



HAL
open science

Etude de l'influence des paramètres nano et microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques des siliciures de magnésium ($Mg_2(Si,Sn)$) de type -n

Philippe Bellanger

► **To cite this version:**

Philippe Bellanger. Etude de l'influence des paramètres nano et microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques des siliciures de magnésium ($Mg_2(Si,Sn)$) de type -n. Matériaux. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0031 . tel-01096465

HAL Id: tel-01096465

<https://theses.hal.science/tel-01096465>

Submitted on 17 Dec 2014

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Philippe BELLANGER

**Etude de l'influence des paramètres nano et
microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques des
siliciures de magnésium ($Mg_2(Si,Sn)$ de type -n**

Sous la direction de : M. Stéphane Gorsse et M. Claude Delmas
En collaboration avec Mme Christelle Navone et M. Yves Brechet

Soutenue le 28 avril 2014

Membres du jury :

M. DESCHAMPS, Alexis	Professeur des Universités, SIMAP, Grenoble INP	Rapporteur
M. JACQUES, Pascal	Professeur des Universités, IMMC, Louvain la Neuve	Rapporteur
M. MAGLIONE, Mario	Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux	Président
M. BRECHET, Yves	Professeur des Universités, SIMAP, Grenoble INP	Examinateur
Mme NAVONE, Christelle	Ingénieur de Recherche CEA, LITEN, Grenoble	Examinatrice
M. DELMAS, Claude	Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux	Examinateur
M. GORSSE, Stéphane	Maître de Conférences, ICMCB, Bordeaux	Examinateur

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I - Etat de l'art et motivations	5
I.1. Conversion de l'énergie par effet thermoélectrique	5
I.1.1. Applications, enjeux et défis	5
I.1.2. Principe de fonctionnement d'un générateur thermoélectrique et indice de performance des matériaux thermoélectriques	11
I.2. L'univers des matériaux thermoélectriques et le choix de $Mg_2(Si,Sn)$	20
I.2.1. Les matériaux conventionnels	20
I.2.2. PGEC : « Phonon Glass - Electron Crystal »	22
I.2.3. Les matériaux nanostructures	24
I.2.4. Sélection des matériaux : le choix de $Mg_2(Si,Sn)$ de type -n	29
I.3. $Mg_2(Si,Sn)$: état de l'art	32
I.3.1. Les composés binaires Mg_2X (X=Si et Sn)	32
I.3.2. La solution solide $Mg_2(Si,Sn)$: diagramme de phase et propriétés thermoélectriques	34
I.3.2.1. Le diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Si-Mg_2Sn	34
I.3.2.2. Propriétés thermoélectriques des solutions solides $Mg_2(Si,Sn)$	35
I.3.3. Les effets du dopage et de la stœchiométrie	36
I.3.4. Les différentes voies de synthèse	39
I.3.5. La nanostructuration : nanograins et nanoprécipités	41
I.3.5.1. Les nanograins	41
I.3.5.2. Les nanoprécipités	42
I.4. Conclusion	46
Chapitre II - Evaluation expérimentale du diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Si-Mg_2Sn	49
II.1. Description thermodynamique du système Mg-Si-Sn	51
II.2. Procédure expérimentale	53
II.2.1. Préparation des échantillons	53
II.2.2. Détermination du liquidus	54
II.2.3. Détermination des solvus : approche combinatoire basée sur les couples de diffusion	54

II.3. Caractérisation des microstructures de solidification et d'équilibre des alliages	56
Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} et Mg₂Si_{0.5}Sn_{0.5}	
II.3.1. Pureté des binaires limitrophes Mg ₂ Si et Mg ₂ Sn	56
II.3.2. Microstructure de solidification des alliages ternaires	58
II.3.3. Microstructure des alliages ternaires après traitement thermique	59
II.4. Détermination des courbes de liquidus et du palier péritectique	61
II.5. Approche combinatoire utilisant les couples de diffusion pour la détermination de la lacune de miscibilité	64
II.5.1. Analyse du chemin de diffusion à 600 °C	67
II.5.2. Analyse du chemin de diffusion à des températures inférieures à 600 °C	68
II.6. Conclusion	71
Chapitre III - Effets des conditions de densification par frittage flash sur les propriétés thermoélectriques des alliages	73
Mg₂Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x nanostructurés	
III.1. Caractérisation des poudres nanométriques Mg₂Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x issues de la mécanosynthèse	74
III.1.1. Procédure expérimentale	74
III.1.1.1. Synthèse des poudres	74
III.1.1.2. Vérification de la nature des poudres	75
III.1.1.3. Détermination de la taille et de la morphologie des poudres	76
III.1.2. Résultats	77
III.1.3. Conclusion	81
III.2. Microstructures et propriétés thermoélectriques des alliages nanostructurés	81
Mg₂Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x : influence des conditions de frittage par SPS	
III.2.1. Procédure expérimentale	82
III.2.1.1. Technique SPS	82
III.2.1.2. Caractérisations structurale et microstructurale des matériaux massifs	85
III.2.1.3. Caractérisation des propriétés thermoélectriques	86
III.2.2. Résultats et discussion	87
III.2.2.1. Structure et microstructure des alliages massifs Mg ₂ Si _{0.4-x} Sn _{0.6} Sb _x	88
III.2.2.2. Dépendance thermique des propriétés thermoélectriques de Mg ₂ Si _{0.4} Sn _{0.6} (non dopé)	89
III.2.2.3. Influence de la vitesse de chauffe sur les propriétés thermoélectriques de Mg ₂ Si _{0.4} Sn _{0.6} (non dopé)	91
III.2.2.4. Influence de la température de frittage (palier) sur les propriétés thermoélectriques de Mg ₂ Si _{0.4} Sn _{0.6} (non dopé)	95
III.2.2.5. Cartes n/p dans l'espace T-v et rôle de la microstructure	97
III.2.2.6. Evolution des propriétés en fonction du temps pour Mg ₂ Si _{0.3925} Sn _{0.6} Sb _{0.0075} (dopé)	101
III.2.2.7. Conditions optimales et propriétés de Mg ₂ Si _{0.3875} Sn _{0.6} Sb _{0.0125} (dopés)	103
III.3. Conclusion	106
Chapitre IV - Modélisation des propriétés thermoélectriques	109
IV.1. Procédure expérimentale	110

IV.1.1. Traitements thermiques	110
IV.1.2. Techniques de caractérisation de la microstructure	111
IV.1.3. Micro-caractérisation de la conductivité thermique	112
IV.2. Microstructure et propriétés thermoélectriques des alliages	114
Mg₂Si_{0.3875}Sn_{0.6}Sb_{0.0125}	
IV.2.1. Microstructure de l'alliage as-SPS	114
IV.2.2. Evolution de la microstructure au cours des traitements thermiques	117
IV.2.3. Influence des traitements thermiques sur les propriétés thermoélectriques	120
IV.2.3.1. Evolution des propriétés électroniques	120
IV.2.3.2. Evolution de la conductivité thermique	121
IV.2.3.3. Evolution du facteur de mérite	122
IV.2.4. Conclusion	123
IV.3. Modélisation des propriétés électroniques (σ, S, κ_{elec}...)	124
IV.3.1. Développement du modèle pour les propriétés électroniques	124
IV.3.2. Procédure d'optimisation des paramètres	127
IV.3.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux et discussion	131
IV.4. Modélisation de la conductivité thermique de réseau	134
IV.4.1. Développement du modèle	134
IV.4.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux	138
IV.4.3. Contributions relatives des différents paramètres microstructuraux	143
IV.5. Conclusion	145
Conclusion générale	147
Références	151
Remerciements	159

Introduction générale

Ce mémoire présente l'étude que nous avons menée sur les semi-conducteurs de composition $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$. Ces matériaux sont considérés comme des candidats particulièrement prometteurs pour la branche n des générateurs thermoélectriques. Cette étude s'inscrit dans un projet plus vaste, porté par le CEA-TECH/LITEN et la société HotBlock OnBoard, visant à mettre au point et à commercialiser des générateurs thermoélectriques performants pour le secteur des transports.

Les générateurs thermoélectriques offrent la possibilité d'exploiter l'énergie dissipée sous forme de chaleur et donc perdue. Elle est estimée à 520 Mtep (million de tonnes équivalent pétrole) pour l'industrie lourde et les transports en Europe. Par conséquent, les systèmes de récupération des pertes énergétiques au moyen de convertisseurs thermoélectriques peuvent représenter une source d'énergie verte dans le mix énergétique de demain.

Les générateurs thermoélectriques sont des dispositifs compacts, statiques et autarciques qui permettent de convertir l'énergie thermique en énergie électrique. Ils sont constitués de l'assemblage de plusieurs paires de semi-conducteurs de type -n et -p, connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. La chaleur appliquée sur une face du générateur thermoélectrique force les électrons (dans le matériau de type -n) et les trous (type -p) à migrer vers la face opposée (froide), ce qui génère une tension électrique due à l'effet Seebeck et un courant électrique entraîné par le flux de chaleur.

La faible efficacité de conversion des systèmes thermoélectriques les a longtemps cantonné à des applications de niche dans le spatial (générateurs radio-isotopiques pour les sondes spatiales et les rovers planétaires) et l'électronique (production de froid par modules à effet Peltier). Cependant, depuis la fin des années 1990, l'émergence de nouveaux concepts a permis de réaliser des progrès significatifs qui ont contribué à améliorer la compétitivité de cette technologie.

L'efficacité de conversion des générateurs thermoélectriques dépend d'une combinaison de propriétés antagonistes, appelée le facteur de mérite (ZT), qui exprime la performance des matériaux thermoélectriques. Ce facteur de mérite traduit le fait que l'efficacité de conversion d'un générateur thermoélectrique dépend de la capacité du matériau le constituant (paires semi-conductrices) à (1) générer une différence de potentiel par effet Seebeck, (2) conduire le courant, et (3) maintenir le gradient thermique entre la source chaude et le puits froid. Augmenter l'efficacité de conversion d'un générateur thermoélectrique implique donc l'optimisation des propriétés de transport des matériaux de manière à maximiser ZT.

Etant donné que pour être performant, un matériau thermoélectrique doit se comporter à la fois comme un conducteur électrique (avec un coefficient Seebeck élevé) et un isolant thermique, une des principales stratégies développées dans la littérature consiste à minimiser la conductivité thermique des semi-conducteurs sans affecter le transport électronique. La conductivité thermique totale des semi-conducteurs est la somme de différentes contributions provenant des électrons et des phonons. Ainsi, l'objectif de diminuer la conductivité thermique sans réduction de la conductivité électrique peut être atteint en perturbant uniquement le transport phononique. Ceci peut être obtenu en multipliant les sources de diffusion des phonons afin de diminuer leur libre parcours moyen.

Les différentes contributions à la diffusion des phonons résultent des interactions des phonons entre eux (diffusion normale et Umklapp), et des phonons avec les caractéristiques de la microstructure. Ces différents modes de diffusion incluent les interactions entre les phonons et les atomes de soluté, les joints de grains, les particules de seconde phase, et les autres défauts tels que les dislocations.

Pour certains matériaux, un mode de diffusion peut dominer la probabilité de diffusion et conduire à une diminution importante de la conductivité thermique de réseau. L'idée sous-jacente à la nanostructuration et au contrôle de la microstructure des matériaux thermoélectriques, et qui suscite un vif intérêt dans la littérature, est de multiplier les sources de diffusion des phonons comme les joints de grains dans les matériaux nanocristallisés, les nanoparticules de seconde phase dans les alliages *via* la précipitation, et les interfaces dans les nanocomposites.

En ce qui concerne les siliciures de magnésium et les solutions solides $Mg_2(Si,Sn)$ qui font l'objet de cette thèse, plusieurs travaux de la littérature [1] [2] rapportent les faibles conductivités thermiques des alliages $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$ nanostructurés. Cependant, il n'y a pas à ce jour d'études

systématiques portant sur l'évaluation quantitative de l'effet des paramètres microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck, conductivité électrique et conductivité thermique) et la performance (facteur de puissance et facteur de mérite), ni sur le bénéfice réel de la nanostructuration de ces matériaux. C'est pour combler ce déficit que nous avons réalisé ce travail de thèse sur les alliages $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$.

Le premier chapitre a pour vocation de dresser un état de l'art des matériaux thermoélectriques massifs et en particulier des siliciures de magnésium et des solutions solides $Mg_2(Si,Sn)$. Il est présenté l'intérêt de leurs utilisations dans un générateur thermoélectrique pour une application dans l'automobile. Ce premier chapitre introduit également les différents effets thermoélectriques, le principe de fonctionnement d'un générateur thermoélectrique et les critères pour obtenir un bon compromis des propriétés conduisant au choix des alliages à base de siliciures de magnésium.

Le second chapitre présente une évaluation expérimentale du diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Si - Mg_2Sn . Il est en effet nécessaire de ré-investiguer ce système car de nombreux désaccords subsistent dans la littérature en particulier sur les limites de solubilité de la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$. Nous décrivons une approche combinatoire basée sur l'analyse de couples de diffusion.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale des paramètres de densification par frittage flash (SPS), et des microstructures et des propriétés thermoélectriques résultantes des alliages nanostructurés $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$. Il se décline en deux parties, la première présente la caractérisation des nanopoudres, issues de la mécanosynthèse, utilisées pour obtenir les alliages massifs nanostructurés, et la seconde l'étude de la microstructure et des propriétés thermoélectriques de ces alliages en lien avec les paramètres du procédé SPS. Une explication est donnée sur les évolutions observées des comportements de ces alliages. Ce chapitre montre également que les meilleurs alliages $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$ que nous avons élaborés présentent des facteurs de mérite proches de l'unité, ce qui en fait des matériaux performants par rapport à l'état de l'art.

Le quatrième chapitre tente d'expliquer, à l'aide de la modélisation, l'influence de la microstructure sur les propriétés thermoélectriques de l'alliage nanostructuré $Mg_2Si_{0,3875}Sn_{0,6}Sb_{0,0125}$. Ce chapitre présente deux modèles permettant de prédire les propriétés des semi-conducteurs et dont les résultats corroborent les hypothèses formulées à partir des

observations microscopiques. Les deux modèles reposent sur l'utilisation de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation des électrons et des phonons. Le premier modèle permet de reproduire la dépendance thermique des propriétés électroniques. Le second modèle décrit quantitativement l'effet des paramètres microstructuraux sur la conductivité thermique de réseau.

Chapitre I

Etat de l'art et motivations

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter les enjeux de la thermoélectricité et les motivations qui nous ont poussées à réaliser ces travaux de thèse. Après un bref descriptif des potentielles applications de cette technologie, nous nous concentrerons sur l'application des modules thermoélectriques dans l'automobile. Les prérequis pour l'insertion d'une telle technologie dans ce secteur industriel seront présentés. Nous introduirons également dans la 1^{ère} section de ce chapitre l'indice de performance permettant de caractériser l'efficacité des matériaux constituant ces modules.

Un état de l'art des matériaux thermoélectriques sera présenté dans la section 2. Nous justifierons également le choix des siliciures de magnésium $Mg_2(Si,Sn)$.

Dans une 3^{ème} section, les propriétés physico-chimiques ainsi que les différentes améliorations réalisées sur ce matériau seront présentées. Cette étude permettra de soulever différentes questions relatives aux lacunes présentes dans cet état de l'art et auxquelles nous essaierons de porter des éléments de réponse tout au long de ce mémoire.

I.1. Conversion de l'énergie par effet thermoélectrique

I.1.1. Applications, enjeux et défis

Un système thermoélectrique est composé de plusieurs modules thermoélectriques connectés électriquement en série. Dans le cas de la génération de puissance, ces modules thermoélectriques sont placés dans un gradient de température permettant de convertir un flux de chaleur en une puissance électrique. Ils sont au contraire utilisés comme système de

refroidissement lorsqu'un courant I (généralisé par une source électromotrice *f.e.m.*) le traverse. Dans ce cas-là, un flux de chaleur est absorbé à l'une de ses faces et est rejeté de l'autre côté : c'est un module Peltier. Les principaux avantages de ces systèmes compacts sont qu'ils fonctionnent de façon autarcique, qu'ils ne génèrent pas de bruits (technologie tout solide donc pas de fluides en mouvement) et qu'ils ne possèdent pas de parties mobiles, donc ne génèrent pas d'usure.

Jusqu'à présent, les systèmes thermoélectriques ont été cantonnés à des applications de niches du fait de leurs faibles efficacités de conversion. En effet, celles-ci ne dépassent que très rarement les 10 % dans le cas de la génération de puissance. A titre comparatif, l'efficacité d'un moteur à explosion est d'environ 30 %. Cependant les avantages liés à cette technologie cités précédemment les ont rendu indispensables dans le domaine de l'aérospatial et plus précisément dans les sondes interplanétaires (missions Voyager, Cassini, *etc.*). En effet, ces sondes ne bénéficiant plus d'un ensoleillement suffisant pour fonctionner avec une technologie photovoltaïque, elles utilisent les modules thermoélectriques pour alimenter l'électronique de bord en énergie électrique. L'efficacité de conversion de cette technologie dépend directement du gradient de température dans lequel elle est placée. Pour obtenir ce gradient thermique, ces modules thermoélectriques utilisent l'espace (de quelques °K) comme source froide et un matériau radioactif comme source chaude. Pour cette source chaude, il est utilisé la désintégration radioactive assez importante du dioxyde de plutonium 238 ($t_{1/2}=88$ ans) pour générer une température chaude de 800 °C. Un tel système embarqué est suffisant pour alimenter les sondes puisque la puissance massique générée est de 390 W.kg^{-1} [3]. La robustesse de ces générateurs thermoélectriques à radio-isotope (RTG en anglais) a été éprouvée puisque des sondes comme Voyager, envoyées il y a plus de 35 ans, continuent de fonctionner normalement.

Concernant les applications de refroidissement, les matériaux thermoélectriques sont parfois indispensables puisqu'ils ne génèrent aucun bruit parasite. On les retrouve ainsi dans les détecteurs en opto-électronique pour la médecine, le domaine militaire, *etc.* Du fait de leurs faibles encombrements et de l'absence de liquides, ils sont également utilisés en électronique de précision et plus précisément dans le secteur de l'informatique. Finalement, il est possible de les trouver dans des applications du quotidien comme les glacières thermoélectriques. En connectant ces glacières à un allume-cigare ou à une prise électrique, un gradient de température de 25 °C peut être généré entre l'intérieur et l'extérieur de la glacière. En utilisant une batterie,

la puissance électrique générée est suffisante pour en faire une utilisation mobile de type camping.

Depuis les années 2000, des optimisations conséquentes des matériaux thermoélectriques ont vu le jour. Elles ont permis d'envisager cette technologie en génération de puissance pour de nouvelles applications. Cette utilisation est d'autant plus motivée compte-tenu du contexte international relatif à l'énergie. En effet, il y a d'un côté une réduction significative des ressources d'énergies primaires à l'échelle mondiale et de l'autre côté, les rendements de conversion des énergies primaires en énergies utiles sont faibles (énergies utiles : travail électrique, mécanique, optique, *etc.*). Il devient donc urgent de récupérer ces sources d'énergies perdues (sous forme de chaleur principalement) pour les rendre réutilisables. Ce point est primordial puisqu'il permettrait d'augmenter le rendement de conversion final. A titre indicatif, seulement 40 % des énergies primaires consommées sont converties en énergie utile, le reste étant perdu sous forme de chaleur [4].

Une des applications actuellement visées est le domaine des transports (routier, ferroviaire, fluvial, aérospatial...). En effet, malgré les efforts majeurs et constants dans l'amélioration des moteurs thermiques, ceux-ci ne convertissent au maximum que 30 % de l'énergie primaire (essence, diesel, fioul...) en énergie utile et dissipent les 70 % restant sous forme de chaleur. Le domaine des transports participe à 30 % des pertes totales d'énergies primaires sous forme de chaleur [4]. Les systèmes thermoélectriques offrent la possibilité de récupérer l'énergie de ces différentes sources de chaleurs et de les convertir en une énergie électrique. Ce constat réalisé dans le domaine des transports est aussi transférable aux industries lourdes où des énormes quantités de chaleur peuvent être récupérées.

Dans le cas des transports, le bénéfice serait double. Premièrement, une partie de l'énergie issue de la combustion et perdue sous forme de chaleur pourrait être réutilisée sous la forme d'une puissance électrique. Deuxièmement, l'électricité produite dans une voiture se fait *via* un alternateur utilisant une partie de la puissance générée par le moteur thermique pour faire tourner le rotor. En remplaçant cet alternateur par un système thermoélectrique, il deviendrait possible d'abaisser la consommation en carburant. Cela conduirait directement à une réduction de l'émission de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Cette réduction des émissions de CO₂ est d'autant plus motivée dans le domaine de l'automobile que les constructeurs se sont engagés à produire, en 2020, des voitures n'émettant pas plus de 95 g de CO₂ par km, ce qui correspond à une consommation de 3,95 L aux 100 km. Dans le cas où ils dépasseraient ce seuil d'émission au

sein de l'Union Européenne, ils se verraient infliger une pénalité financière s'élevant à 95 € par gramme de CO₂ supplémentaire émis et par véhicule construit [5]. A titre indicatif, les voitures émettent aujourd'hui aux alentours de 130 g de CO₂ par km, ce qui équivaut à une consommation de 5,4 L aux 100 km (consommation urbaine, *i.e.* 50 km.h⁻¹).

Afin de déterminer les ordres de grandeurs de l'efficacité qu'un système thermoélectrique devrait avoir pour présenter un intérêt dans l'automobile, il est tout d'abord nécessaire d'étudier le fonctionnement énergétique d'une voiture. La figure I.1.a) est un diagramme de Sankey représentant les flux énergétiques d'un moteur diesel [6]. Comme annoncé précédemment, un des objectifs majeurs est de remplacer l'alternateur qui consomme à plein régime 5 kW par un système thermoélectrique placé au niveau du pot d'échappement (Fig. I.1.b)).

L'alternateur a une efficacité de conversion mécanique → électrique de 60 %. Il délivre une puissance de 3 kW servant entre autre à alimenter la batterie de 220 A sous 14 V, permettant ainsi à l'électronique de bord et aux accessoires de l'automobile d'être toujours fonctionnels. En supposant que 25 kW aient été utilisés pour la motricité du véhicule, que 5 kW aient été consommés par l'alternateur et que 2 kW servent pour les auxiliaires (petites pompes et ventilateurs), alors la puissance utile générée par le moteur est de 32 kW. Etant efficace à 32 %, il va nécessiter une puissance totale de 100 kW qui est produite lors de la combustion. Sur ces 100 kW, 38 kW serviront au système de refroidissement tandis que 30 kW seront perdus sous forme de chaleur et évacués par le pot d'échappement.

En faisant l'hypothèse que les différents flux énergétiques présentés précédemment évoluent de façon linéaire et proportionnelle, alors la suppression de l'alternateur aurait les conséquences suivantes : (1) la puissance mécanique générée par le moteur ne serait plus que de 27 kW, (2) le système de refroidissement n'utiliserait que 32 kW, et (3) la chaleur perdue dans le pot d'échappement serait de 25 kW. Cela conduirait finalement à une puissance utilisée pour la combustion de 84 kW. Pour atteindre ce résultat, il serait nécessaire d'utiliser un générateur thermoélectrique ayant une efficacité (η) de $\eta = \frac{3}{25} = 12 \%$. Dans cette expectativa, la consommation d'essence passerait de 5,4 L aux 100 km à 4,5 L aux 100 km soit une réduction de 16 %. De plus, le taux de CO₂ émis dans l'atmosphère passerait de 130 g.km⁻¹ à 109 g.km⁻¹ soit une réduction de 21 g.km⁻¹. Ces calculs approximatifs montrent le potentiel des systèmes thermoélectriques dans l'automobile. Par ailleurs, une efficacité de conversion thermoélectrique d'environ 12 % semble être un objectif atteignable.

