719	60,5808
42	40,8409	60,5491
43	42,3964	60,4428
44	40,7188	58,9062
45	40,6758	60,4833
46	40,9702	60,8291

Echantillon n° 8 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
8	41,2888	60,7987
9	41,0202	60,6465
10	40,9738	60,6805
11	40,6823	60,7609
12	41,0183	61,0145

Echantillon n° 9 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
1	42,17	59,9
2	42,08	60,19
3	42,09	59,99
4	41,75	60,23
5	41,75	60,1
6	41,9	60,11
7	41,99	60,02
8	41,84	60,39
9	41,83	60,1
10	41,87	60,01
11	41,98	60,15
12	41,91	60,41
13	41,84	59,99
14	42,56	59,31
15	41,95	60,29
16	41,99	60,38
17	41,95	60,08
18	41,66	59,99
19	41,72	60,35

20	41,57	60,19
21	41,95	59,92
22	41,9	60,07
23	42,11	59,84
24	41,74	60,25

Echantillon n° 10 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
25	42,1	60,12
26	41,9	59,92
27	41,85	60,44
28	41,78	60,42
29	41,81	60,18
30	41,31	60,42
31	41,86	60,45
32	41,71	60,27
33	41,7	60,29
34	42,14	60,28
35	41,83	60,47
36	41,84	60,28

Echantillon n° 11 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
4	35,891	64,772
5	35,511	64,835
6	35,483	65,611
7	41,501	58,789
8	42,175	58,646
9	41,665	58,762
10	41,759	58,977

Echantillon n° 12 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
11	41,061	59,113
12	41,608	58,156

Echantillon n° 13 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
1	44,13	57,58
2	41,83	59,49
3	41,87	59,1
4	41,68	59,44
5	41,99	59,17
6	41,9	59,28
7	41,46	58,57
8	41,5	59,21
9	41,85	59,92

Echantillon n° 14 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
10	54,5	47,71
11	57,27	48,6
12	50,68	51,17
13	76,88	28,02
14	41,27	59,39
15	41,74	59,7
16	41,68	59,11

Echantillon n° 15 :

Distance en traversant l'axe de la zone claire (μm)	Teneur massique de Zn	Teneur massique de Sb
17	42,45	56,49
18	43,72	55,98
19	42,87	55,1
20	41,45	59,17
21	41,35	59,72
22	41,57	59,59
23	41,8	59,48