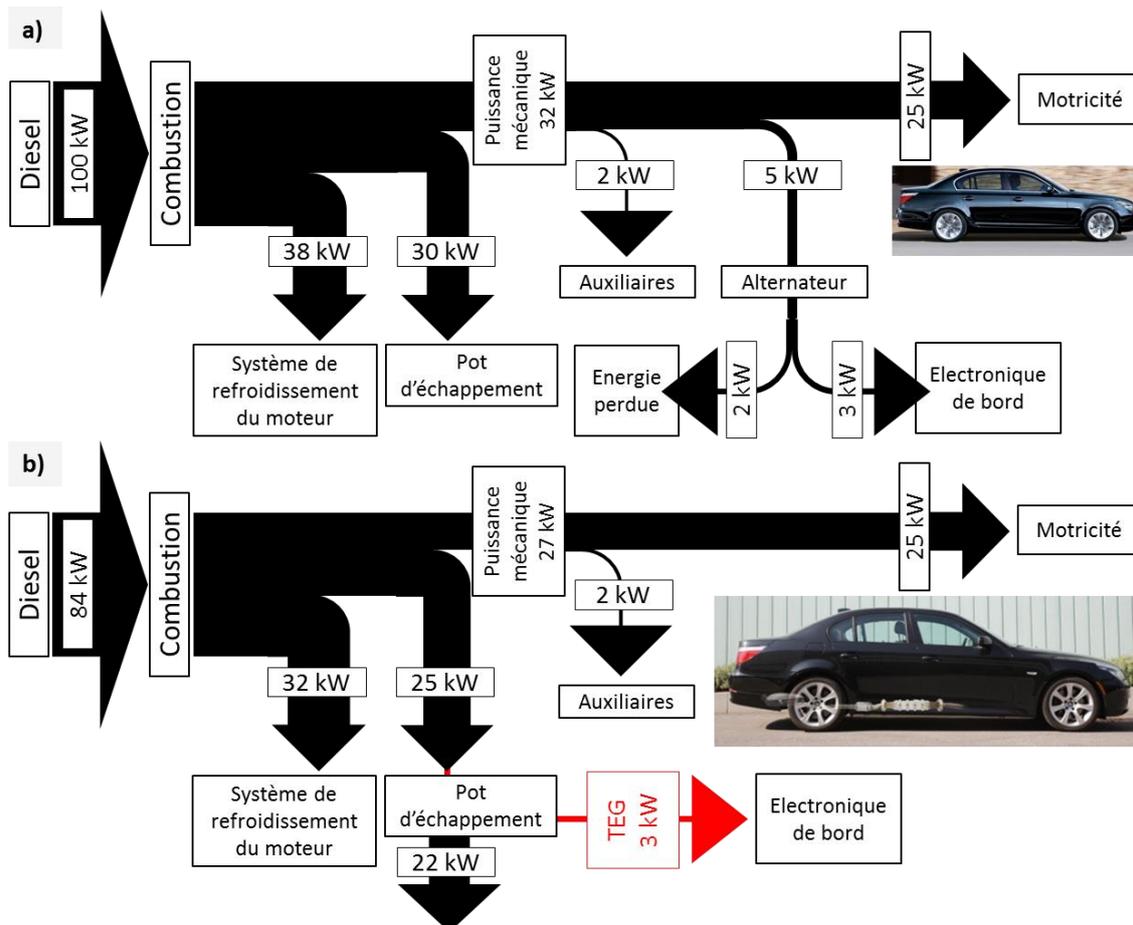


Figure 1.1 : Diagramme de Sankey d'un moteur diesel a) fonctionnant à régime moyen dans le cas d'une voiture de classe moyenne (25 kW représente 34 cv). Seulement un tiers de l'énergie consommée pendant la combustion sert à produire de l'énergie électrique et mécanique. 38 % sert à alimenter les pompes pour refroidir le moteur et 30 % est perdue sous forme de chaleur et est dissipée par le pot d'échappement. Données issues du projet HeatReCar [6]. Diagramme de Sankey hypothétique b) d'un moteur diesel dont l'alternateur est supprimé et dont un générateur thermoélectrique (TEG) est adapté au pot d'échappement. Ce TEG génère dans ce cas-là 3 kW et permet une baisse de la consommation en diesel de 16 %.

Récemment, plusieurs projets ont vu le jour chez différents constructeurs automobile (Fiat, Ford, General Motors, BMW, Amerigon, Renault-Volvo, etc.) où des prototypes intégrant des modules thermoélectriques au niveau du pot d'échappement ont été conçus. Cependant, de nombreuses contraintes existent et impliquent que ces prototypes soient équipés d'échangeurs thermiques (absorption maximale du flux de chaleur côté chaud du module), d'un système de refroidissement côté froid du module (afin de maintenir le gradient de température) et la présence d'un bypass pour protéger le module thermoélectrique d'une température excessive. A ces contraintes s'ajoute le fait que l'automobile ne génère pas toujours la même température en sortie d'échappement. C'est ainsi que les générateurs thermoélectriques actuels ne délivrent que 600 W au maximum [7]. Même si ce chiffre est encore loin des 3 kW nécessaires, il est

encourageant de constater que la puissance délivrée par les prototypes de générateurs thermoélectriques pour l'automobile a été multipliée par 8 en 8 ans (Fig. I.2).

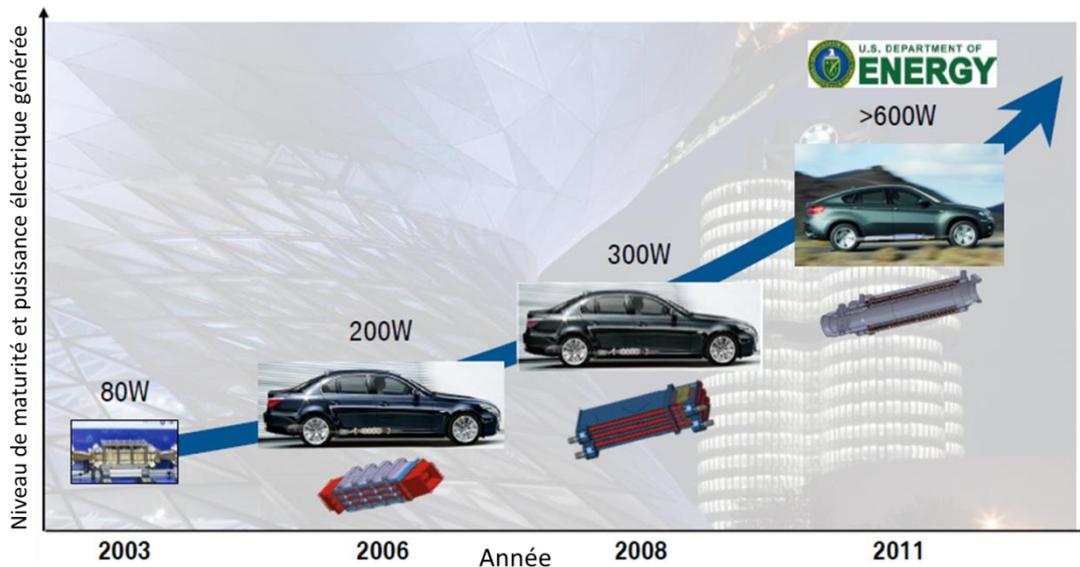


Figure I.2 : Evolution des générateurs thermoélectriques et de leur puissance électrique délivrée en fonction du temps. Figure extraite de la présentation [7].

Au niveau français, le programme RENOTER 2, développé par de nombreux industriels français dont Renault-Volvo, Valeo, HotBlock OnBoard... et les centres de recherche tels le CEA-Liten et le CNRS, a pour objectif de développer un tel système thermoélectrique adapté à l'automobile. Dans ce programme, c'est la start-up HotBlock OnBoard, dont la création et le lancement ont été soutenu par le CEA-Liten, qui a la charge de fabriquer les modules thermoélectriques. En amont de sa création, ce projet de thèse, qui est une collaboration entre l'ICMCB de Bordeaux et le CEA Liten à Grenoble, a pour objectif l'amélioration de l'un des matériaux constituant ces modules thermoélectriques.

Les objectifs fixés par ce projet sont d'intégrer des systèmes thermoélectriques dans l'automobile avec un coût inférieur à 1 € par Watt (pour être compétitif vis-à-vis de l'alternateur). De plus, ces systèmes devront être produits pour 10 000 voitures en 2018 et 100 000 voitures en 2020, ce qui couvrirait 5 % du marché français. Pour atteindre ces objectifs, il existe plusieurs prérequis. Premièrement, l'efficacité des modules thermoélectriques devra être améliorée afin de générer plus de puissance. Ensuite les matériaux constituant ces modules devront être non toxiques, abondants (pour permettre une production de masse), peu chers et produits par des procédés à bas coût afin de diminuer le coût du watt. Enfin, ces matériaux seront utilisés pendant une longue période dans des gradients de température élevés. Il faudra en conséquent s'assurer de la stabilité thermomécanique et des propriétés thermoélectriques de ces matériaux en fonction

du couple temps, température. Ce manuscrit ne portera cependant que sur les propriétés thermoélectriques puisque les aspects thermomécaniques sont étudiés au CEA-TECH/LITEN.

Nous avons évoqué dans cette première section l'intérêt écologique, économique et sociétal de cette technologie ainsi que les défis à mener afin de la rendre compétitive vis-à-vis d'autres technologies. Dans la deuxième section, il va être présenté le principe de fonctionnement d'un module thermoélectrique, son efficacité ainsi que l'indice de performance des matériaux thermoélectriques.

I.1.2. Principe de fonctionnement d'un générateur thermoélectrique et indice de performance des matériaux thermoélectriques

Le schéma d'un module thermoélectrique est présenté à la figure I.3.a). Il est composé de plusieurs thermoéléments (Fig. I.3.b)) connectés électriquement en série par un matériau conducteur et thermiquement en parallèle. Ces thermoéléments sont composés de deux matériaux semi-conducteurs de type $-n$ et $-p$ qui présentent une conduction se faisant respectivement par les électrons et les trous. L'échange de chaleur entre le module et l'extérieur se fait *via* une céramique conductrice thermiquement et isolante électriquement. Ces thermoéléments sont placés électriquement en série de telle sorte que les tensions générées à chacune de leurs bornes soient additionnées. En effet, la tension générée par un thermoélément lorsqu'il est placé dans un gradient de température n'est que de quelques millivolts. Lorsque ce système est relié à un appareil électrique de résistance variable R pour former un circuit fermé, un courant électrique I va alors être créé. Ce flux d'électrons provient de la migration des électrons et des trous de la partie chaude vers la partie froide du thermoélément. Finalement, il en résulte la génération d'une puissance électrique W .

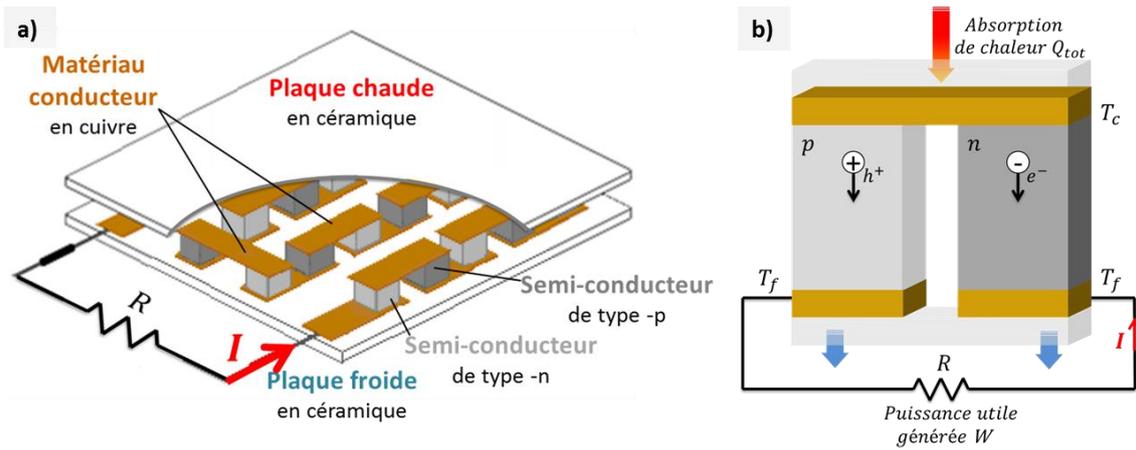


Figure 1.3 : Schéma d'un module thermoélectrique a) constitué de thermoéléments b) connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Un matériau conducteur (généralement du cuivre) connecte électriquement les matériaux $-n$ et $-p$ et une céramique permet la conduction thermique. Lorsqu'il est placé dans un gradient de température $\Delta T = T_c - T_f$, une tension est générée et quand le circuit est relié à un élément électrique de résistance R , un courant I est délivré pour finalement générer une puissance électrique W .

Trois effets thermoélectriques entrent en jeu dans la génération de puissance : les effets Seebeck, Peltier et Thomson.

Le premier, l'effet Seebeck, fut découvert en 1821 par Thomas Seebeck [8]. Avant de décrire cet effet, il faut tout d'abord rappeler qu'un thermocouple est composé d'un matériau conducteur A joint à ses deux extrémités par deux matériaux conducteurs B de même nature (Fig. 1.4). Lorsque les deux jonctions de ce thermocouple sont placées à des températures différentes d'un écart ΔT et que les deux extrémités libres des matériaux B sont à la même température, il est alors créé une différence de potentiel V entre les deux extrémités. C'est cet effet qui est à la base de la génération de puissance. Le coefficient Seebeck S_{AB} ($\mu V.K^{-1}$) du couple AB est alors défini comme suit :

$$S_{AB} = \frac{V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

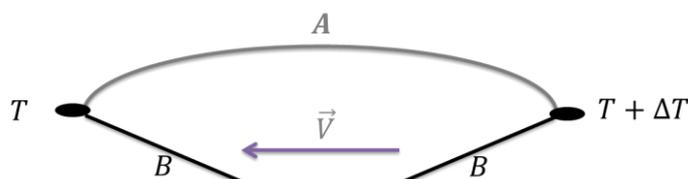


Figure 1.4 : Représentation schématique de l'effet Seebeck par un thermocouple placé dans un gradient de température ΔT générant une différence de potentiel \vec{V} .

Le second effet a été découvert par Jean-Charles Peltier en 1834 [9]. Ici, les deux extrémités libres des deux matériaux B sont connectées à un générateur électrique *f.e.m.* qui fait passer un courant I à travers le thermocouple (Fig. I.5.). Il en résulte l'absorption de la chaleur à l'une des jonctions du thermocouple qui passe ensuite au travers du matériau A pour être finalement éjectée à l'autre jonction. Le coefficient Peltier π_{AB} du couple AB est défini comme :

$$\pi_{AB} = \frac{q}{I} \quad (1.2)$$

avec q le flux de chaleur éjecté ou absorbé à chaque jonction.

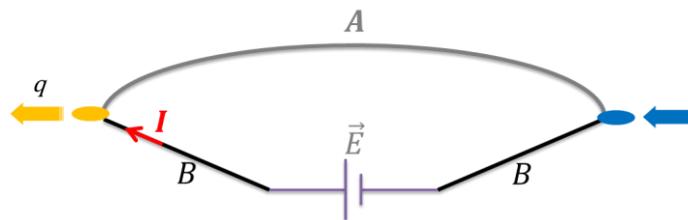


Figure I.5 : Représentation schématique de l'effet Peltier par un thermocouple traversé par un courant I absorbant et rejetant un flux de chaleur q .

William Thomson (*alias* Lord Kelvin) a découvert quelques années plus tard que ces deux coefficients (Seebeck et Peltier) étaient en fait reliés [10] :

$$\pi_{AB} = S_{AB} \cdot T \quad (1.3)$$

L'avantage de cette relation de Kelvin est qu'elle permet de calculer le coefficient Peltier à partir du coefficient Seebeck. En effet, la mesure du coefficient Peltier demeure difficile et imprécise. L'autre expression découverte par Lord Kelvin relie le troisième effet thermoélectrique, l'effet Thomson, au coefficient Seebeck. L'effet Thomson étant défini pour un seul matériau, on parlera plutôt de la différence de coefficient Thomson entre les matériaux A et B, $\tau_A - \tau_B$, relié au coefficient Seebeck S_{AB} . Il est défini comme la vitesse de chauffage par unité de longueur résultant du passage d'un courant le long d'un matériau conducteur placé dans un gradient de température :

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (1.4)$$

Dans le cas pratique, un des deux matériaux de la jonction du thermocouple est un très bon conducteur pour lesquels on peut faire l'approximation que leurs coefficients Seebeck et Peltier sont nuls (ceci est vérifié pour les supraconducteurs à basse température). Il est donc possible de réécrire pour un matériau conducteur seul :

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (1.5)$$

Ainsi, les matériaux dont le coefficient Seebeck ne varie que très peu avec la température présenteront un effet Thomson négligeable par rapport aux autres effets thermoélectriques.

E. Altenkirch [11] a été le premier en 1909 à définir l'architecture d'un module thermoélectrique (Fig. 1.3.) et son efficacité maximale de conversion dans le cas de la génération de puissance. Pour cela, il s'est basé sur le modèle des propriétés thermoélectriques constantes (pas d'évolution en température). Ce modèle simplifié permet d'extraire de l'équation de l'efficacité maximale un indice de performance qui détermine la qualité d'un matériau pour la thermoélectricité.

L'étude de l'efficacité de ces modules peut se ramener à l'étude d'un seul thermoélément (Fig. 1.3.b). Il est supposé ici que les résistances électriques de contacts et du métal connectant les matériaux -p et -n sont nulles. Il est également fait l'hypothèse que le transport de chaleur ne se fait qu'au travers des matériaux thermoélectriques (pas de convection ni de rayonnement). La puissance utile alors générée par un thermoélément est :

$$W = RI^2 \quad (1.6)$$

La tension délivrée par effet Seebeck aux bornes du thermoélément est :

$$U = (S_p - S_n)(T_c - T_f) \quad (1.7)$$

et la résistance totale du circuit est :

$$R_{tot} = R + r_p + r_n \quad (1.8)$$

avec r_p et r_n les résistances électriques des matériaux -p et -n respectivement et étant définies par :

$$r_p = \frac{\rho_p l}{A_p} \text{ \& } r_n = \frac{\rho_n l}{A_n} \quad (1.9)$$

avec l la hauteur des matériaux -p et -n, A_p (A_n) l'aire du matériau -p (-n) et ρ_p (ρ_n) respectivement les résistivités.

D'après la loi d'Ohm, la puissance est donc :

$$W = RI^2 = R \left[\frac{(S_p - S_n)(T_c - T_f)}{R + r_p + r_n} \right]^2 \quad (I.10)$$

L'efficacité η d'un générateur thermoélectrique de puissance W est définie comme :

$$\eta = \frac{W}{Q_{tot}} \quad (I.11)$$

avec Q_{tot} la chaleur absorbée au niveau de la partie chaude du thermoélément.

Il est maintenant nécessaire de déterminer quelle est l'expression de cette chaleur absorbée. En partant des équations de la thermoélectricité données précédemment (Eq. I.1, I.2 et I.5), il est possible de calculer : (1) la chaleur absorbée et générée par effet Peltier aux deux extrémités du thermoélément, (2) la chaleur absorbée et générée par effet Thomson dans les matériaux thermoélectriques de type $-p$ et $-n$, (3) la chaleur transférée par conduction de la partie chaude à la partie froide, et (4) la chaleur dégagée par effet Joule provenant du courant traversant les matériaux thermoélectriques de résistance électrique interne r_p et r_n .

Par effet Peltier, l'extrémité chaude du thermoélément reçoit l'énergie thermique :

$$Q_{Pel} = (S_p - S_n) \cdot I \cdot T_c \quad (I.12)$$

En ayant fait l'hypothèse que les propriétés thermoélectriques sont constantes, on a $\frac{dS_{p(n)}}{dT} = 0$ et donc la chaleur générée par effet Thomson dans chaque matériau [12] est nulle :

$$Q_{Tom} = \pm \int_{T_f}^{T_c} T \cdot \frac{dS}{dT} \cdot I \cdot dT = 0 \quad (I.13)$$

La chaleur transférée de la jonction chaude vers la jonction froide est :

$$Q_{c-f} = (K_p + K_n)(T_c - T_f) \quad (I.14)$$

où K_p et K_n sont les conductances thermiques des matériaux dopés $-p$ et $-n$ respectivement et étant définies comme :

$$K_p = \frac{\kappa_p A_p}{l} \quad \& \quad K_n = \frac{\kappa_n A_n}{l} \quad (I.15)$$

avec κ_p et κ_n les conductivités thermiques des matériaux thermoélectriques exprimées en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

La chaleur dégagée par effet Joule dans les matériaux se dissipe à la fois du côté chaud et du côté froid, ainsi le thermoélément va dissiper vers le côté chaud :

$$Q_J = \frac{1}{2}(r_p + r_n)I^2 \quad (I.16)$$

La chaleur absorbée au niveau du côté chaud est finalement :

$$Q_{tot} = Q_{Pel} + Q_{c-f} - Q_J \quad (I.17)$$

En posant m comme étant le ratio entre la résistance hors du thermoélément sur les résistances des thermoéléments :

$$m = \frac{R}{r_p + r_n} \quad (I.18)$$

L'efficacité (Eq. I.11) devient :

$$\eta = \frac{W}{Q_{tot}}$$

$$\eta = \frac{R \left[\frac{(S_p - S_n)(T_c - T_f)}{R + r_p + r_n} \right]^2}{(S_p - S_n) \cdot \frac{(S_p - S_n)(T_c - T_f)}{R + r_p + r_n} \cdot T_c + (K_p + K_n)(T_c - T_f) - \frac{1}{2}(r_p + r_n) \left[\frac{(S_p - S_n)(T_c - T_f)}{R + r_p + r_n} \right]^2}$$

$$\eta = \frac{(S_p - S_n)^2 (T_c - T_f)^2 \frac{m}{(r_p + r_n)(m + 1)^2}}{(S_p - S_n)^2 T_c (T_c - T_f) \frac{1}{(r_p + r_n)(m + 1)} + (K_p + K_n)(T_c - T_f) - \frac{1}{2} \frac{(S_p - S_n)^2 (T_c - T_f)^2}{(r_p + r_n)(m + 1)^2}}$$

$$\eta = \frac{(T_c - T_f)}{T_c} \frac{\frac{m}{(m + 1)}}{1 + \frac{(K_p + K_n)(r_p + r_n)}{(S_p - S_n)^2} \frac{m + 1}{T_c} - \frac{1}{2} \frac{(T_c - T_f)}{m + 1}} \quad (I.19)$$

L'efficacité d'une jonction p-n, dans le cas où l'effet Thomson est négligé, ne dépendra donc que de (1) l'énergie de Carnot, *i.e.* $\frac{(T_c - T_f)}{T_c}$, (2) du facteur $z = \frac{(S_p - S_n)^2}{(K_p + K_n)(r_p + r_n)}$ qui ne dépend que des propriétés des matériaux thermoélectriques –p et –n, et (3) du ratio m entre les différentes résistances.

Afin d'obtenir l'efficacité maximale pour un jeu de propriétés thermoélectriques donné et une valeur arbitraire de m , il est nécessaire de définir les aires optimales A_p et A_n afin de minimiser le

terme $(K_p + K_n)(r_p + r_n)$. En dérivant ce dernier terme en fonction de la variable $X = \frac{A_p}{A_n}$, il est obtenu un minimum pour : $\left(\frac{A_p}{A_n}\right)^2 = \frac{\rho_p}{\kappa_p} \cdot \frac{\kappa_n}{\rho_n}$, ce qui donne :

$$(K_p + K_n)(r_p + r_n) = (\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2 \quad (1.20)$$

$$z = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2} \quad (1.21)$$

Pour délivrer le maximum de puissance, il est nécessaire que les résistances internes au système soient égales à la résistance externe : $m = 1$. Dans ce cas-là, l'efficacité devient :

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{(T_c - T_f)}{T_c + \frac{2}{z} - \frac{1}{4} T_c (T_c - T_f)} \quad (1.22)$$

Cependant, si le but est d'obtenir l'efficacité maximale de conversion, il faut trouver la valeur de m pour laquelle $\frac{\partial \eta}{\partial m} = 0$. Ioffe [12] a trouvé un optimum pour m , noté M et en a déduit l'efficacité maximale de conversion :

$$M = \left(\frac{R}{r_p + r_n}\right)_{opt} = \sqrt{1 + \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2} \frac{T_c + T_f}{2}} = \sqrt{1 + \overline{zT}} \quad (1.23)$$

$$\Rightarrow \eta_{max} = \frac{(T_c - T_f)}{T_c} \frac{\sqrt{1 + \overline{zT}} - 1}{\sqrt{1 + \overline{zT}} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (1.24)$$

De cette efficacité maximale, il est tout d'abord observé le premier terme qui correspond à l'efficacité de Carnot, *i.e.* à une machine di-therme réversible. Elle possède donc la meilleure efficacité pour une machine thermique, mais elle ne produit aucune puissance. Le deuxième terme correspond à l'efficacité réduite relative aux pertes irréversibles par conduction thermique κ et par effet Joule ρ , termes présents dans l'expression de \overline{zT} .

La figure 1.6 présente l'efficacité maximale de conversion d'un module thermoélectrique en génération de puissance en fonction de la température chaude du module. On voit premièrement qu'il est nécessaire de travailler sur des grandes gammes de température pour augmenter cette efficacité. Deuxièmement, il est possible de tendre vers l'efficacité de Carnot en augmentant autant que possible le terme \overline{zT} . Ce terme est l'indice de performance utilisé dans la

thermoélectricité et est appelé le **facteur de mérite**. Pour ce dernier, cela revient à optimiser indépendamment les valeurs de ZT pour chaque matériau -n et -p :

$$ZT_n = \frac{\sigma_n S_n^2}{\kappa_n} T \quad \& \quad ZT_p = \frac{\sigma_p S_p^2}{\kappa_p} T \quad (1.25)$$

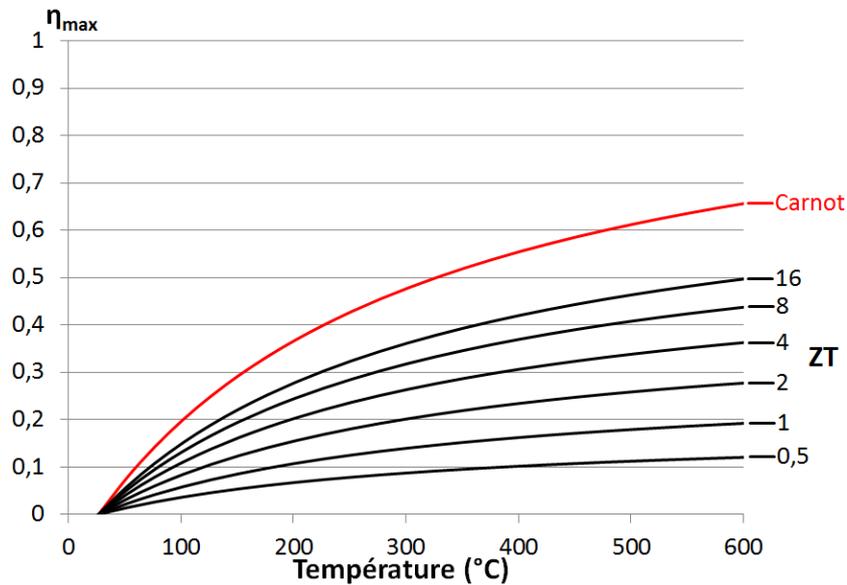


Figure 1.6 : Efficacité maximale pouvant être délivrée par un module thermoélectrique en fonction de la température chaude (la température froide étant fixée à 25°C) et pour différentes valeurs du facteur de mérite ZT . L'efficacité de Carnot est également représentée en rouge.

La figure 1.7 présente l'évolution des propriétés thermoélectriques, *i.e.* le coefficient Seebeck S , la conductivité électrique σ , la conductivité thermique κ (qui possède deux contributions : $\kappa = \kappa_{elec} + \kappa_{réseau}$) et le facteur de mérite ZT résultant, en fonction du nombre de porteurs de charges N (électrons ou/et trous). On remarque que ces propriétés évoluent de façons antagonistes en fonction de N . En effet dans le cas des isolants (N "faible"), le coefficient Seebeck est grand, la conductivité thermique électronique faible mais la conductivité électrique est également trop faible pour avoir un bon ZT . Dans l'autre cas où nous avons des métaux (N élevé), la conductivité électrique est haute mais alors le coefficient Seebeck est faible et la contribution électronique à la conductivité thermique est très élevée. La thermoélectricité est donc une science des compromis où seuls les matériaux semi-conducteurs dégénérés ou les semimétaux mènent à des bonnes valeurs de ZT .

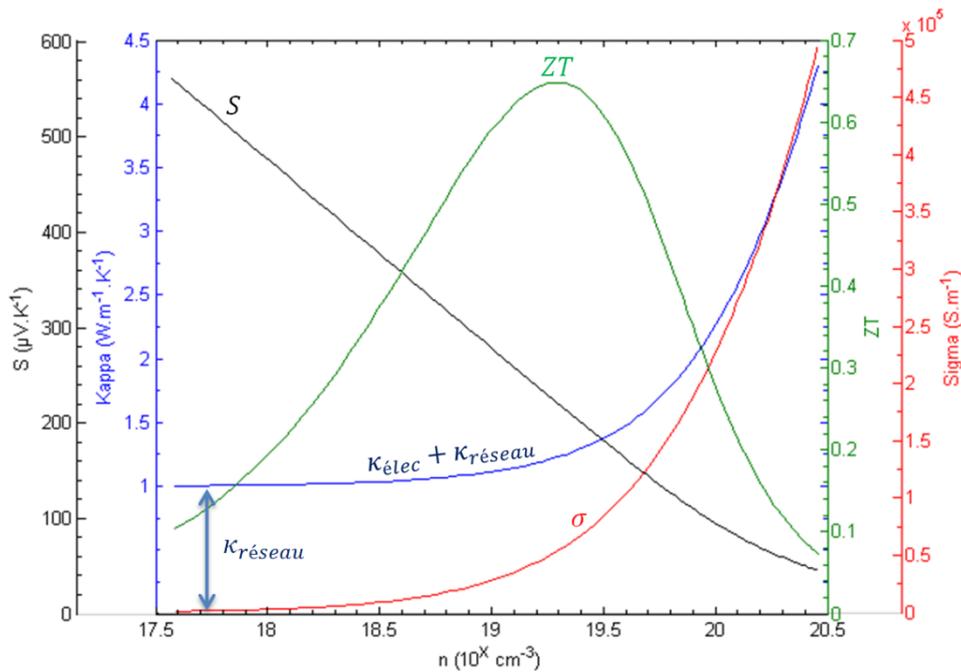


Figure 1.7 : Evolution des propriétés thermoélectriques S , σ , κ et du facteur de mérite résultant ZT en fonction du nombre de porteurs de charge N à température ambiante. La conductivité thermique de réseau est fixée arbitrairement à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui correspond à une valeur « fréquemment » observée dans la littérature. Les expressions des propriétés électroniques sont présentées au chapitre III et IV.

NB : La deuxième contribution à la conductivité thermique, la conductivité thermique de réseau, ne dépend pas du nombre de charge mais de la structure cristalline du matériau. Elle correspond au transport de chaleur par les vibrations du réseau, appelée les phonons. Les vibrations du réseau étant largement dépendantes de la force des liaisons chimiques du matériau, des systèmes covalents mènent par exemple à une propagation plus rapide de la chaleur par ce processus. Ceci est caractérisé par une plus grande valeur de la conductivité thermique de réseau. Dans notre exemple, nous l'avons fixé à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui est une valeur communément observée dans la littérature pour la thermoélectricité.

En résumé de cette première section, nous avons introduit l'indice de performance ZT des matériaux thermoélectriques. L'analyse de l'évolution de cet indice pour les différentes familles de matériaux montre que les semi-conducteurs offrent la meilleure performance. Améliorer l'efficacité de conversion des générateurs thermoélectriques implique donc d'optimiser les propriétés de transport des semi-conducteurs de manière à maximiser ZT .

Dans la section suivante, nous donnerons un aperçu de l'état de l'art des matériaux thermoélectriques, ainsi que les principales stratégies mis en œuvre pour améliorer les propriétés thermoélectriques.

I.2. L'univers des matériaux thermoélectriques et le choix de $Mg_2(Si,Sn)$

I.2.1. Les matériaux conventionnels

En 1952, Ioffe [13] découvre que la vitesse du son dans certains semi-conducteurs est d'autant plus faible que la masse atomique moyenne est élevée. Cette découverte est en effet intéressante puisque le transport de chaleur par les vibrations du réseau est directement proportionnel à la vitesse de propagation du son. Ainsi, des faibles vitesses mènent à une conductivité thermique de réseau plus faible et donc potentiellement à un facteur de mérite ZT augmenté.

Goldsmid *et al.* [14] ont confirmé les résultats obtenus par Ioffe et ont formulé une des premières règles pour la sélection des matériaux thermoélectriques : les matériaux doivent avoir un grand coefficient Seebeck et une masse atomique moyenne élevée. La même année, cette même équipe découvre le composé Bi_2Te_3 en appliquant cette règle de sélection [15]. Ce composé anisotrope, représenté à la figure I.8, cristallise dans une structure hexagonale avec des liaisons iono-covalentes le long des plans cristallins et avec des liaisons de Van der Waals dans la direction perpendiculaire à ces plans. Cette caractéristique implique que la conductivité thermique de réseau est réduite d'un facteur 2 dans la direction perpendiculaire. En effet, le caractère faible de cette liaison mène à une vitesse du son réduite dans cette direction. De plus, ce composé possède une structure de bande multi-vallées donnant une masse effective de l'électron plus grande dans cette direction perpendiculaire. L'effet de la masse effective sur les propriétés électroniques est présenté au chapitre IV. Plus particulièrement, la conductivité électrique est proportionnelle à $m^{*\frac{1}{2}}$ et n'affecte pas le coefficient Seebeck. C'est pour cette raison qu'il est intéressant de faire croître des monocristaux de Bi_2Te_3 dans la direction perpendiculaire au plan cristallin pour améliorer ses propriétés thermoélectriques.

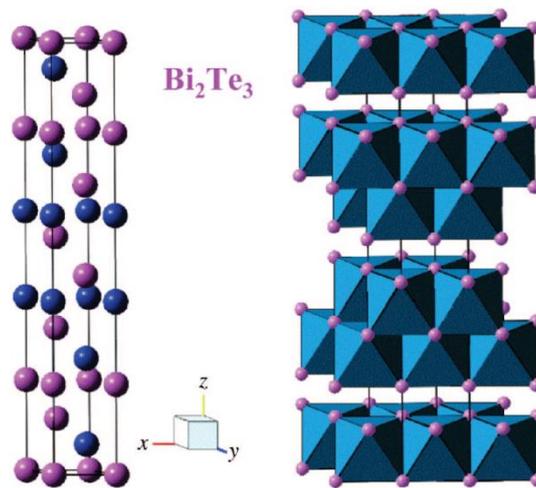


Figure 1.8 : Structure cristalline du composé Bi_2Te_3 (extrait de la figure 3 de cette publication [16]). Les atomes en bleu sont les atomes de Bi et en violet les atomes de Te.

En 1956, Ioffe *et al.* [17] suggèrent l'idée d'effectuer des solutions solides entre composés isomorphes pour réduire la conductivité thermique de réseau. Ceux-ci doivent être de masses les plus différentes possibles afin de créer des fluctuations de masse locales ayant pour but de diffuser les phonons. Ainsi, en réduisant la conductivité thermique de réseau, le facteur de mérite ZT est augmenté. Les travaux réalisés par Birkholz en 1958 [18] montrent expérimentalement la véracité de cette idée en alliant Bi_2Te_3 à Sb_2Te_3 . En effectuant cette solution solide avec Sb_2Te_3 , ils ont également augmenté l'énergie de gap du semi-conducteur intrinsèque Bi_2Te_3 . Cette augmentation du gap d'énergie a été bénéfique car elle a permis de décaler vers des plus hautes températures le phénomène de contribution bipolaire intervenant initialement à la température ambiante. Cet effet néfaste dégrade le coefficient Seebeck et augmente la conductivité thermique du matériau [19]. Décaler cet effet bipolaire à plus haute température revient à retarder cet effet de dégradation des propriétés thermoélectriques et donc du ZT.

Les chalcogénures de Plomb (PbTe , PbS , PbSe ...) [12] présentent également des bonnes propriétés thermoélectriques. Le gap d'énergie de PbTe étant plus grand (0,32 eV) que pour Bi_2Te_3 , la contribution bipolaire intervient à plus haute température et mène à un optimum de ZT qui se trouve entre 200 et 400 °C. Le composé PbTe et ses composés isomorphes PbS et PbSe cristallisent dans la maille cubique CFC de structure type NaCl. Leurs importantes masses molaires moyennes mènent à des vitesses du son relativement faibles et donc à une conductivité thermique de réseau assez faible. En l'utilisant comme solution solide isomorphe avec PbSe et SnTe [20], la diffusion des phonons est amplifiée et mène à des valeurs de ZT proche de 1.

En utilisant la même idée, Abeles *et al.* [21] ont réalisé une solution solide entre le silicium et le germanium pour former le composé $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$. Bien que ces deux éléments soient des mauvais matériaux thermoélectriques ($\kappa=150$ et $63 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ respectivement), la solution solide permet d'avoir une conductivité thermique largement diminuée de $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ seulement. Etant donné que le Si présente un large gap d'énergie, les solutions solides riches en Si ainsi que les siliciures permettent de réaliser des matériaux à grands gaps d'énergie. La solution solide $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ a ainsi des bonnes propriétés thermoélectriques à haute température : $ZT=0,7$ à 900 K [22]. Le composé $\text{MnSi}_{1.7}$, tout comme $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, possède une conductivité thermique très faible de $2,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et a un bon ZT de $0,65$ à 800 K . D'autres siliciures tels Mg_2Si peuvent être mis en solution solide avec un composé isomorphe Mg_2Sn ou Mg_2Ge pour former des compositions telles $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ donnant respectivement des ZT de $1,1$ à 800 K [23] et $0,7$ à 750 K [24].

Plus récemment, les composés TAGS pour "Tin, Antimony, Germanium, Silver" [25] ont donné des ZT aux alentours de 1 en réalisant une solution solide entre GeTe et AgSbTe_2 . Lorsque le pourcentage atomique de GeTe dépasse 70% , une autre contribution apparaît et permet d'augmenter le processus de diffusion des phonons. En effet, la structure devient rhomboédrique et génère des contraintes locales au sein du matériau qui permettent d'obtenir cette faible conductivité thermique de seulement $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Il existe bien sûr d'autres exemples de solution solide mais le but ici n'est pas d'être exhaustif mais de présenter les principales avancées dans le domaine.

1.2.2. PGEC : « Phonon Glass - Electron Crystal »

En partant du constat que les meilleures propriétés électroniques sont obtenues pour un matériau cristallin et que la conductivité thermique de réseau serait minimale si le matériau était totalement amorphe, Slack [26] a développé en 1979 le concept de PGEC pour "Phonon Glass, Electron Crystal". Ce concept sert encore aujourd'hui de guide et a donné naissance à deux sous-groupes de matériaux qui ont tous les deux des conductivités thermiques de réseau faibles. Ces phases ont été obtenues en jouant sur l'ingénierie de la structure cristalline.

Le premier sous-groupe correspond à des matériaux dont la structure cristalline est complexe et comporte un grand nombre d'atomes. Ces structures ont été optimisées afin de ne pas diminuer la mobilité des porteurs de charges électroniques mais elles offrent la possibilité de

diminuer le temps de vie des phonons en augmentant leurs fréquences de collision avec cette structure complexe : on parle alors de chemin « tortueux » pour les phonons. C'est le cas par exemple de certains chalcogénures comme le composé CsBi_4Te_6 (Fig. I.9.a)) qui présente un ZT de 0,8 à 250 K [27]. L'antimoniure de Zinc (Fig. I.9.b) et I.9.c)) découvert par T. Caillat [28] en 1997 est un autre exemple de structure complexe présentant des très bonnes propriétés car la conductivité thermique est seulement de $0,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et le ZT de 1,4 à 400 K.

Les "Half-heusler" (Fig. I.9.d)) de formule MNiSn avec M étant du Zr, Ti ou de l'Hf cristallisent dans la structure complexe de type MgAgAs . Etant très stables et ayant des grandes valeurs de Seebeck, ils sont de parfaits candidats pour des applications à haute température et cela est vérifié avec le composé $\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$ [29] qui a un ZT de 0,7 à 800K.

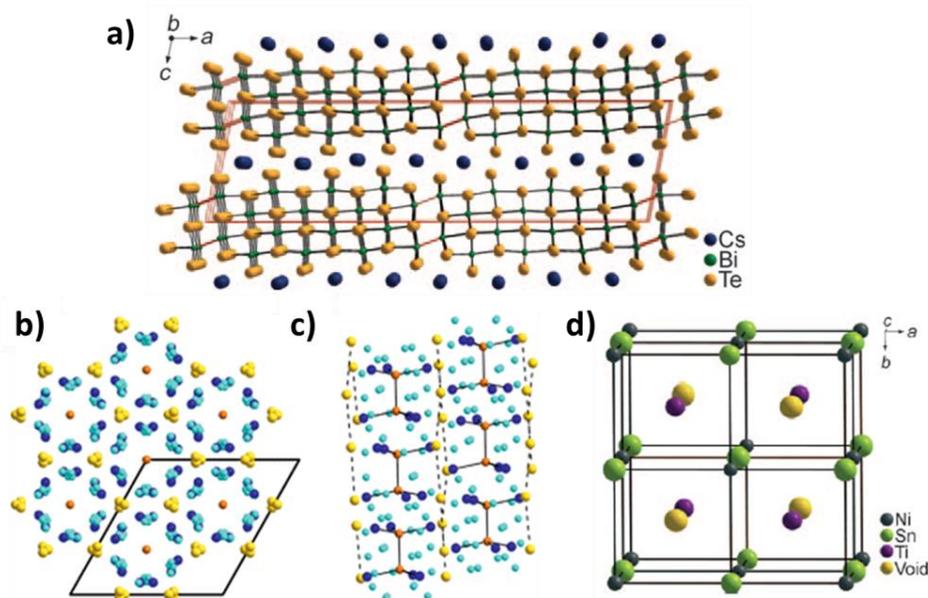


Figure I.9 : Structure cristalline du composé CsBi_4Te_6 a). Le Cs, le Bi et le Te sont représentés en bleu, vert et orange respectivement. Structure cristalline du composé $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ le long de la direction $[001]$ b) et $[110]$ c) du rhomboèdre. Les dimères Sb_2^{4-} (orange) sont entourés par les ions Zn^{2+} (bleu). Des ions isolés Sb^{3-} (jaune) forment des colonnes le long de l'axe $[001]$ comme représenté par les tirets sur la figure b). Structure cristalline du composé TiNiSn d). Les vides sont représentés en jaune, le Ni en bleu, le Sn en vert et le Ti en violet. Figures issues des publications [30] [31].

Le deuxième sous-groupe de matériaux PGEC correspond aux matériaux où est introduit au sein de cages d'atomes un atome lourd faiblement lié et vibrant pour diffuser efficacement les phonons. Les deux familles de matériaux présentant ces nano-cages sont les skutterudites et les clathrates.

Les skutterudites binaires sont de composition chimique TmM_3 , où Tm est un métal de transition et M est un élément de la colonne V : Phosphore, Arsenic ou Antimoine (Fig. I.10.a)).

Pour ce binaire, la structure cristalline présente deux cages vides. Ces composés ont souvent des très bons coefficients Seebeck mais malheureusement également une forte conductivité thermique. Cependant, lorsqu'une terre rare comme du Lanthane ou du Cérium est introduite, la composition chimique devient $\text{ReTm}_4\text{M}_{12}$ et ces deux terres rares viennent se placer au sein des cages d'atomes. Ainsi, les phonons au sein de la phase skutterudite partiellement remplie $\text{Ba}_{0.16}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [32] sont largement diffusés grâce à ces atomes vibrants ce qui mène à une faible conductivité thermique de $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Des très bonnes valeurs de ZT de 1,1 sont ainsi obtenues à 850 K.

Les clathrates quant à eux sont de formule chimique A_8B_{46} où A peut être Sr, Ba, Cs... et B peut être Ga, Ge ou bien une combinaison des deux [33]. Des atomes supplémentaires peuvent être introduits dans les nanocavités créées par la structure cristalline pour également diffuser les phonons (Fig. I.10.b)). Ces matériaux sont très stables pour des températures dépassant $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et les ZT sont supérieurs à 1 pour des températures au-dessus de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ [33] [34] [35].

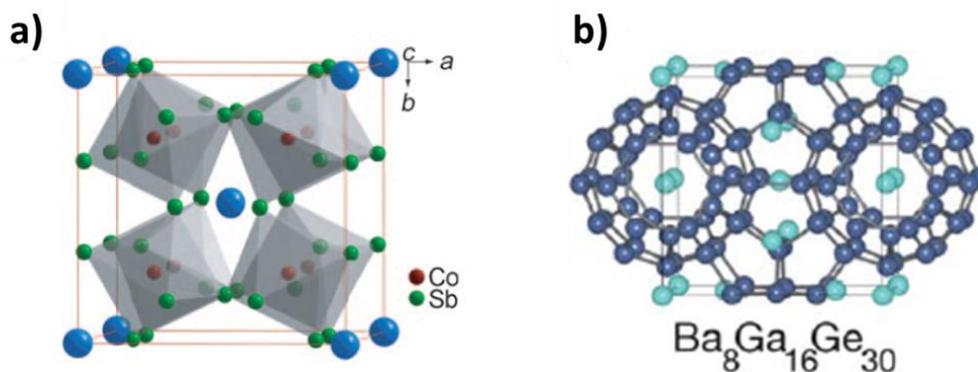


Figure I.10 : Structure cristalline de la skutterudite CoSb_3 a). Les cages vides sont représentées par des sphères bleues et où des terres rares peuvent être placées. Structure cristalline du clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ présentant en bleu clair les atomes de Ba et en bleu foncé les endroits où les gros atomes peuvent être introduits dans les cages de Ga et Ge b). Figures tirées des publications [30] [31].

I.2.3. Les matériaux nanostructurés

Hsu *et al.* [36] ont été les premiers en 2004 à observer les bénéfices de la nanostructuration dans les matériaux SALT $\text{AgSbPb}_{18}\text{Te}_{20}$ massifs. C'est en réalisant qu'il était impossible d'expliquer la très faible conductivité thermique de seulement $1,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ par un seul effet de la solution solide qu'ils ont décidé d'analyser plus amplement la microstructure de leurs matériaux (Fig. I.11). Ils ont observé des précipités de quelques nanomètres riches en Ag et Sb dans une matrice de PbTe qui se sont formés pendant la solidification. Ces précipités génèrent des fluctuations locales de composition qui viennent diffuser les phonons de façon très efficace sans pour autant

perturber les porteurs de charges électroniques. Grâce à la présence de ces précipités, ils ont obtenu des valeurs de ZT de 2,1 à 800 K.

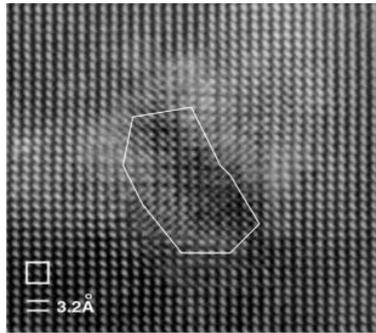


Figure I.11 : Précipités riches en Ag et Sb dans une matrice de PbTe pour les matériaux $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$. Figure tirée de la publication [36].

En réalisant la fusion en tube de quartz puis en effectuant une solidification lente du composé $\text{Pb}_{9,6}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_3\text{Se}_7$, Poudeu *et al.* [37] ont également observé des nanoprecipités (Fig. I.12). La conductivité thermique de réseau résultante est vraiment faible car elle descend jusqu'à $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K et celle-ci est proche de la valeur très faible obtenue par Harman *et al.* [38] pour les super-réseaux de puits quantiques $\text{PbTe}/\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}$ qui est de $0,35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Du fait de la nanostructuration, ils ont obtenu un ZT de 1,2 à 650 K qui est 1,5 fois plus grand que celui donné dans l'état de l'art pour PbTe.

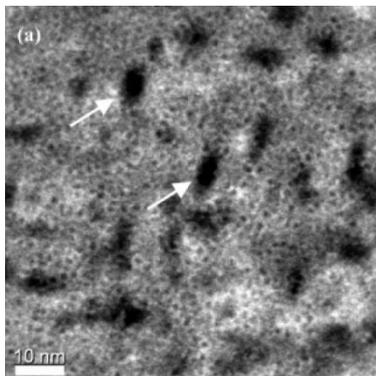


Figure I.12 : Présence de précipités riches en Sb dans le matériau $\text{Pb}_{9,6}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_3\text{Se}_7$. Figure issue de la publication [37].

Ikeda *et al.* [39] ont élaboré des composites lamellaires constitué de l'alternance de PbTe et Sb_2Te_3 avec des épaisseurs de 40 et 180 nm, respectivement, via la transformation eutectoïde de la phase $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ en-dessous de 855 °K (Fig. I.13). Cependant, l'efficacité de ce type de microstructure vis-à-vis des propriétés thermoélectriques n'a pas été évaluée dans cette étude.

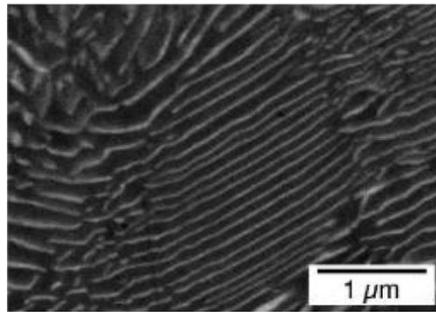


Figure I.13 : Structure lamellaire issue de la décomposition eutectique d'une phase mère métastable et sursaturée en phases filles PbTe et Sb_2Te_3 en effectuant un recuit de 300 °C pendant 5 jours. Figure issue de la publication [39].

Des travaux réalisés à l'ICMCB ont mis en évidence qu'il était possible de créer une nanostructure lamellaire en utilisant la lacune de miscibilité présente dans ce système PbTe-GeTe [40] [41] (Fig. I.14), et que cela conduisait à une réduction de la conductivité thermique de 20 % et *in-fine* une augmentation de 15 % du ZT par rapport au PbTe.

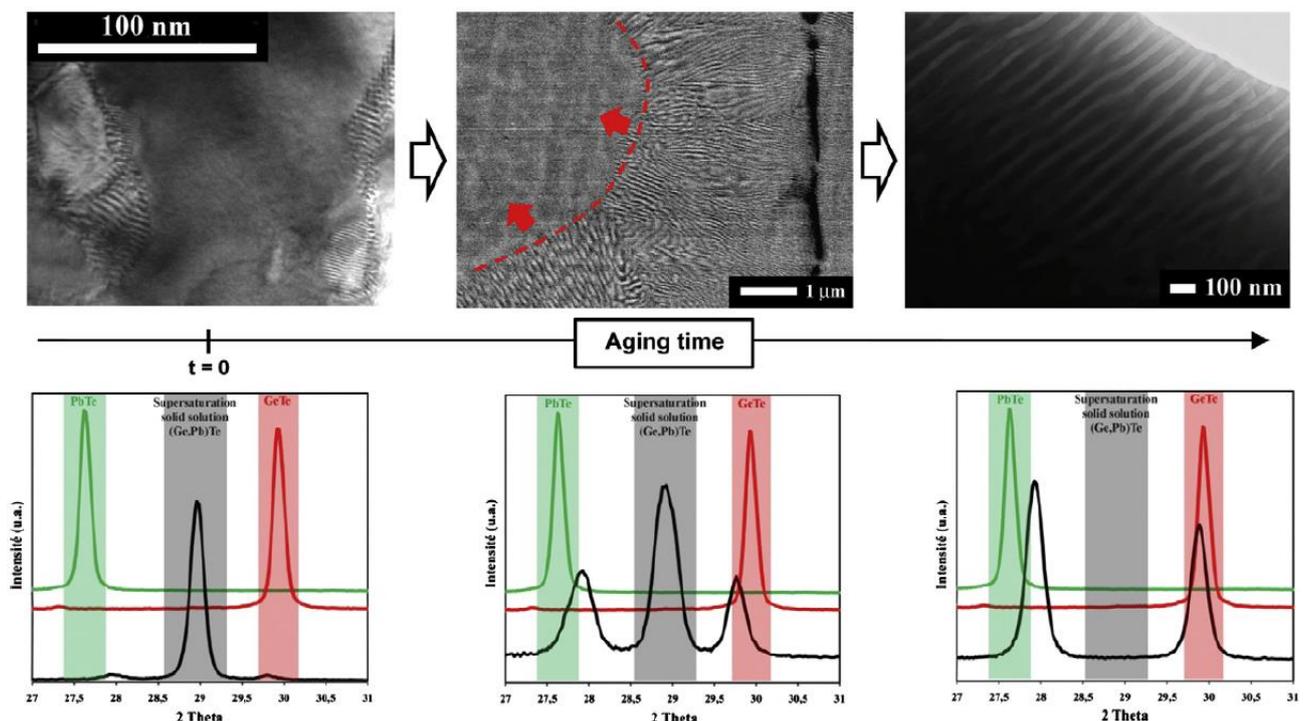


Figure I.14 : Micrographies MEB et MET avec les diffractogrammes de rayon X associés correspondant aux différents temps de recuit à 400 °C réalisés sur le composé $Pb_{0.36}Ge_{0.64}Te$. Sur les DRX, le pic le plus important est représenté en noir pour le composé $Pb_{0.36}Ge_{0.64}Te$, tandis que les pics de référence PbTe et GeTe sont représentés en vert et en rouge respectivement. Après le traitement thermique de mise en solution solide, seul le pic de la phase mère sursaturée métastable apparaît. Pendant le recuit, un front de migration transforme la phase mère sursaturée métastable (Pb,Ge)Te en un composite lamellaire alterné de phases PbTe(Ge) (en noir) et GeTe(Pb) (en blanc). Pendant le recuit, ce pic principal disparaît au détriment des phases PbTe(Ge) et GeTe(Pb). Figure issue de la publication [41].

Les travaux de Pei *et al.* [42] ont montré qu'il était également possible de nanostructurer leurs composés en utilisant la précipitation homogène, *i.e.* la germination et la croissance de précipités, au sein du diagramme de phase pseudo-binaire PbTe-Ag₂Te. Pour obtenir une phase métastable, la fusion du composé puis son homogénéisation à haute température a été réalisée puis le matériau a été trempé. En effectuant ensuite des recuits à 500 °C pour activer la diffusion, ils ont formé des précipités d'Ag₂Te dans PbTe (Fig. I.15).

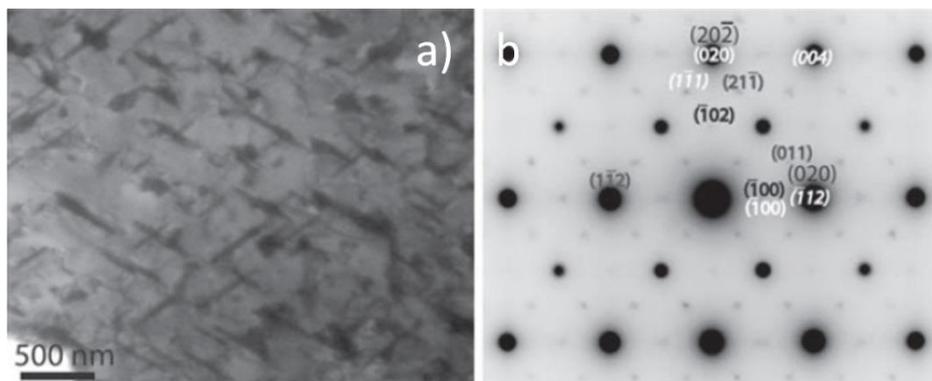


Figure I.15 : Micrographie MET montrant les précipités de Ag₂Te en noir a) et sa transformée de Fourier b). Figure issue de la publication [42].

D'autres systèmes ont également été nanostructurés comme par exemple le composé In_{0.2}Ce_{0.15}Co₄Sb₁₂ [43] où la précipitation d'InSb à l'échelle nanométrique permet de diffuser efficacement les phonons pour obtenir une conductivité thermique très fortement réduite. Ce résultat, couplé à une amélioration des propriétés de transport électronique, conduit à un ZT de 1,43 à 800 K.

L'autre approche permettant la nanostructuration des matériaux thermoélectriques est cette fois-ci dite de « bottom up » par opposition à l'approche « top down » précédemment présentée. Elle consiste à générer des poudres de tailles nanométriques pour ensuite les densifier tout en conservant leurs aspects nanométriques. Cette approche, tout autant que la précédente, génère un grand intérêt auprès des industriels car le procédé est peu coûteux et fiable.

Poudel *et al.* [44] ont été les premiers à produire en 2008 des poudres nanocristallines de Bi_xSb_{2-x}Te₃ de type -p en broyant par broyage planétaire le matériau massif puis en compactant à chaud les poudres obtenues. Malgré la présence de quelques nanoprecipités riches en Sb, ils considèrent que ceux-ci n'étaient pas la raison de la très forte diminution de la conductivité thermique de réseau (Fig. I.16.b)) mais que cela provenait des tailles nanométriques des cristallites (10 nm) (Fig. I.16.a)). De plus, ils ont vu que la contribution bipolaire à la conductivité thermique,

apparaissant normalement aux alentours de 150 °C pour ce type de matériaux, est largement diminuée et n'apparaît qu'à plus haute température lorsque le matériau est broyé (Fig. I.16.c)). Ils expliquent ce phénomène par le fait que les nombreuses interfaces des joints de grains génèrent des lacunes qui piègent les électrons, favorisant ainsi une conduction ne se faisant que par les trous. Par conséquent, l'énergie de Fermi est encore plus décalée vers la bande de valence et la contribution bipolaire est décalée vers des plus hautes températures. Cette contribution bipolaire à la conductivité thermique intervenant à plus haute température, elle permet également de retarder l'effet de dégradation du coefficient Seebeck qui apparaît à 150 °C pour le matériau non nanostructuré (Fig. I.16.b)). Il en résulte ainsi un facteur de mérite plus grand pour le matériau nanostructuré qui atteint ici $ZT=1,4$ à 100 °C (Fig. I.16.d)).

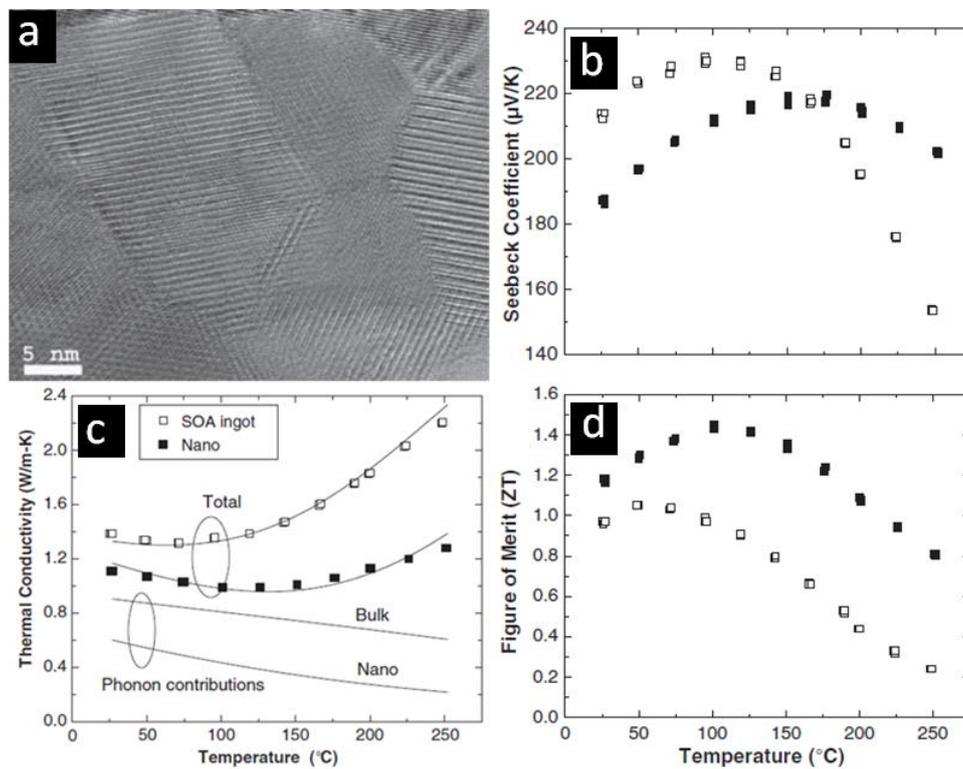


Figure I.16 : Micrographie des nanocristallites de $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ a) et ses propriétés résultantes : coefficient Seebeck b), conductivité thermique c) et facteur de mérite d) par rapport au matériau massif. Figure issue de la publication [44].

Afin d'améliorer le composé SiGe qui est un matériau thermoélectrique très prometteur à haute température, Dresselhaus *et al.* [45] ont tenté plusieurs techniques comme l'insertion de nanoparticules, de nanofils de Si dans ce composé, *etc.* Cependant, les résultats n'ont pas été concluants et ce n'est que par la voie du broyage planétaire suivi de la densification par SPS [46] qu'ils ont réussi à améliorer les propriétés de ce composé. Ce matériau dopé au Bore et donc de type $-p$ atteint un ZT de 0,95 à 800-900 °C. Cette amélioration du facteur de mérite est seulement

due à une réduction de la conductivité thermique de réseau de par la présence de tailles de grains variant entre 5 et 50 nm. De plus, ils ont investigué la stabilité thermique de ces nanograins à 1100 °C pendant une semaine et n'ont pas observé d'évolution de taille des grains, ni des propriétés thermoélectriques, ce qui est très concluant pour des utilisations de ce composé à haute température.

En 2012, Biswas *et al.* [47] ont utilisé l'ensemble des deux approches « top-down » et « bottom-up » décrites précédemment pour minimiser au maximum la conductivité thermique de réseau dans les matériaux PbTe de type -p. Ils ont premièrement utilisé le composé PbTe dopé à 2 % molaire pour ses propriétés électroniques optimisées à haute température. Pour optimiser encore plus ce matériau, ils l'ont nanostructuré avec des nanoprécipités de SrTe à 4% molaire parfaitement alignés avec le réseau cristallin de PbTe [48]. Ils ont ainsi obtenu une grande réduction de la conductivité thermique de réseau en diffusant les phonons dans la gamme de longueur d'onde 3-100 nm. Ces précipités étant cohérents avec la matrice, le libre parcours moyen des porteurs de charges électroniques n'est pas modifié. Finalement, ils ont en plus utilisé le broyage pour créer des méso-poudres de tailles supérieures à 100 nm qui peuvent diffuser les phonons de grandes longueurs d'ondes. Selon les auteurs, celles-ci contribuent à hauteur de 20 % de la conductivité thermique de réseau [47]. En combinant ces trois méthodes, ils ont ainsi obtenu un ZT de 2,2 à 915 K ce qui est un record pour un matériau thermoélectrique massif.

1.2.4. Sélection des matériaux : le choix de $Mg_2(Si,Sn)$ de type -n

Après ce tour d'horizon des matériaux thermoélectriques, nous justifions ici le choix de la phase $Mg_2(Si,Sn)$. Cette sélection prend en compte deux critères : (1) l'indice de performance ZT qui doit être élevé pour une gamme de température comprise entre 200 et 500 °C afin d'avoir la meilleure efficacité de conversion possible, et (2) l'abondance et le coût des éléments rentrant dans la composition des matériaux.

La zone verte, sur la figure I.17.a) pour les matériaux de type -n et la figure I.17.b) pour les matériaux de type -p, délimite ainsi les matériaux qui seront préférentiellement choisis, en orange ceux qui seront potentiellement choisis et en rouge ceux qui sont exclus pour cette application. Tous les procédés de type CVD, PVD, *etc.* ne sont actuellement pas transférables à une application de masse et ne sont donc pas représentés sur la figure. Les matériaux à base de tellure de bismuth ne seront pas utilisés car leurs optimums de ZT se trouvent à trop basse température et il

en est de même pour les siliciures de germanium ou $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ car les performances optimales sont cette fois-ci à trop haute température. Du fait de leurs faibles ZT, les oxydes et les siliciures de fer ne seront pas non plus utilisés.

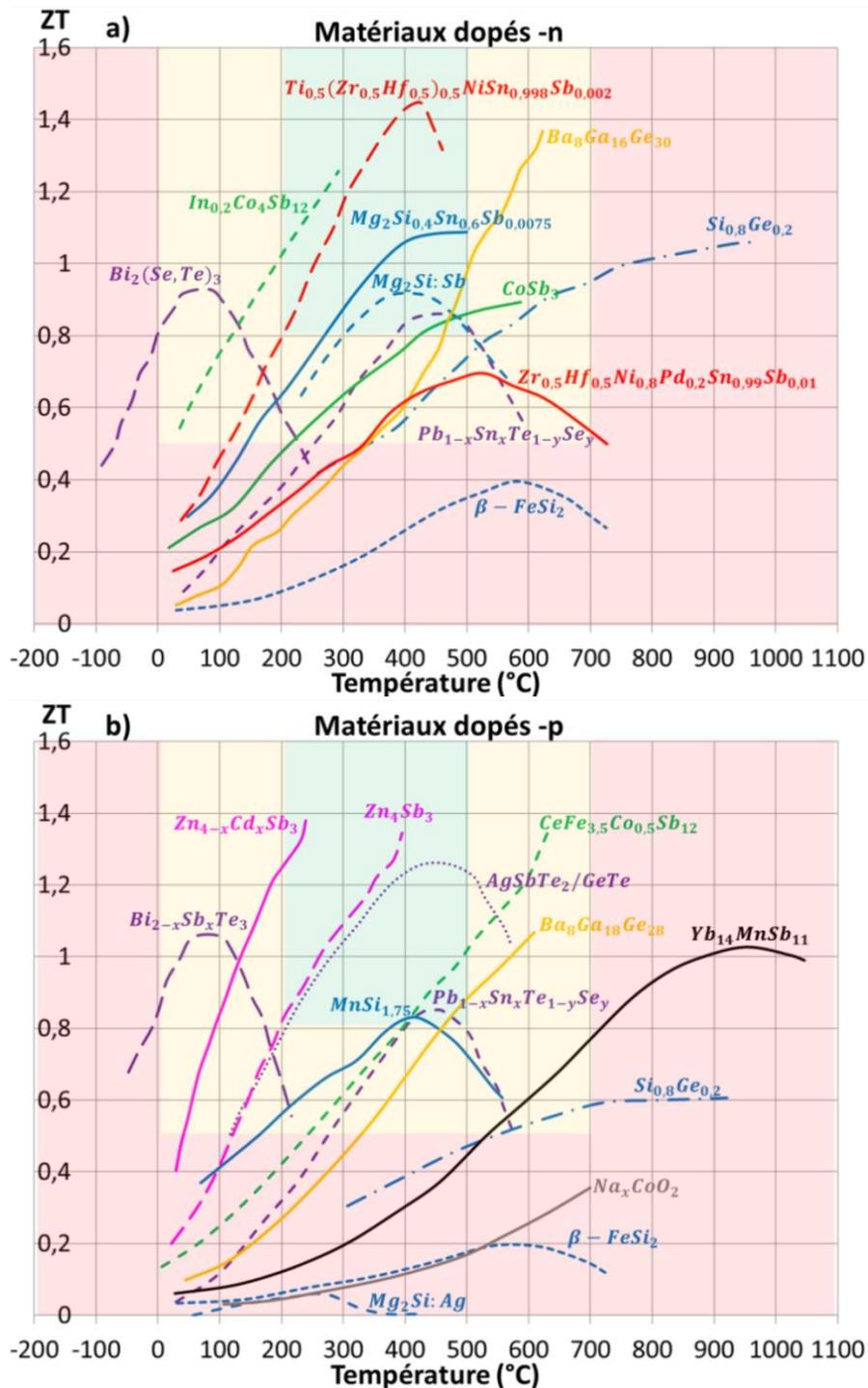


Figure I.17 : Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour a) les matériaux de type -n et b) les matériaux de type -p. En violet est représentée la famille des chalcogénures, en bleu les siliciures, en vert les skutterudites, en orange les clathrates, en rouge les half-heusler, en rose les antimoniures de zinc, en noir les phases de Zintl et en gris les oxydes. Les zones "rouges" correspondent aux matériaux qui ne pourront pas être utilisés dans notre application, en orange ceux qui peuvent éventuellement l'être et en vert ceux qui seront préférentiellement choisis. Données expérimentales tirées des travaux précédemment présentés.

Les matériaux devront être abondants et peu chers afin que le prix des systèmes thermoélectriques soient plus avantageux par rapport au prix du couple alternateur/batterie qui est déjà très faible (prix du watt à moins de 1 €). La figure I.18 représente le prix en euros par kilogramme de tous les éléments chimiques naturels et purs en fonction de leurs abondances en ppm dans la croûte terrestre. Il est ainsi possible d'éliminer la famille des chalcogénures (Bi_2Te_3 , PbTe(Tl) , PbTe-PbSe , Sb_2Te_3 , CsBi_4Te_6 , ...), la série des LASTT (Pb , Sb , Ag , Sn , Te), TAGS (Te , Sb , Ge , Ag), les clathrates $(\text{Ba,Sr,Cs})_8(\text{Ga,Ge})_{46}$, les half-heusler $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{Sn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ et $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$. Les antimoniures de zinc Zn_4Sb_3 , les skutterudites $(\text{Ba}_{0.16}\text{Co}_4\text{Sb}_{12})$, les siliciures de chrome CrSi_2 , les siliciures de fer FeSi_2 , et autres siliciures [49] peuvent présenter un intérêt si leur ZT est augmenté, de même que $\text{Si}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ si le taux de Ge est diminué. Ce processus de sélection met en évidence l'intérêt des composés $\text{MnSi}_{1.7}$ et les siliciures de magnésium $\text{Mg}_2(\text{Si,Sn})$. En ajoutant les critères de toxicité et de poids, les seuls matériaux envisageables pour cette application sont les siliciures de magnésium et de manganèse.

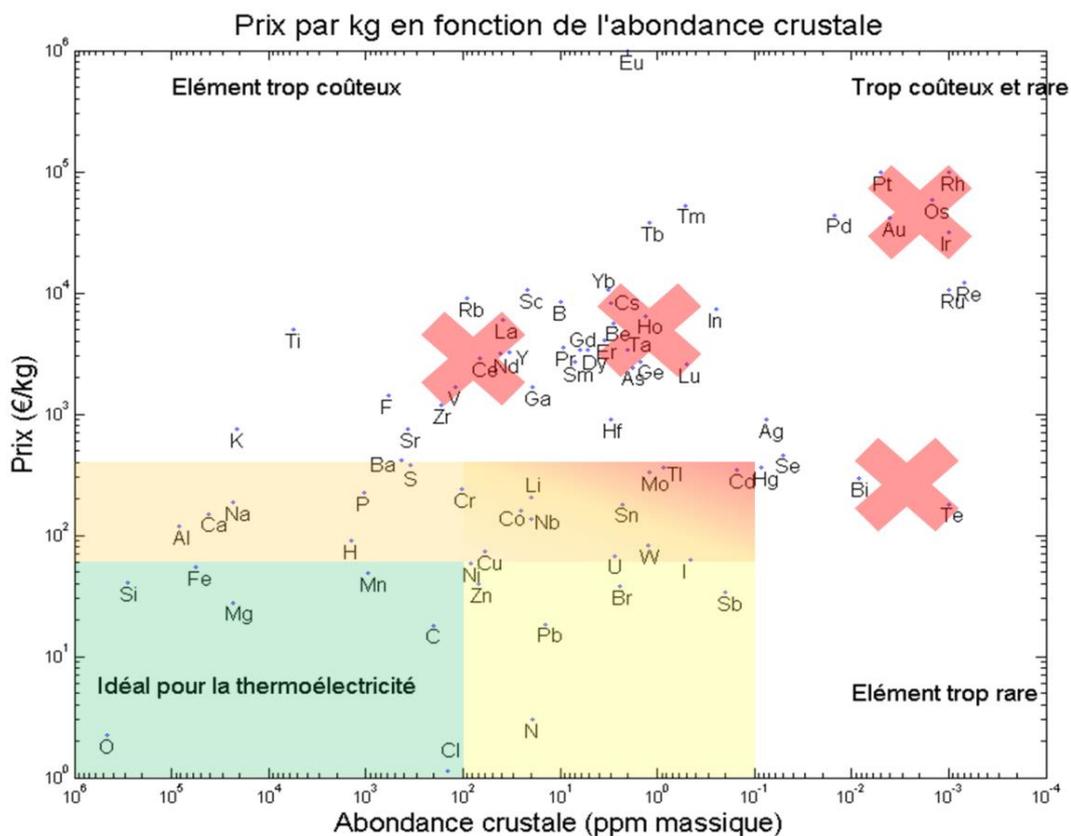


Figure I.18 : Prix en euros par kilogramme des éléments chimiques purs en fonction de leur abondance dans la croûte terrestre en ppm massique. En vert sont représentés les éléments chimiques qui conviennent parfaitement à l'industrie car peu chers et abondants. En orange sont représentés les composés acceptables pour un industriel et le reste (croix rouges) sont les composés à éviter principalement du fait de leurs prix ou de leurs faibles quantités non adéquates pour une production de masse. Données issues de [50].

Cependant, un des problèmes majeurs dans l'utilisation du composé n-Mg₂(Si,Sn) est que son homologue de type -p n'est pas un bon matériaux thermoélectrique (ZT aux alentours de 0,2 du fait d'une très faible mobilité des trous [51]). Pour pallier ce problème, il est envisagé d'utiliser MnSi_{1.7} qui a des valeurs de ZT atteignant 0,8 à 450 °C [52]. Les travaux d'Ayyama *et al.* ont montré la compatibilité de ces matériaux en réalisant un module thermoélectrique délivrant une efficacité de conversion de 7,3 % lorsqu'il est placé dans un gradient de température de 520 °C (de 30 °C à 550 °C) [53]. Les projets RENOTER et RENOTER2 développés par Renault-Volvo et présentés auparavant [54], en se basant sur les résultats précédents, ont ainsi pour objectif de créer des systèmes thermoélectriques composés de modules à base de siliciures de magnésium et de manganèse. Pour que cet objectif soit réalisable, de nombreuses améliorations du type intégration du matériau au système doivent être réalisées, les matériaux doivent être optimisés, leurs évolutions en température doivent être contrôlées (notamment leurs microstructures).

I.3. Mg₂(Si,Sn) : état de l'art

I.3.1. Les composés binaires Mg₂X (X=Si et Sn)

Le siliciure de magnésium Mg₂Si ainsi que ses homologues du type Mg₂X (X=Si, Ge, Sn, Pb) ont été découvert par U. Winkler en 1955 [55]. Ces composés cristallisent dans la structure cubique face centrée Fm-3m de type antifluorite (structure type CaF₂) avec un paramètre de maille de 6,338 Å pour Mg₂Si et 6,765 Å pour Mg₂Sn [55] [23]. Du fait de la présence majoritaire de Mg, les composés sont légers et ont une densité respective de 1,88 g.cm⁻³ et 3,59 g.cm⁻³ [23] [56]. Le Si (Sn) occupe les positions du cube à face centré et les atomes de Mg se placent sur les sites tétraédriques (Fig. I.19). Mg₂Si et Mg₂Sn sont des composés lignes à fusion congruente (Fig. I.20).

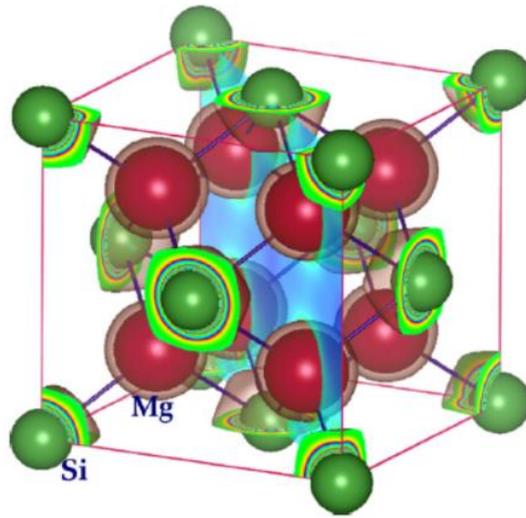


Figure I.19 : Structure cristalline du composé Mg_2Si (Mg_2Sn). Les atomes de Mg en rouge occupent les sites tétraédriques et les atomes de Si (Sn) en vert occupent les sites cfc. Figure issue de la publication [57].

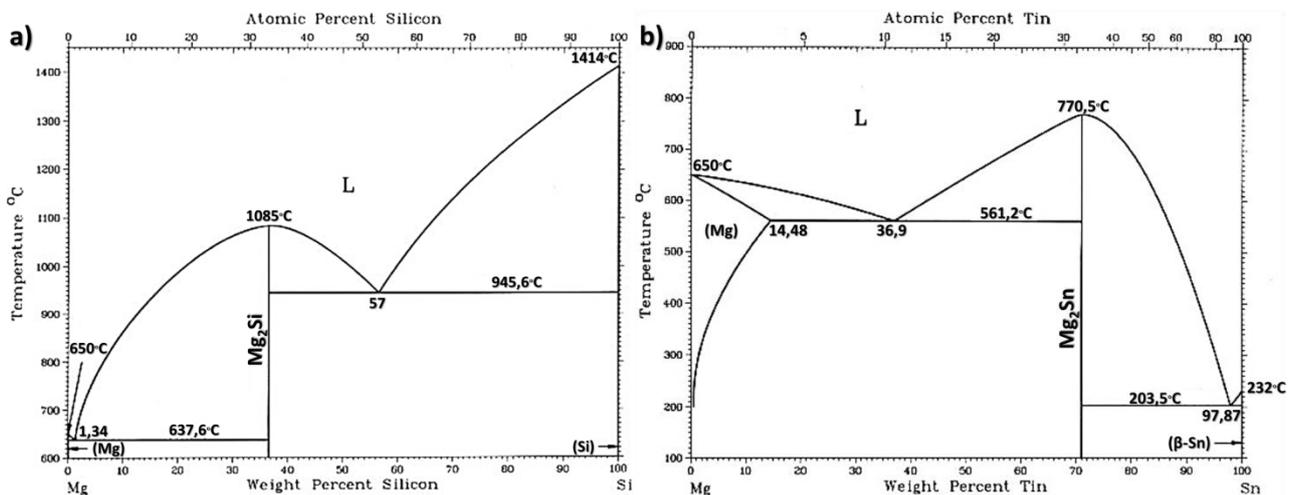


Figure I.20 : Diagrammes de phases binaires de a) Mg-Si et b) Mg-Sn présentant tous deux un composé ligne de type Mg_2X et deux eutectiques les entourant. Figures issues du Handbook [58].

C'est E.N. Nikitin en 1958 [59] qui a proposé d'utiliser ces composés Mg_2X pour la thermoélectricité en remarquant qu'ils possédaient des grands coefficients Seebeck. De plus, ces matériaux présentent une bonne marge de progression étant donné que leurs conductivités thermiques de réseau sont élevées $\kappa_{rés, Mg_2Si} = 4,5 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ et $\kappa_{rés, Mg_2Sn} = 3,3 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ à température ambiante [60]. Par conséquent, il sera possible de réduire ces valeurs en diffusant les phonons *via* différents processus comme les solutions solides, les nanograins et les nanoprecipités. De plus, le gap d'énergie de Mg_2Si de 0,78 eV est relativement élevé ce qui signifie qu'il présentera un optimum de propriétés à des températures relativement élevées (*cf.* contribution bipolaire présentée précédemment). Il faut cependant augmenter le nombre de porteur de charges de ce composé puisque son fort coefficient Seebeck de $-700 \mu V \cdot K^{-1}$ est trop

élevé pour mener à un bon facteur de puissance. Le gap d'énergie de Mg_2Sn étant plus faible (0,31 eV) [23] [61] [62] que celui de Mg_2Si , son optimum de ZT sera obtenu à plus basse température compte-tenu de l'effet bipolaire.

Un autre intérêt de ces composés Mg_2X est la complexité de leurs structures de bandes : au contraire de la bande de valence, le minimum de la bande de conduction ne se trouve pas sur le point Γ de la zone de Brillouin (centre de cette zone) mais au point X (centre d'une face carrée). Nous avons ainsi un matériau présentant un gap d'énergie indirect (NB : un système cfc génère dans l'espace réciproque un polyèdre complexe et la sphère de Fermi généralement utilisée pour le développement des modèles n'est qu'une approximation). De plus, cette bande de conduction est divisée en deux sous-bandes de conduction écartées d'un ΔE inférieur à 0,5 eV. Ces sous-bandes proviennent des états électroniques du Mg et des éléments du groupe IV [49]. Pour Mg_2Sn , la sous-bande participant à la conduction est générée par le Mg. Elle induit une masse effective de l'électron élevée tandis que celle participant à la conduction pour Mg_2Si est générée par le Si (atome X dans Mg_2X) et induit une masse effective plus faible. Cela implique que le matériau est multi-vallée, ce qui est intéressant pour la thermoélectricité [49]. En effet, il sera vu dans la suite que lorsque ces vallées sont dégénérées (*i.e.* au même niveau énergétique), la masse effective de l'électron devient plus grande, générant d'après les équations présentées au chapitre III et IV une conductivité électrique plus grande (perte de mobilité contrebalancée par une augmentation significative du nombre de porteurs de charge). Le coefficient Seebeck n'étant pas affecté par la masse effective de l'électron, on s'attend ainsi à une augmentation du facteur de puissance et donc du facteur de mérite ZT.

I.3.2. La solution solide $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$: diagramme de phase et propriétés thermoélectriques

I.3.2.1. Le diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$

Les phases Mg_2Si et Mg_2Sn forment une solution solide ternaire présentant une lacune de miscibilité dont la position exacte fait encore débat. L'évaluation expérimentale du pseudo-binaire $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ fait l'objet du Chapitre II. C'est également dans ce chapitre que nous présenterons l'état de l'art concernant la connaissance du diagramme de phase ternaire Mg-Si-Sn.

1.3.2.2. Propriétés thermoélectriques des solutions solides Mg₂(Si,Sn)

La formation de la solution solide en Mg₂Si et Mg₂Sn permet de diminuer la conductivité thermique de réseau. C'est ainsi que de nombreux travaux présentent les propriétés des compositions $x=0,4$ et $0,6$ pour Mg₂Si_xSn_{1-x} qui sont supposées correspondre aux limites des zones de miscibilité. Cet effet de solution solide permet en effet de diffuser efficacement les phonons par variation de masse. Ce point est plus amplement détaillé au chapitre IV mais l'expression du temps de vie des phonons pour la solution solide nous donne déjà une bonne explication du phénomène. En effet, elle est de la forme [63] : $\tau_{SS}^{-1} \propto x_{Si}(1 - x_{Si})\Gamma_s\omega^4$ avec ω la pulsation des phonons et Γ_s une expression qui sera développée dans le chapitre IV. Ainsi la composition $x_{Si} = 0,5$ conduit théoriquement à une réduction maximale de la conductivité thermique de réseau par ce processus. Ce phénomène a expérimentalement été observé puisqu'il est possible d'avoir une réduction de la conductivité thermique passant de $6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les composés purs à des valeurs de $2,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} à température ambiante [64] et de nombreux autres exemples démontrent cet effet de solution solide [65] [66] [67] [1] [68].

De plus, comme il avait été noté pour les composés purs Mg₂Si et Mg₂Sn, les composés ternaires possèdent deux sous-bandes de conduction. En effectuant une solution solide, ces deux sous-bandes (une de masse effective faible dite légère et l'autre de masse effective plus élevée dite lourde) vont converger énergétiquement pour une composition entre Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} et Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} [49] [69]. On observe alors une « dégénérescence des vallées ». Ce phénomène est représenté sur la figure I.21. Ainsi, comme l'a décrit Liu *et al.*, les deux sous-bandes notés H (Heavy) et L (Light) vont participer à la conduction électronique, menant à une meilleure conductivité électrique et à un meilleur coefficient Seebeck étant donné que $\sigma = \sigma_L + \sigma_H$ et $S = \frac{\sigma_L S_L + \sigma_H S_H}{\sigma}$ [70].

Egalement, la substitution de Sn dans Mg₂Si a pour effet d'augmenter légèrement la concentration en porteurs de charges [71]. Ces trois effets combinés mènent à des meilleures valeurs de ZT puisque par exemple, d'un ZT de 0,025 pour Mg₂Si à 400 °C, celui-ci atteint 0,25 pour Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} à la même température.

Cependant, même si l'effet de la solution solide a permis d'augmenter d'un facteur 10 les propriétés, cela reste insuffisant pour être compétitif vis-à-vis des autres matériaux thermoélectriques. En effet, le nombre de porteurs de charge n'est pas assez élevé car il mène seulement à une conductivité électrique aux alentours de $10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [71].

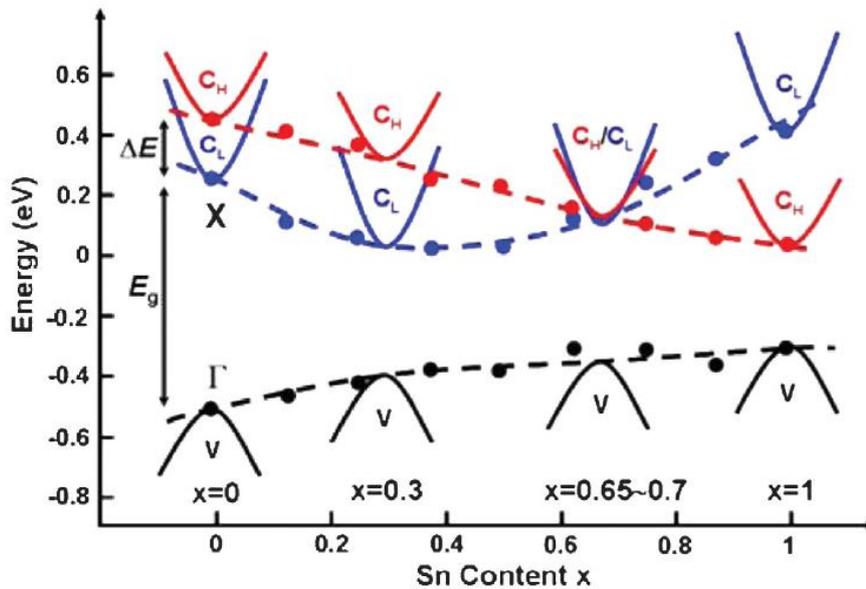


Figure 1.21 : Positions relatives de la bande de conduction légère et lourde ainsi que la bande de valence en fonction du taux de Sn dans la solution solide $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. La ligne rouge en pointillé montre la variation d'énergie pour la bande de conduction lourde C_H en fonction de l'augmentation du taux de Sn tandis que la ligne bleue en pointillé et la ligne noire en pointillé montre le mouvement de la bande de conduction légère C_L et la bande de valence, respectivement. Les lignes pleines proviennent du calcul ab-initio. Figure issue de la publication [69].

1.3.3. Les effets du dopage et de la stœchiométrie

C'est de façon empirique que les premières études de dopage ont été réalisées en utilisant de l'antimoine comme dopant [23] [72]. La concentration en porteurs de charge pour le matériau $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ passe de $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ en ajoutant seulement 7500 ppm d'antimoine ce qui permet d'obtenir un ZT de 1,17 à 350 °C [72]. Zaitsev *et al.* ont également obtenu des très bonnes valeurs car avec une concentration en porteurs de charge de $2,99 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ils atteignent un ZT de 1,1 à 530 °C pour $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ dopé à l'antimoine. De nombreuses autres études font également mention de très bonnes valeurs de ZT [1] [68] [73] [74] comme montré sur la figure 1.22.

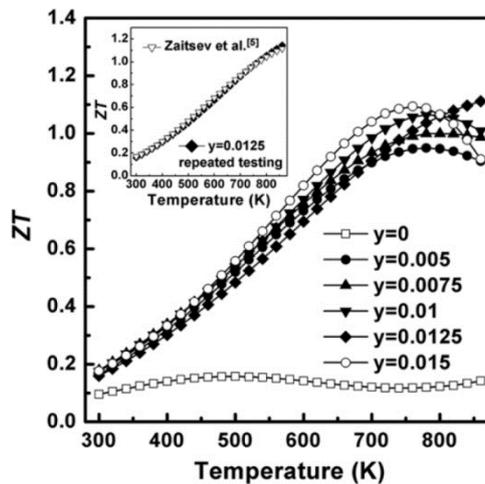


Figure 1.22 : Evolution du facteur de mérite en fonction de la température pour différents dopages à l'antimoine $Mg_2Si_{0.6-y}Sn_{0.4}Sb_y$ ($0 \leq y \leq 0,015$). En encadré est présenté les travaux de Zaitsev *et al.* [23]. Figure issue de la publication [68].

Tani *et al.* ont été les premiers à effectuer des calculs de DFT pour déterminer quels sont les meilleurs dopants pour le système $Mg_2(Si,Sn)$ [75]. Ils ont ainsi calculé que les éléments tels As, P, Sb, Bi et Al mèneront à une conduction de type $-n$ et que les éléments tels Ga, B et Ag mèneront au type $-p$. Ce calcul repose sur les enthalpies de formation des composés en fonction du taux d'insertion des dopants et du nombre de charges que peut donner ce dopant. Ils ont déterminé que les éléments Sb et Bi sont les meilleurs dopants étant donné qu'il est possible de les insérer dans des proportions significatives dans la maille cristalline et suffisantes pour obtenir un facteur de puissance optimisé.

Ils ont également calculé la mobilité de ces porteurs de charges et ont montré que pour un dopage de type $-p$, cette dernière chute drastiquement aux alentours de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ au contraire des $70 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ calculés pour un dopage de type $-n$, démontrant ainsi l'impossibilité d'avoir des bons matériaux de type $-p$. Les résultats ont été confirmés dans le cas du Sb par Tobola *et al.* [76] et Tan *et al.* [77] où ils ont montré que le dopage par l'antimoine décale l'énergie de Fermi dans la bande de conduction, ce qui est la conséquence d'un nombre de porteurs de charge augmenté. De ces résultats, le composé Mg_2Si dopé au Bi a été synthétisé et a montré des bons résultats avec un ZT de 0,8 à 800 K. Ce bon résultat provient : (1) du nombre de porteurs de charge qui est largement augmenté, et (2) d'une réduction de la conductivité thermique de réseau. En effet, le Bi agit comme un centre diffuseur des phonons par variation de masse au niveau atomique.

Tobola *et al.* [76] ont investigué par le calcul l'effet du dopage, des lacunes et de leurs combinaisons sur le nombre de porteurs de charge. Comme il est possible de voir sur la

figure I.23.(a), l'énergie de Fermi du composé Mg_2Si se situe au milieu du gap d'énergie tandis que le dopage par le Sb le mène dans la bande de conduction (Fig. I.23.(c)). Au contraire les lacunes de Mg mènent le niveau de Fermi dans la bande de valence (Fig. I.23.(b)), montrant bien l'influence des lacunes de Mg qui agissent comme des accepteurs d'électrons. En combinant ces lacunes au dopage, il est possible de voir sur la figure I.23.(d) qu'il n'y aura aucune amélioration des propriétés. Le contrôle de la stœchiométrie en magnésium est donc un paramètre important qu'il faut contrôler.

De ce constat montrant le rôle de la stœchiométrie en Mg, Kato *et al.* [78] ont calculé par DFT l'influence et l'intérêt d'un excès de Mg sur les propriétés thermoélectriques. Liu *et al.* [79] ont utilisé ce résultat pour synthétiser différents composés avec un excès de Mg allant de 0 à 0,15 % molaire et ont montré que la composition $Mg_{2.2}Si_{0.49}Sn_{0.5}Sb_{0.01}$ permet d'avoir un ZT de 1,25 à 800 °K. De nombreuses autres études montrent l'effet positif de l'excès du Mg et du dopage par le Sb ou le Bi [69] [80] [81] comme montré sur la figure I.24.

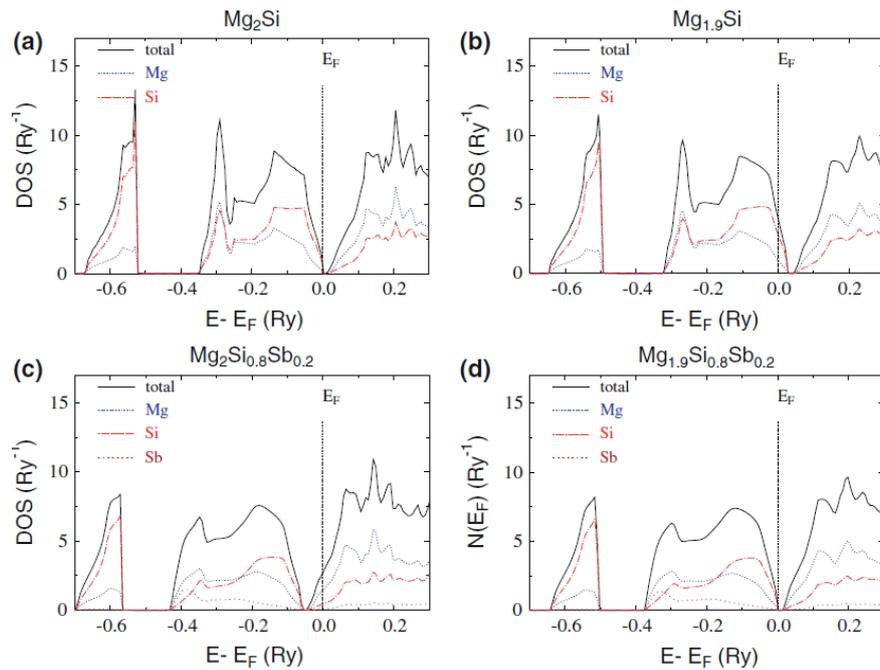


Figure I.23 : Evolution de la densité d'états énergétiques en fonction de l'énergie, qui est prise égale à 0 pour l'énergie de Fermi. En (a) est représenté le composé Mg_2Si , en (b) le composé $Mg_{1.9}Si$, en (c) le composé $Mg_2Si_{0.8}Sb_{0.2}$ et en (d) le composé $Mg_{1.9}Si_{0.8}Sb_{0.2}$. Le trait plein noir correspond à la densité d'états énergétiques totale du matériau, en bleu est représentée la contribution du Mg, en rouge celle du Si et en violet celle de Sb. Figure issue de la publication [76].

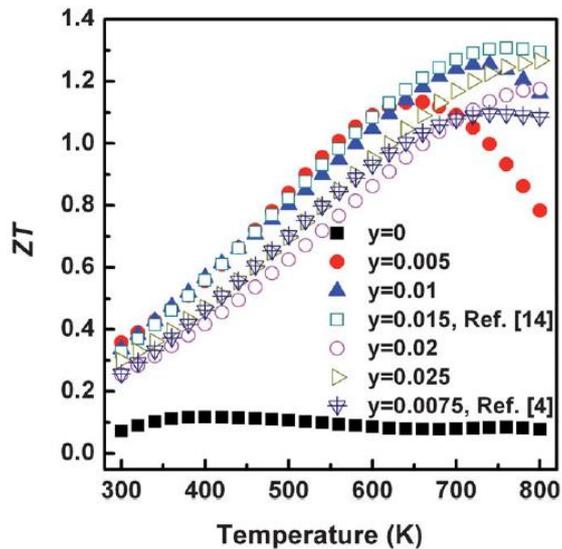


Figure 1.24 : Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour différentes compositions $Mg_{2.16}(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{1-y}Sb_y$ ($0 \leq y \leq 0.025$). La référence [14] de la figure correspond à [69] et la référence [4] à [1]. Figure issue de la publication [2].

1.3.4. Les différentes voies de synthèse

Afin de synthétiser ces composés, plusieurs voies de synthèse existent et les avantages et les inconvénients sont présentés ci-dessous :

- La synthèse par la voie fusion a été la méthode majoritairement utilisée entre les années 1950 et 2006 [55] [23] [65] [66] [67] [72] [81]. Bien que les températures de fusion des composés Mg_2Si et Mg_2Sn soient de seulement 1085 °C et 771 °C [23], la différence de température de fusion entre Mg (650 °C) et Si (1414 °C) et le point d'ébullition de Mg à 1090 °C rendent la synthèse difficile par la voie liquide : le composé est très volatil et n'aide pas à avoir la bonne stœchiométrie. En effet, la pression de Mg étant de la forme $\log(P) = -\frac{7550}{T} - 1,41 \cdot \log(T) + 14,915$ [79], on comprend aisément que la pression va augmenter rapidement avec la température (0,01 bar à 700 °C et 10 bar à 1150 °C). Pour pallier ce problème, plusieurs études font référence d'un excès de magnésium aux alentours de 10 % massique qui se volatiliserait sur les parois froides des creusets, permettant ainsi d'obtenir la bonne stœchiométrie [23] [66] [67] [1] [71] [72] [82]. Ce problème est moins flagrant pour Mg_2Sn étant donné que l'étain fond à 232 °C. Compte-tenu du caractère oxophile du magnésium, ces synthèses sont réalisées en creusets scellés ou semi-scellés sous vide ou sous atmosphère d'argon. De plus, l'utilisation de creusets en quartz est prohibée compte tenu de la réaction favorisée $2Mg + SiO_2 \Rightarrow 2MgO + Si$ à partir de 400 °C. Il est donc utilisé préférentiellement des creusets en BN, en W, en C recouverts d'un dépôt de BN... Par ailleurs, la présence du plateau péritectique dans le diagramme de phase

pseudo-binaire nécessite de réaliser des traitements de mise en solution solide à haute température pour obtenir la phase pure désirée.

- Les phases Mg_2Si et Mg_2Sn peuvent aussi être obtenues par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire [83] [84] [85] [86] [87]. L'intérêt est ici de limiter la montée en température du système afin d'éviter l'oxydation des composés. De plus, ce procédé hautement énergétique offre la possibilité d'obtenir des phases métastables. Ce point peut être particulièrement intéressant pour la thermoélectricité où la nanostructuration par des recuits de diffusion pourrait mener à une optimisation des propriétés thermoélectriques. Du fait de ce caractère hautement énergétique obtenu en générant des impacts violents des billes contre le matériau, il arrive que ces billes viennent contaminer le matériau. Ainsi, dans le cas d'utilisation de jarres en acier, cela va mener à la création du disiliciure de fer $FeSi_2$ qui est une impureté non désirable dans nos matériaux [83]. Par conséquent, l'utilisation de jarres en Zircône sera privilégiée. Par ailleurs, la différence de dureté des différents composés Mg, Si et Sn entraîne un phénomène de colmatage des matériaux les plus mous sur les parois des jarres. La bonne stœchiométrie est donc difficile à obtenir et des lacunes de Mg sont souvent observées. Pour pallier ce problème, il peut être envisagé d'ajouter un solvant évitant le colmatage sur les parois ou l'introduction en plusieurs étapes des éléments les plus mous [85]. La première solution mène à une pollution du matériau par des composés organiques et la deuxième solution complexifie énormément la synthèse. L'intérêt final de ce procédé est d'obtenir des nanopoudres qui pourront, dans le cas où elles restent nanométriques après la densification, venir diffuser les phonons et donc potentiellement améliorer les propriétés thermoélectriques. Cependant, du fait de leurs tailles nanométriques, ces poudres sont très sensibles à l'oxydation, nécessitant des précautions concernant l'atmosphère dans lesquelles les poudres sont stockées. A notre connaissance, aucune étude ne fait mention de la mécanosynthèse d'une solution solide sans impuretés, seule la fabrication des composés binaires a été réalisée [85] [86] [87].

- La synthèse par réaction de diffusion à l'état solide est une autre voie qui a permis de s'affranchir des hautes températures de fusion, donc de la sublimation du magnésium et des problèmes liés à des écarts à la stœchiométrie. Pour synthétiser les matériaux, les éléments purs présents sous forme de poudre sont mélangés puis recuits à des températures en-dessous de la courbe de solidus. La diffusion est ainsi activée et permet la synthèse des matériaux [56] [64] [68] [73] [74] [79] [80] [88] [89]. L'intérêt de cette technique est qu'elle permet de synthétiser dans des temps relativement courts la phase désirée. En effet, plus les poudres sont fines et moins les

temps d'homogénéisation ont besoin d'être longs (distances de diffusion plus faibles). L'utilisation de poudres micrométriques rend cependant obligatoire leurs manipulations en boîte à gants pour éviter l'oxydation du magnésium. De plus, les recuits doivent être réalisés en creusets scellés et dans des atmosphères inertes. Afin d'améliorer l'homogénéisation, cette étape est souvent répétée deux fois avec entre les deux étapes une étape de broyage. Les poudres sont ensuite densifiées à haute température et sous contrainte afin d'obtenir des densités relatives proches de 100 %.

- Une autre alternative intéressante pour la synthèse fut celle utilisée par Gao *et al.* [56] où ils ont effectué la solution solide dans des creusets scellés par du B_2O_3 qui à moyenne température devient un fondant et donc scelle le creuset. Cela permet d'effectuer la solution solide sous air en limitant l'apport d'oxygène et en évitant le départ de Mg.

1.3.5. La nanostructuration : nanograins et nanoprecipités

1.3.5.1. Les nanograins

En utilisant les équations de transport de Boltzmann, Satyala et Vashae [90] ont calculé théoriquement l'effet des nanograins sur les propriétés électroniques et thermiques du composé Mg_2Si . Dans cette étude, ils prennent en compte les cinq structures de bandes les plus contributives à la conduction pour calculer les propriétés électroniques. Ils font l'hypothèse que les électrons sont diffusés de façon incohérente par le joint de grain. Pour ce calcul, ils attribuent ainsi au joint de grain un potentiel énergétique local qui est bien plus élevé que celui du réseau cristallin du matériau, agissant ainsi comme une barrière de potentiel. De plus, ils établissent pour les phonons une expression entre leurs temps de vie et la taille des grains lors de ce processus de diffusion. Dans cette étude, la taille des grains est fixée à 20 nm.

Les résultats issus de ces calculs montrent une réduction de 40 % de la conductivité thermique de réseau du fait du processus de diffusion des phonons. Cependant, les porteurs de charges sont également diffusés de façon importante, abaissant conséquemment la mobilité de ces derniers pour donner une réduction de 50 % de la conductivité électrique. Par ce modèle, ils montrent qu'il n'existe aucun intérêt à nanostructurer le matériau Mg_2Si non-dopé avec des nanograins car le facteur de mérite résultant n'est pas amélioré.

Cependant, il n'existe à ce jour aucune étude expérimentale prouvant ces calculs. De plus, ils ont fixé un potentiel énergétique du joint de grain à 100 meV. Dans la réalité, cette valeur va dépendre largement de la "propreté" du joint de grain.

Une étude récente réalisée sur Mg_2Si [91] a montré qu'il était possible d'obtenir par le procédé de mécanosynthèse puis par SPS (Spark Plasma Sintering) une microstructure constituée de grains nanométriques d'environ 20 à 70 nm (Fig. I.25). L'avantage manifeste du SPS par rapport à d'autres techniques conventionnelles de frittage est qu'il permet d'obtenir très rapidement des hautes températures pour densifier le matériau en un temps réduit. Dans ce cas, le temps de diffusion des espèces chimiques est écourté, évitant ainsi la coalescence des grains. En ayant réalisé un dopage au Pb, ils ont réussi à atteindre une bonne augmentation du nombre de porteurs de charges pour avoir finalement un ZT de 0,6 à 500 °C. Ils comparent l'effet du dopage sur les propriétés thermoélectriques mais ne montrent pas l'effet de ces nanograins sur la conductivité thermique de réseau. Cette étude montre bien qu'un dopage optimal des propriétés d'un matériau nanocristallisé de type -n peut tout de même mener à des bonnes propriétés thermoélectriques. Cette voie mérite donc d'être vérifiée.

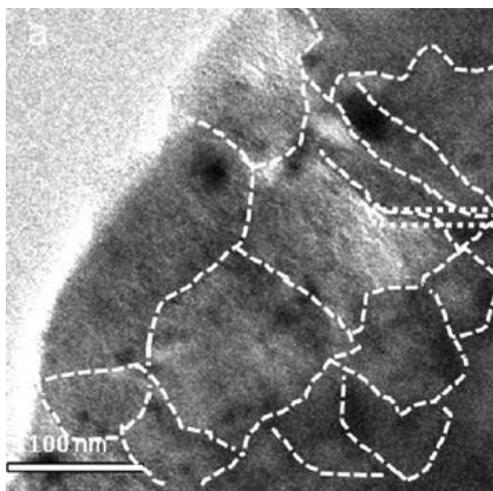


Figure I.25 : Micrographie MET en haute résolution montrant une distribution aléatoire de nanograins densifiés par SPS à 720 °C pendant 10 minutes. Figure issue de la publication [91].

I.3.5.2. Les nanoprécipités

En utilisant les équations de Boltzmann, Wang et Mingo [60] ont déterminé par le calcul qu'il était également possible de réduire drastiquement la conductivité thermique de réseau du composé $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ en le nanostructurant. Cette nanostructure serait composée de nanoparticules de Mg_2Si , Mg_2Ge ou Mg_2Sn avec une fraction volumique de 3,4 %. Comme il est

montré sur la figure I.26, l'insertion, ou la précipitation, de nanoparticules / nanoprécipités de 6 nm de diamètre mène à une réduction de la conductivité thermique d'un facteur 2. Cette baisse de 50 % laisse suggérer la possibilité d'atteindre un ZT de 1,9 à 800 K en nanostructurant le matériau de Zaitsev *et al.* [23] dans le cas où les propriétés électroniques ne sont pas modifiées.

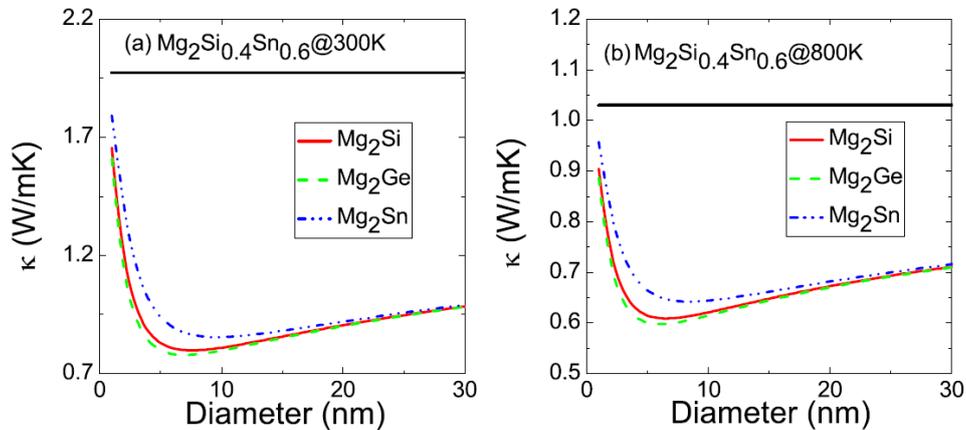


Figure I.26. : Conductivité thermique de réseau du matériau $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ (ligne noire pleine) à 300 K (a) et à 800 K (b). Il est représenté en rouge, en vert et en bleu la conductivité thermique du matériau en fonction de la taille des nanoparticules respectivement de Mg_2Si , de Mg_2Ge et de Mg_2Sn qui y sont introduites. La fraction volumique de ces nanoparticules a été fixée à 3,4 % volumique. Figure issue de la publication [60].

Expérimentalement, la première étude montrant la présence de nanoparticules a été menée en 2008 par Zhang *et al.* [1]. Après avoir effectué la fusion des composés, ils ont utilisé le broyeur planétaire afin d'homogénéiser leur matériau de composition $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3925}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0075}$ puis ils l'ont densifié par pressage uniaxial à chaud. Ne pouvant expliquer la très faible conductivité thermique de réseau du composé ($1,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) par un simple effet de solution solide, ils ont observé le matériau par Microscopie en Transmission à Haute Résolution (HRMET). Ils ont montré la présence de nanoprécipités (Fig. I.27.a) et I.27.b)) riches en Mg_2Si d'après l'analyse du diffractogramme de rayons X (Fig. I.27.c)) [92].

L'hypothèse émise pour expliquer la présence de ces nanoprécipités est que le matériau a été synthétisé au sein de la lacune de miscibilité décrite par Nikitin *et al.* (*cf.* chapitre II) et que cette phase s'est décomposée en deux phases pendant la densification. Ils expliquent la formation de cette phase métastable *via* ce procédé de broyage énergétique. Ces nanoprécipités de tailles avoisinant les 10 nm sont intéressants car ils permettent de réduire la conductivité thermique de réseau, comme ce qui avait été prédit par Wang et Mingo. Ces précipités ont de plus l'avantage de ne pas être incohérents car ils ont la même structure cristallographique que la matrice et ne perturbent pas dans ce cas-là les porteurs de charges. Cependant, la fraction volumique de ces précipités n'a pas été caractérisée et donc les auteurs n'ont pas pu réellement quantifier

l'influence des paramètres microstructuraux sur la réduction de la conductivité thermique de réseau. De plus, en broyant ces matériaux par broyage planétaire, ils ont très probablement généré des nanograins qui peuvent avoir une influence sur la conductivité thermique de réseau mais ils n'en font pas référence dans leur étude.

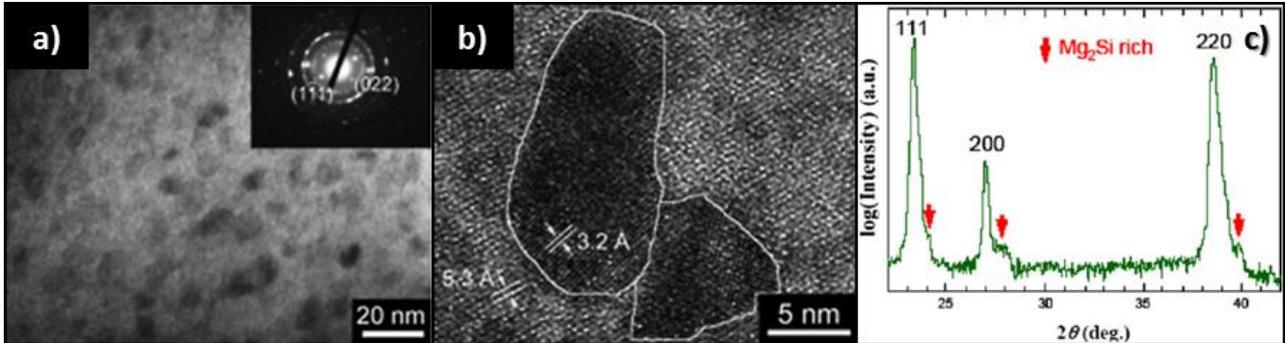


Figure 1.27 : Micrographies HRTEM du composé $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3925}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0075}$ à faible a) et fort b) grossissements montrant la présence de nanoprecipités. Diffractogramme de rayons X de ce même matériau montrant une phase majoritaire et une phase minoritaire riche en Mg_2Si . Figures issues des publications [1] et [92].

En 2012, Liu *et al.* [2] ont réalisé la synthèse du composé $\text{Mg}_{2.16}(\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ en effectuant la réaction de diffusion à l'état solide puis en densifiant ces poudres par le procédé SPS. Ils ont également observé la présence de nanoprecipités de tailles d'environ 10 nm (Fig. 1.28.b)) au sein de la matrice (Fig. 1.28.a)). Contrairement à l'étude précédente, ils ont déterminé la composition chimique de ces nanoprecipités par la méthode EDX-STEM. Ils montrent que cette composition est en fait riche en Sn : $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ (Fig. 1.28.c)), ce qui contredit les résultats précédents obtenus par Zhang *et al.* [1].

Par ailleurs, ils ont observé des précipités de compositions $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.62}\text{Sn}_{0.38}$ mais cette fois-ci à l'échelle micrométrique (Fig. 1.28.d-g)). Ces auteurs émettent également l'hypothèse que ces précipités sont le résultat de la décomposition d'une phase métastable pour former cette nanostructure. Cependant, il n'est pas possible d'expliquer à partir du diagramme de phase la présence de trois phases en équilibre. Le procédé de synthèse a donc très certainement une influence sur la microstructure observée et notamment sur celle observée à l'échelle micrométrique. Quoi qu'il en soit, la nanostructuration est réellement intéressante puisqu'elle a permis d'obtenir une conductivité thermique de seulement $1,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 700 K. Le facteur de mérite est en conséquent élevé et donne un ZT de 1,2 à la même température.

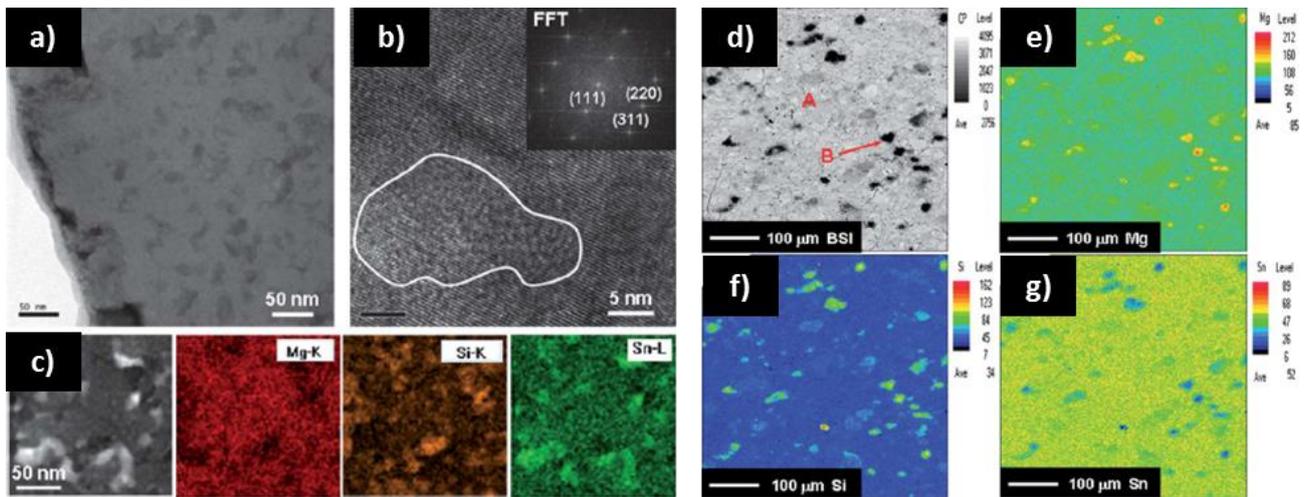


Figure I.28. : Micrographies HRMET du matériau $Mg_{2.16}(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{0.985}Sb_{0.015}$ après les étapes de mise en solution solide et de densification SPS à faible a) et fort b) grandissement. Est représentée en c) la zone prise pour l'étude EDX ainsi que les cartographies EDX des éléments chimiques Mg, Si et Sn montrant la présence de précipités riches en Sn. Micrographie MEB à l'échelle micrométrique du matériau d) présentant des précipités se trouvant être riches en Si d'après les cartographies EDX des éléments chimiques Mg e), Si f) et Sn g). Figures issues de la publication [2].

A ce jour, la seule étude utilisant et contrôlant les procédés de métallurgie pour réaliser la nano-précipitation est celle réalisée par Ikeda *et al.* [93] dans le système Mg-Si. Elle consiste en la précipitation de Si dans Mg_2Si *via* la décomposition de la phase métastable $Mg_{63.3}Si_{36.7}$. Ils obtiennent la phase métastable $Mg_{63.3}Si_{36.7}$ (excès de Si) par deux procédés qui sont l'hyper trempe par « melt-spinning » et la mécanosynthèse. En effectuant ensuite la densification des poudres par pressage à chaud à haute température, ils obtiennent la précipitation de particules de Si dans la matrice Mg_2Si (Fig. I.29.a)). Ils ont comparé ces résultats au matériau massif sans nanoparticules de Si et ont vu une nette diminution de la conductivité thermique de réseau (Fig. I.29.b)). De plus, ils ont investigué la stabilité thermique de cette nanostructure en réalisant des longs recuits de 450 °C pendant 7 jours et ils n'ont pas observé d'évolution de cette microstructure. Cette étude montre le réel bénéfice de la nanostructuration de ces siliciures de magnésium et de leurs utilisation en génération de puissance puisque cette nanostructure est stable.

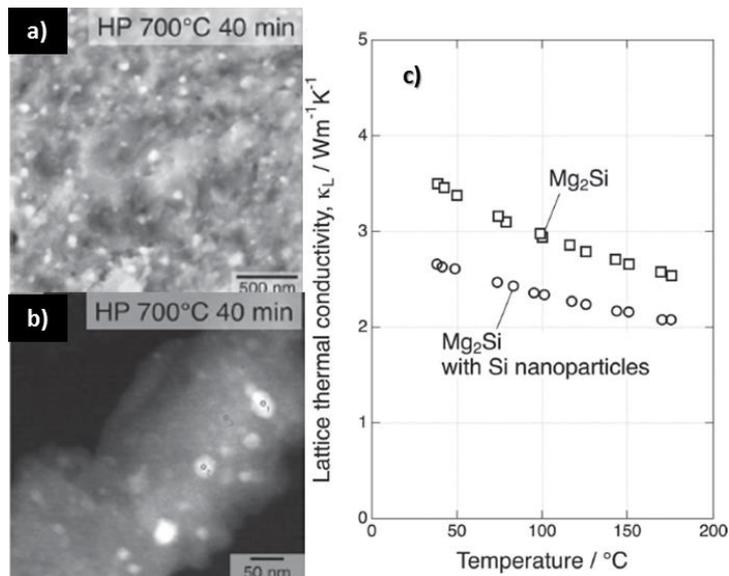


Figure 1.29 : Micrographie MET du composé $Mg_{63.3}Si_{36.7}$ préparé par mécanosynthèse pendant 120 h suivi d'une densification à chaud. Les particules brillantes a) sont les nanoprecipités présents après le pressage à chaud. L'observation de ces nanoprecipités est améliorée par un contraste en Z b) via le mode HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark Field – Scanning Transmission Electron Microscopy). En c) est observée la réduction de la conductivité thermique de réseau pour le matériau nanostructuré par rapport au composé ligne Mg_2Si . Figures issues de la publication [93].

1.4. Conclusion

Ce premier chapitre introductif nous a permis de présenter les motivations justifiant ces travaux de thèse. Il a notamment été discuté l'intérêt de la technologie thermoélectrique dans l'automobile. Cette thèse s'inscrit dans un projet ambitieux visant à produire et à commercialiser des systèmes de récupération des sources de chaleur perdues dans les transports afin de réduire leurs consommations d'énergie fossile et leurs émissions de CO_2 . Il a été montré que l'optimisation de l'efficacité de conversion de tels systèmes dépend principalement de l'optimisation des propriétés thermoélectriques. Cet ensemble de propriétés est caractérisé par un indice de performance ZT appelé le facteur de mérite qu'il faut chercher à augmenter.

Un état de l'art a été réalisé sur l'ensemble des matériaux thermoélectriques massifs et a permis de sélectionner la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$ dopée à l'antimoine pour la branche n du générateur thermoélectrique.

Malgré l'intérêt qu'est susceptible de présenter la nanostructuration de cette phase, les études sont peu nombreuses et font soulever plusieurs questions :

- (1) Quelles sont les limites de solubilités de la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$? De nombreux désaccords subsistent dans la littérature concernant la connaissance du diagramme de

phase pseudo-binaire $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$. Nous appliquerons une approche combinatoire basée sur l'analyse de couples de diffusion dans le but de déterminer l'étendue de la lacune de miscibilité.

- (2) Quelle est l'influence du procédé sur la microstructure et les propriétés thermoélectriques de la solution solide $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ nanostructurée ? Au vue de la littérature, nous avons choisi de travailler sur la densification par frittage flash de poudres nanométriques issues de la mécanosynthèse.
- (3) Quelle est l'effet réel de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques ? Par une double approche expérimentale et de modélisation, nous évaluerons quantitativement l'influence des différents paramètres microstructuraux sur les propriétés.
- (4) Quelle est la stabilité thermique des nanostructures obtenues dans cette famille de matériaux ? Nous évaluerons l'effet de traitements thermiques isothermes sur la microstructure et les propriétés thermoélectriques des alliages $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ nanostructurés.

Chapitre II

Evaluation expérimentale du diagramme de phase pseudo-binaire

Mg₂Si-Mg₂Sn

Ce chapitre traite de l'évaluation expérimentale de la section quasi-binaire Mg₂Si-Mg₂Sn du diagramme de phase ternaire Mg-Si-Sn. Il est en effet nécessaire de ré-investiguer ce système car de nombreux désaccords subsistent dans la littérature (Fig. II.1 et II.2), notamment à propos de la largeur de la lacune de miscibilité de la solution solide Mg₂(Si,Sn). Ce dernier point est pourtant essentiel pour contrôler et interpréter la microstructure des alliages Mg₂(Si,Sn) dont dépendent les propriétés thermoélectriques comme nous le montrerons aux chapitres suivants.

Pour le système ternaire Mg-Si-Sn, les seules données expérimentales disponibles concernent les domaines de phases dans la section quasi-binaire Mg₂Si-Mg₂Sn. Aucun composé ternaire n'a été reporté. La figure II.1 montre deux versions possibles du diagramme de phase Mg₂Sn-Mg₂Si d'après les résultats expérimentaux de Nikitin *et al.* [94] et Muntyanu *et al.* [95], respectivement. La différence majeure entre ces deux propositions concerne la largeur de la lacune de miscibilité de la solution solide Mg₂(Si,Sn) : entre Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} et Mg₂Si_{0.6}Sn_{0.4} pour Nikitin *et al.*, et entre Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} et Mg₂Si_{0.9}Sn_{0.1} pour Muntyanu *et al.*

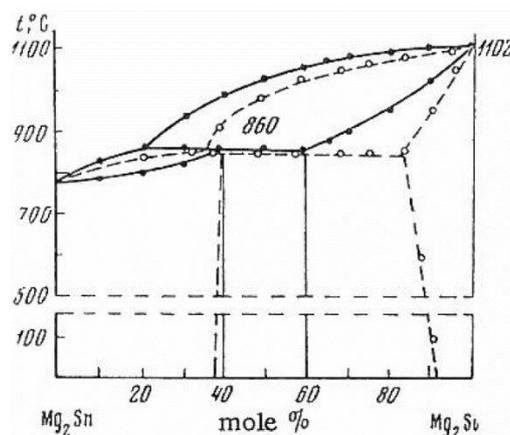


Figure II.1 : Diagramme de phase pseudo-binaire Mg₂Sn-Mg₂Si extrait des travaux de Nikitin *et al.* [94]. Les ronds noirs correspondent aux points expérimentaux obtenus par cet auteur et les traits pleins correspondent aux interpolations entre ces points. Les cercles en noir correspondent aux points expérimentaux obtenus par Muntyanu *et al.* [95] et les lignes en tirets correspondent aux interpolations.

Deux évaluations thermodynamiques sont disponibles dans la littérature. La première [96], basée sur un modèle quasi-chimique, permet de reproduire les résultats expérimentaux de Muntyanu *et al.* La seconde [97], basée sur la méthode CALPHAD classique, repose sur de nouvelles investigations expérimentales réalisées par Kozlov *et al.* [97]. Le diagramme de phase calculé à l'aide de cette seconde description thermodynamique (Fig. II.2) place les limites de la lacune de miscibilité entre $Mg_2Si_{0.12}Sn_{0.88}$ et $Mg_2Si_{0.75}Sn_{0.25}$, ce qui constitue une version supplémentaire et différente des deux précédentes propositions expérimentales.

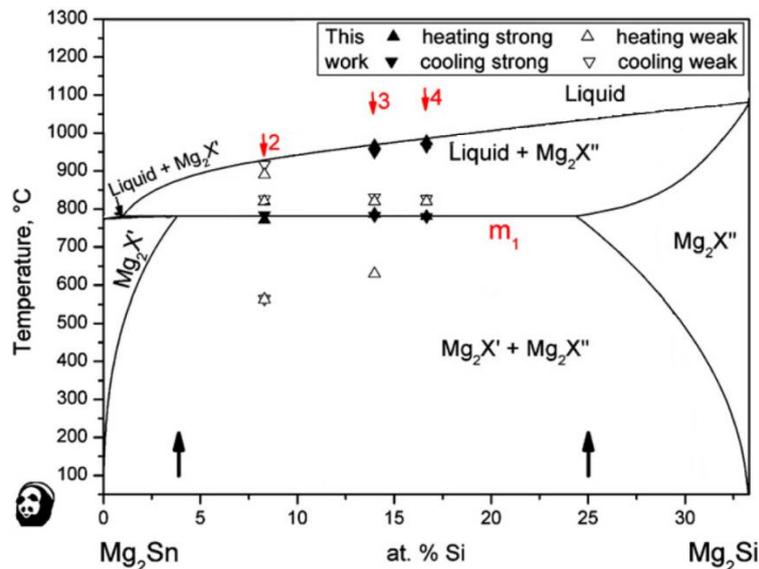


Figure II.2 : Diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Sn - Mg_2Si extrait des travaux de Kozlov *et al.* [97]. Les phases Mg_2X' et Mg_2X'' représentent respectivement les phases $Mg_2Sn(Si)$ et $Mg_2Si(Sn)$. Les triangles noir et blanc correspondent aux différents évènements thermiques mesurés pendant leur Analyse Thermique Différentielle (ATD). Les flèches rouges correspondent aux compositions chimiques expérimentales étudiées. Les traits noirs correspondent à l'évaluation thermodynamique réalisée par ces auteurs.

C'est donc pour lever ces incertitudes que nous avons ré-investigué ce système. Après avoir introduit la description thermodynamique du système ternaire Mg-Si-Sn établit par Kozlov *et al.*, nous présenterons dans une seconde partie la procédure expérimentale que nous avons appliquée.

Les résultats seront présentés et discutés dans trois sections distinctes :

- Dans la section 3, les microstructures de solidification ainsi que les microstructures d'équilibre des alliages ternaires $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ (notre composé de référence) et $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ seront comparées aux données de la littérature et au diagramme de phase calculé en utilisant la description CALPHAD présentée à la section 1. Ces deux compositions ont été

choisies car elles se situent de part et d'autre du solvus $\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Si})$ établies par Nikitin *et al.* et Muntyanu *et al.*, tandis que d'après la description thermodynamique de Kozlov *et al.*, elles se situent toutes les deux dans la lacune de miscibilité (domaine bi-phasé $\text{Mg}_2\text{Si}(\text{Sn}) + \text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Si})$ présenté à la figure II.2). Nous mettrons en évidence les désaccords et les similitudes entre nos résultats expérimentaux et les descriptions proposées dans la littérature.

- La section 4 est consacrée à la détermination des courbes de solidus et de liquidus par analyse thermique différentielle (ATD).
- Dans la section 5, nous appliquerons une approche combinatoire basée sur l'analyse de couples de diffusion pour la détermination des limites de solubilité de la solution solide $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$.

Enfin, nous présenterons en conclusion notre proposition pour la section quasi-binaire $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ du diagramme de phase ternaire.

II.1. Description thermodynamique du système Mg-Si-Sn

Le diagramme de phase du système ternaire Mg-Si-Sn (Fig. II.3) comprend une phase liquide, trois solutions solides terminales (Mg), (Si) et (Sn), et deux composés binaires lignes Mg_2Si et Mg_2Sn présentant des extensions ternaires.

Une description thermodynamique récente du système Mg-Si-Sn est disponible dans la littérature. Elle a été réalisée par Kozlov *et al.* [97] via la méthode CALPHAD avec le module d'optimisation PARROT de ThermoCalc et sur la base de résultats expérimentaux comportant des analyses thermiques et microstructurales. Elle reprend les paramètres optimisés dans des travaux antérieurs [98] [99] [100] pour les systèmes binaires limitrophes.

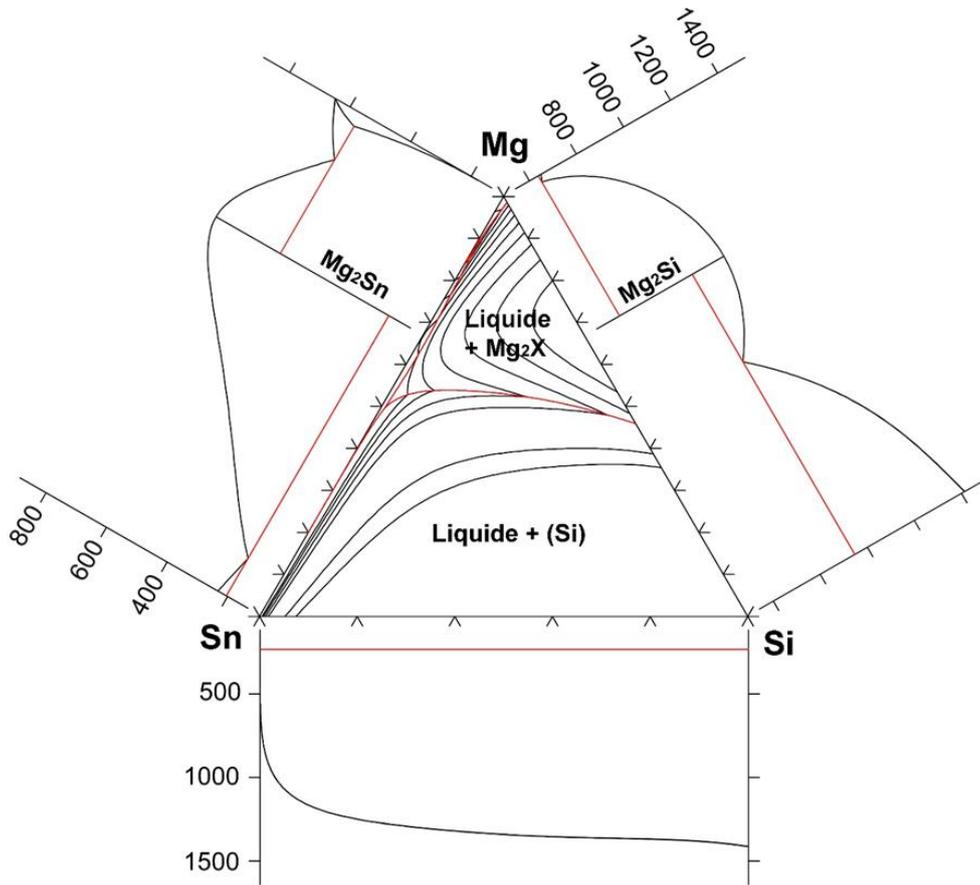


Figure II.3 : Projection des nappes de liquidus dans le système ternaire Mg-Si-Sn et diagrammes binaires limitrophes calculés avec ThermoCalc d'après la description thermodynamique de Kozlov *et al.* [97]. Les températures sont indiquées en °C.

Dans la description de Kozlov *et al.* [97], les phases solutions (liquide et solutions solides) sont traitées comme des solutions de substitution par le modèle des solutions désordonnées (sauf pour le liquide binaire (Mg,Sn) dans lequel l'existence d'un ordre à courte distance est traité *via* le modèle associé). L'énergie de Gibbs molaire de mélange est exprimée en utilisant le formalisme de Muggianu dans lequel la dépendance en composition est basée sur l'équation de Redlich-Kister. L'énergie de Gibbs molaire d'une phase solution ϕ est donnée par la somme de trois contributions :

$$G_m^\phi = {}^{ref}G_m^\phi + RT \left(\sum x_i \ln x_i \right) + {}^{ex}G_m^\phi \quad (II.1)$$

où ${}^{ref}G_m^\phi$ représente l'énergie de référence de la phase ϕ , $-R(\sum x_i \ln x_i)$, l'entropie idéale de mélange, et ${}^{ex}G_m^\phi$, l'énergie d'excès de mélange :

$${}^{ref}G_m^\phi = \sum x_i {}^0G_i^\phi \quad (II.2)$$

et

$${}^{ex}G_m^\phi = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_{v=0}^n ({}^vL_{i,j}^\phi (x_i - x_j)^v) \quad (II.3)$$

avec x_i la fraction molaire du constituant i , ${}^0G_i^\phi$ l'énergie de Gibbs molaire du constituant i pur dans la phase ϕ dans son état standard et ${}^vL_{i,j}^\phi = a + bT$ représente le paramètre d'interaction binaire à l'ordre v .

Les phases Mg_2Si et Mg_2Sn cristallisant dans la même structure (structure type CaF_2), elles sont considérées comme une seule et unique phase avec le modèle de sous-réseau suivant : $Mg_2(Si,Sn)$, dans lequel les atomes de Si et Sn se mélangent dans le même sous-réseau.

II.2. Procédure expérimentale

II.2.1. Préparation des échantillons

La synthèse des composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 1$) a été réalisée à partir d'éléments massifs de Mg (99.9 %), Si (99.9999 %) et Sn (99.999 %). Les éléments ont ensuite été introduits dans des tubes de tantale scellés par soudage TIG (« Tungsten Inert Gas ») sous une atmosphère d'argon (≈ 1 bar). Il a été choisi de travailler dans des tubes scellés et avec une atmosphère protectrice afin d'éviter l'oxydation du composé et tout départ de Mg lors de la fusion (le Mg est très volatil à haute température). Les tubes scellés ont ensuite été placés dans un four à induction et les éléments ont été fondus à une température supérieure à 1200 °C pendant 3 minutes. Les creusets en Ta étant posés sur un creuset de cuivre refroidi par eau, la descente en température se fait relativement vite.

Afin d'analyser la structure de solidification, les lingots obtenus ont été tout d'abord extraits du creuset en Ta puis enrobés dans une résine phénolique conductrice (marque PRESI®) pour être polis miroir (polisseuse Struers® TegraPol-31) à l'aide de lubrifiants à base d'éthanol pour éviter leur oxydation. La caractérisation des microstructures est effectuée avec un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL® JSM 6360A en mode électrons rétrodiffusés. Ce mode offre

un contraste chimique important lié à la différence de numéro atomique des atomes constituant le matériau.

La composition chimique des échantillons est déterminée par microsonde de Castaing CAMECA® SX 100 en spectrométrie par dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy) avec une précision de l'ordre de 1 à 2%.

Ces caractérisations ont été complétées par des analyses de diffraction des rayons X (DRX) sur poudres (échantillons broyés) avec l'appareil PANalytical X'Pert®. Les diffractogrammes obtenus ont été comparés à ceux de la littérature [94] dont les numéros des fichiers références ICSD sont #104864, #642850 et #44934 pour Mg_2Si , Mg_2Sn et $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, respectivement. Ces composés cristallisent dans une maille cubique à face centrée de structure type CaF_2 et de groupe d'espace $Fm-3m$.

Les recuits d'homogénéisation ont été réalisés de la façon suivante : après la fusion du composé en tube de Ta, ces derniers ont été scellés dans des tubes de quartz sous vide primaire. Cette précaution permet d'éviter l'oxydation du Ta à haute température. Pour les compositions dont les points de fusions sont les plus faibles, les échantillons ont été recuits à 700 °C et les phases riches en Si $Mg_2Si(Sn)$ ont été recuites à 800 °C.

II.2.2. Détermination du liquidus

L'Analyse thermo-différentielle (ATD) a été réalisée en collaboration avec l'institut Néel de Grenoble sur 11 compositions différentes ($Mg_2Si_xSn_{1-x}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\Delta x = 0.1$). Le protocole de synthèse comprenant la fusion et les recuits d'homogénéisations sont similaires à ce qui a été présenté au § II.2.1. Pour chaque composition, deux cycles de température allant de l'ambiante à 1200 °C ont été réalisés avec des vitesses de montée et de descente en température de 5 °C.min⁻¹.

II.2.3. Détermination des solvus : approche combinatoire basée sur les couples de diffusion

La procédure expérimentale appliquée pour la préparation des couples de diffusion est décrite à la figure II.4. Elle comprend plusieurs étapes :

- La synthèse des composés binaires, Mg_2Si et Mg_2Sn , en suivant le protocole présenté précédemment.
- L'obtention de pastilles 100 % denses de Mg_2Si et Mg_2Sn . A cette fin, les lingots obtenus ont été broyés dans un mortier en agate pour donner des poudres de tailles comprises entre 40 et 100 μm . Ces poudres ont ensuite été densifiées par la méthode du « Spark Plasma Sintering » (SPS) avec l'appareillage Dr Sinter lab[®] 515S (une description de l'appareillage est donnée au chapitre III) dans les conditions suivantes : montée en température à 200 $^{\circ}C.min^{-1}$, plateau à 850 $^{\circ}C$ pendant 1 minute, une pression de 100 MPa appliqué et un vide primaire pour Mg_2Si & 100 $^{\circ}C.min^{-1}$, 500 $^{\circ}C$, 1', 100 MPa, sous vide pour Mg_2Sn .
- Le soudage des pastilles par diffusion. Après une rectification pour obtenir des faces parfaitement parallèles et un polissage miroir, les deux faces ainsi préparées des pastilles de Mg_2Si et Mg_2Sn ont été placées en contact intime et soudées par diffusion dans le SPS en appliquant une pression de 50 MPa et une température de 500 $^{\circ}C$ pendant une heure.
- Le traitement thermique de diffusion. A la sortie du SPS, les traces de graphite et la couche contaminée ont été supprimées en effectuant un polissage mécanique. Les matériaux ont ensuite été scellés sous atmosphère d'Ar dans des tubes de Ta, eux-mêmes placés sous vide dans des ampoules de quartz. Les couples de diffusion ont alors subi des traitements thermiques isothermes à différentes températures afin de développer la zone d'interdiffusion entre Mg_2Si et Mg_2Sn . Les microstructures et les profils de concentration ont été caractérisés en MEB avec l'appareil JEOL[®] 6700 équipé d'un canon à émission de champ (FEG en anglais : « Field Electron Gun ») et par la microsonde de Castaing.

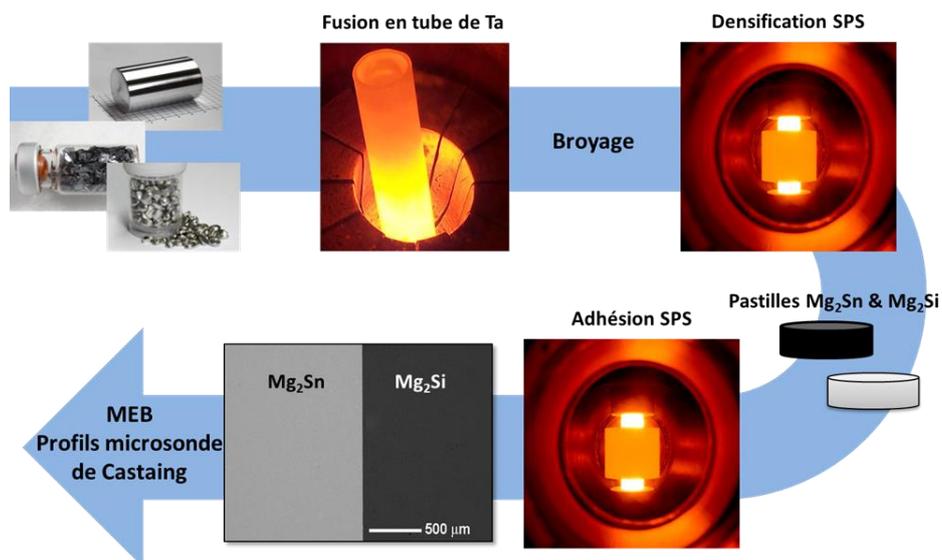


Figure II.4 : Résumé du protocole expérimental appliqué pour la réalisation des couples de diffusion Mg_2Sn/Mg_2Si .

II.3. Caractérisation des microstructures de solidification et d'équilibre des alliages $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ et $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$

Nous présentons dans cette section les caractérisations chimiques et microstructurales des alliages de composition $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ et $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ préparés par fusion à induction. L'observation des microstructures de solidification peut en effet donner des informations sur les transformations invariantes traversées au cours de la solidification. Dans le cas présent il s'agit d'une transformation péritectique. La caractérisation des alliages équilibrés est également présentée. Elle a pour but de déterminer l'état d'équilibre à haute température pour ces deux compositions. Sur un plan plus pratique, les expériences réalisées nous ont permis de valider le procédé de synthèse en tube de Ta.

II.3.1. Pureté des binaires limitrophes Mg_2Si et Mg_2Sn

La figure II.5 montre les micrographies électroniques et les diffractogrammes de rayons X des échantillons de composition Mg-33%at.Si et Mg-33%at.Sn, préparés par fusion en tube de Ta, dans le but d'obtenir les phases Mg_2Si et Mg_2Sn .

Pour l'alliage Mg-33%at.Si, on peut noter principalement deux observations :

- sur les micrographies (Fig. II.5.a) et c)), la présence d'une zone intergranulaire biphasée possédant une microstructure typique d'un eutectique. Le contraste observé suggère que cette zone intergranulaire est plus riche en silicium que le reste de la matrice.
- la présence des pics du Si sur le diffractogramme (Fig. II.5.e)), en plus de ceux provenant de la phase majoritaire Mg_2Si . On remarque également l'absence d'oxyde.

En se référant au diagramme binaire Mg-Si (Fig. II.3), ces résultats montrent une légère perte de magnésium par rapport à la composition initiale entraînant la formation du constituant eutectique $Mg_2Si + Si$ à la fin de la solidification de la phase Mg_2Si . En conclusion, la phase Mg_2Si n'est pas parfaitement pure mais contient des traces de Si libre en quantité acceptable.

Pour l'alliage Mg-33%at.Sn, les images obtenues en microscopie électronique à balayage montre une microstructure biphasée constituée majoritairement de grains dont la taille est supérieure à 200 μm , et de quelques impuretés dont le contraste chimique suggère qu'elles correspondent à de l'étain (Fig. II.5.b) et d)). Ces observations sont en accord avec le diffractogramme de rayons X (Fig. II.5.e)) où deux petits pics correspondant à de l'étain pur apparaissent en plus des pics très intenses du composé binaire Mg_2Sn . Les taches noires visibles sur les micrographies sont des porosités.

Nous pouvons conclure que la fusion en tube de Ta permet de limiter la perte de magnésium lors de la fusion et conduit à l'obtention des phases Mg_2Si et Mg_2Sn avec une pureté très satisfaisante et sans oxydation.

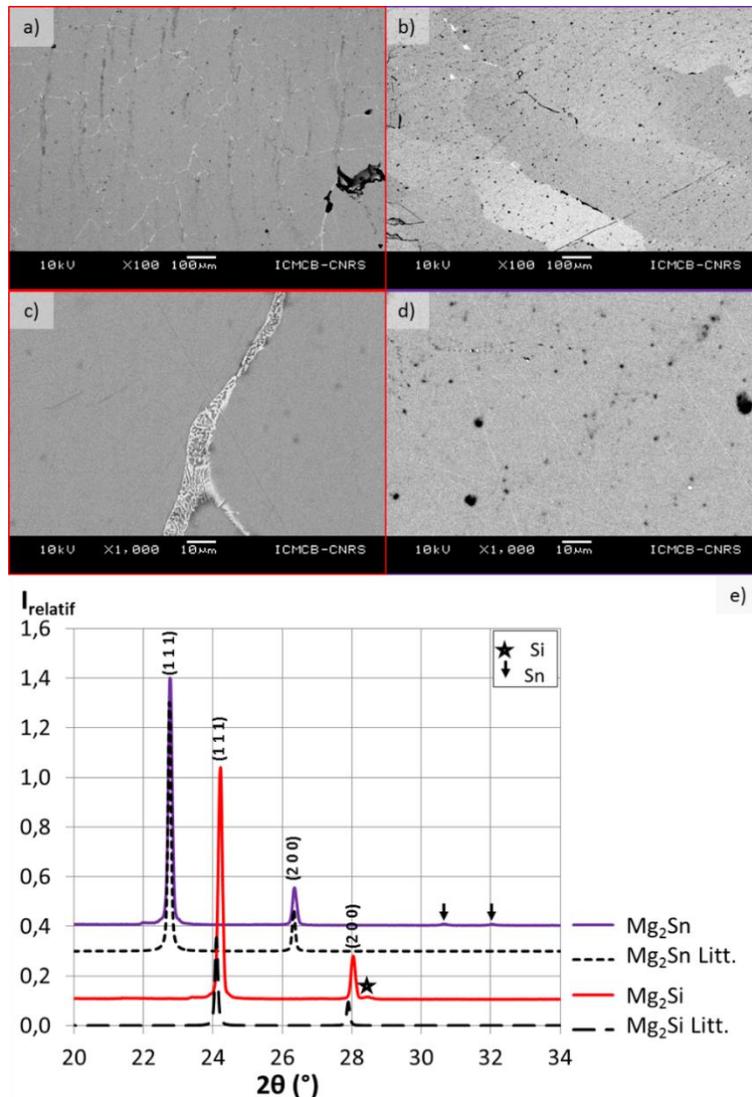


Figure II.5 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés à faible (a) et b)) et plus fort (c) et d)) grandissement des composés binaires Mg_2Si (a) et c)) et Mg_2Sn (b) et d)). En e) est représenté les diffractogrammes de rayons X associés (trait plein, rouge pour Mg_2Si et violet pour Mg_2Sn) ainsi que les diffractogrammes issus de la littérature [94] (traits noirs, petits tirets pour Mg_2Sn et grands tirets pour Mg_2Si).

II.3.2. Microstructure de solidification des alliages ternaires

La figure II.6 présente les microstructures de solidification des échantillons $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ et $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$. Elles sont constituées de dendrites sombres distribuées dans une phase matrice claire. Le contraste observé suggère des dendrites riches en Mg_2Si et une phase matrice riche en Mg_2Sn .

Le détail de l'interface dendrite/matrice révèle la présence d'une collerette grise entourant chaque dendrite. Ceci est caractéristique d'une transformation péritectique au cours de laquelle les dendrites de Mg_2Si sont partiellement consommées par la phase liquide au profit de Mg_2Sn .

L'analyse chimique par microsonde de Castaing indique que la composition des dendrites est $Mg_2Si_{0.9}Sn_{0.1}$, celle de la phase matrice $Mg_2Si_{0.35}Sn_{0.75}$ et celle des collerettes $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. Ces mesures sont corroborées par les diffractogrammes de RX (Fig. II.6.e)) qui présentent un élargissement important des pics de la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$ résultant de la présence de ces gradients de composition. Tous ces points de mesure sont reportés dans le Tableau II.1 pour comparaison avec la littérature. Ils confirment la présence de la transformation péritectique liquide + $Mg_2Si(Sn) \leftrightarrow Mg_2Sn(Si)$. On notera un accord partiel de nos résultats avec les investigations expérimentales de Nikitin *et al.* et Muntyanu *et al.*, et un désaccord important avec les compositions calculées à partir de l'évaluation Calphad de Kozlov *et al.*

Tableau II.1 : Compositions chimiques correspondant aux limites du plateau péritectique et au sommet de la lacune de miscibilité selon la littérature et les résultats de nos travaux. Quand il y a désaccord avec les résultats de la littérature les compositions apparaissent en rouge, dans le cas d'un accord elles sont représentées en vert.

	Liquide	$Mg_2Si(Sn)$	$Mg_2Sn(Si)$
Kozlov et al.	$Mg_2Si_{0.03}Sn_{0.97}$	$Mg_2Si_{0.06}Sn_{0.94}$	$Mg_2Si_{0.74}Sn_{0.26}$
Nikitin et al.	$Mg_2Si_{0.21}Sn_{0.79}$	$Mg_2Si_{0.38}Sn_{0.62}$	$Mg_2Si_{0.59}Sn_{0.41}$
Muntyanu et al.	$Mg_2Si_{0.36}Sn_{0.64}$	$Mg_2Si_{0.38}Sn_{0.62}$	$Mg_2Si_{0.83}Sn_{0.17}$
Nos travaux	$Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$	$Mg_2Si_{0.44}Sn_{0.56}$	$Mg_2Si_{0.86}Sn_{0.14}$

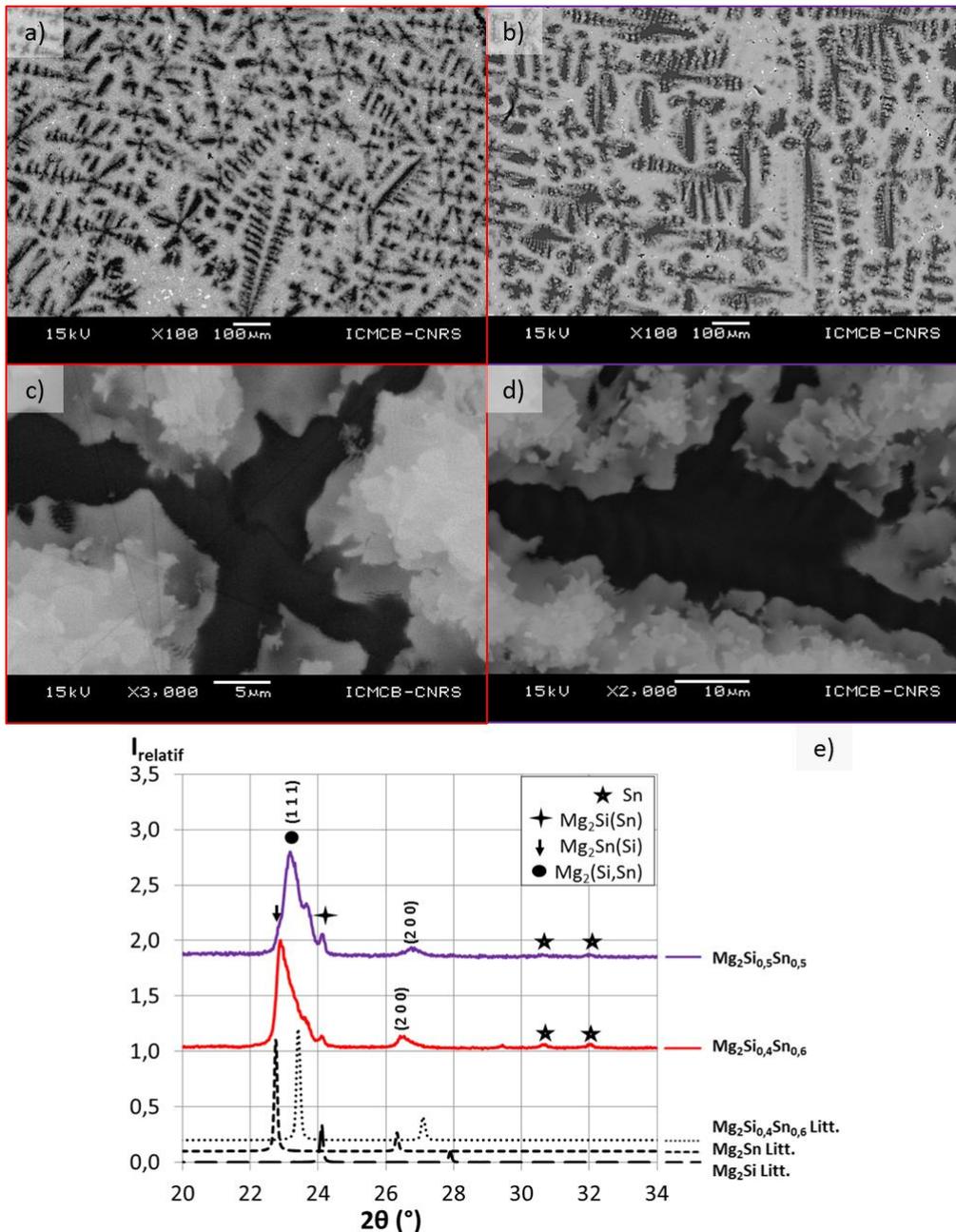


Figure II.6 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés à faible (a) et b)) et plus fort (c) et d)) grandissement des composés ternaires $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ (a) et c)) et $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ (b) et d)). En e) est représenté les diffractogrammes de rayons X associés (trait plein, rouge pour $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ et violet pour $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$) ainsi que les diffractogrammes issus de la littérature [94] (traits noirs, pointillés pour $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, petits tirets pour Mg_2Sn et grands tirets pour Mg_2Si).

II.3.3. Microstructure des alliages ternaires après traitement thermique

La figure II.7 présente les microstructures des échantillons $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ et $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ après un traitement thermique de 7 jours à 700 °C. Après ce traitement destiné à se rapprocher de l'équilibre thermodynamique, l'échantillon $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ est devenu homogène tandis que $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ demeure biphasé avec la présence de dendrites riches en Mg_2Si distribuées dans une

matrice plus riche en Mg_2Sn . Ces résultats sont confirmés par les diffractogrammes de rayons X (Fig. II.7.c)). Pour l'alliage de composition $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ seuls les pics de la solution solide de même composition sont visibles tandis que pour l'alliage de composition $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ les pics d'une phase plus riche en Mg_2Si sont également présents. Ces différences, bien qu'atténuées, demeurent même après 28 jours de traitement thermique à $700^\circ C$ ce qui suggère qu'à cette température la composition $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ se trouve dans le domaine monophasé correspondant à la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$ tandis que la composition $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ est dans la lacune de miscibilité.

Ces observations valident une fois encore les descriptions proposées Nikitin *et al.* et Muntyanu *et al.* pour le pseudo-binaire Mg_2Si - Mg_2Sn , et sont en désaccord avec les évaluations expérimentale et thermodynamique de Kozlov *et al.*

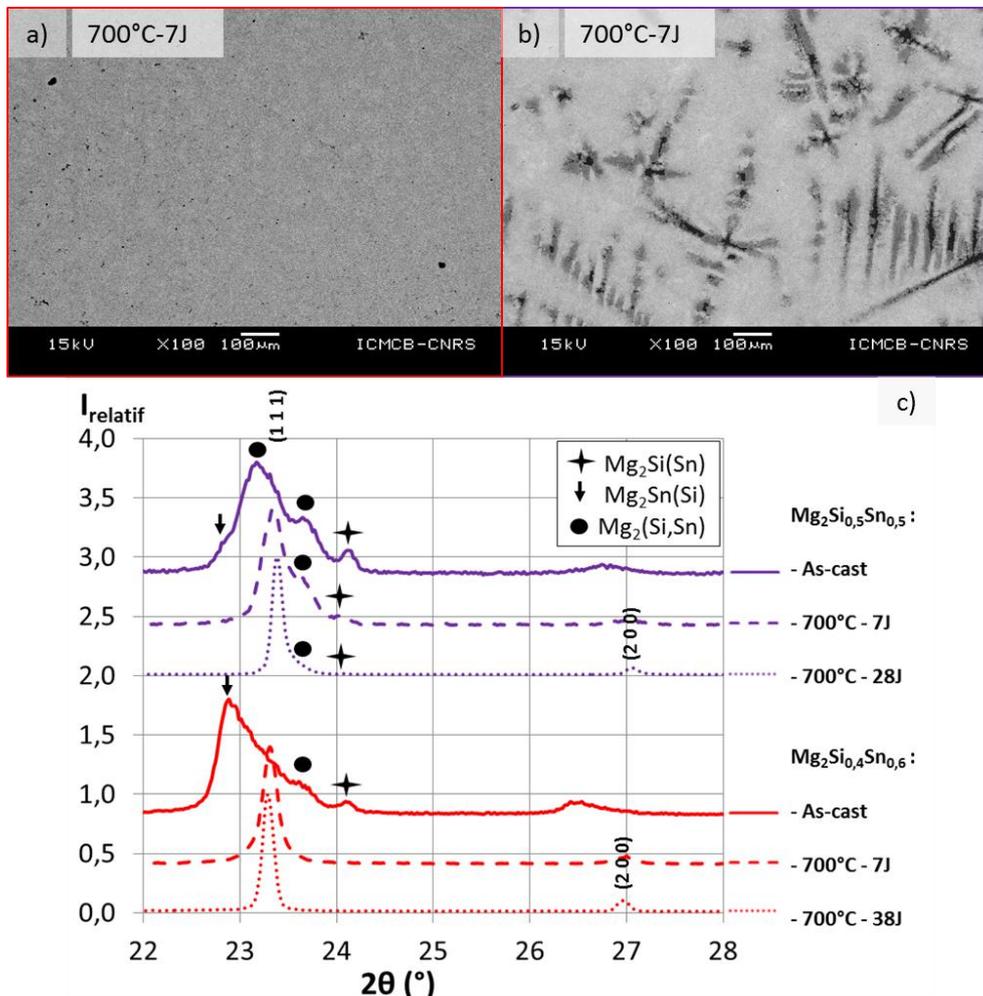


Figure II.7 : Micrographies MEB des composés $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ a) (encadré rouge) et $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ b) (encadré violet) après un recuit d'homogénéisation à $700^\circ C$ pendant 7 jours. Leurs diffractogrammes RX associés (tirets) sont présentés en c) et il est ajouté les DRX des composés « as-cast » (traits pleins) et de ces matériaux recuits pendant 28 jours à $700^\circ C$.

II.4. Détermination des courbes de liquidus et du palier péritectique

Les analyses thermo-différentielles (ATD) ont été réalisées sur une série de compositions balayant le diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$. Tous les échantillons ont été préalablement équilibrés via des recuits de 10 jours à 700 °C. Les vitesses de montée et de descente en température utilisées sont de 5 °C.min⁻¹.

Le diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$ présentant un plateau péritectique, on s'attend à observer quatre types de thermogrammes lors du chauffage et du refroidissement des alliages $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$. Le Tableau II.2 présente les thermogrammes théoriques et expérimentaux de ces matériaux en fonction de leurs positions dans le diagramme de phase :

- (1) Le premier correspond à la fusion congruente d'un composé binaire, dans le cas présent il s'agit de Mg_2Sn , dont la température de fusion mesurée est de 771 °C, en accord avec la littérature.
- (2) Le deuxième thermogramme correspond à un alliage de composition $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ faisant apparaître un seul pic avec un épaulement. Il correspond à une composition croisant le solidus et le liquidus. La détermination de la température du solidus (épaulement) est cependant difficile expérimentalement.
- (3) Le troisième thermogramme correspond à une composition chimique $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ coupant le solidus, le palier péritectique et le liquidus lors du chauffage. La température du solidus est donnée par la température au pied du « pic » du 1^{er} évènement thermique, la température du péritectique est donnée par la température « onset » du 2^{ème} évènement thermique pendant le chauffage ; et la température du liquidus correspond à la température « onset » du 1^{er} pic lors de la descente en température. Expérimentalement, les deux premiers évènements thermiques (correspondant au solidus et au plateau péritectique) ne sont pas dissociables lors de la montée en température. La température « onset » mesurée est prise comme étant celle du solidus. L'évènement thermique correspondant au début de la solidification est clairement visible lors de la descente en température, la détermination de la température du liquidus ne pose donc aucun problème.
- (4) Le quatrième thermogramme correspond à l'alliage de composition $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ se trouvant dans la lacune de miscibilité et coupant le palier péritectique et le liquidus lors du

chauffage. La température du péritectique est donnée par la température « onset » du 1^{er} évènement thermique pendant le chauffage ; et la température du liquidus correspond à la température « onset » du 1^{er} pic lors de la descente en T. Puisque cette échantillon est biphasé, la température « onset » de l'évènement thermique correspondant à la transformation péritectique mesurée en montée diffère de celle mesurée en descente. Nous avons pris les mesures en descente.

Les thermogrammes obtenus pour les 11 compositions testées et réparties dans le pseudo-binaire Mg_2Si-Mg_2Sn correspondent à un des comportements décrits et ont été analysés en conséquence. L'ensemble des résultats est présenté à la figure II.8 en comparaison aux propositions issues de la littérature. On remarquera que les positions du liquidus, du solidus et du palier péritectique sont proches des descriptions proposées par Kozlov *et al.* et Muntyanu *et al.*, avec cependant des différences notables sur la longueur du palier péritectique et donc de la largeur de la lacune de miscibilité à haute température.

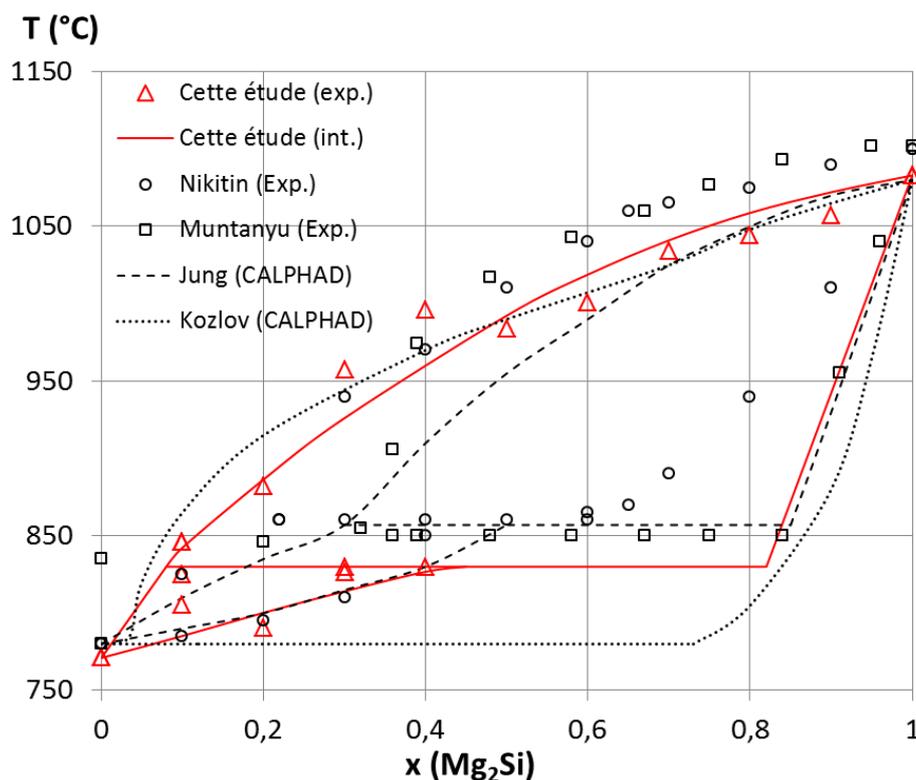


Figure II.8 : Représentation des courbes de liquidus, solidus et le plateau péritectique dans le diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Si-Mg_2Sn . Les résultats de ces travaux sont représentés en rouge avec les points expérimentaux représentés par des triangles et l'interpolation faite entre ces points de mesure par une ligne pleine. Ces résultats sont comparés avec les résultats (en noir) de la littérature avec en pointillés [97] et en tirets [96] les études réalisées par la méthode CALPHAD et les carrés [95] et ronds [94] les points de mesures expérimentaux.

Tableau II.2. : Récapitulatif des thermogrammes idéaux et expérimentaux possibles lors de l'analyse ATD de l'ensemble des compositions balayant le diagramme pseudo-binaire Mg_2Si-Mg_2Sn . Les flèches rouge et bleu correspondent respectivement à la montée et la descente en température. Les lettres vertes noté « o » correspondent aux températures extraites du thermogrammes et les lettres rouges « n » à celles que nous n'utilisons pas.

	Signal ATD idéal	Signal ATD réel	Position dans le diagramme
Cas n°1			
Cas n°2			
Cas n°3			
Cas n°4			

II.5. Approche combinatoire utilisant les couples de diffusion pour la détermination de la lacune de miscibilité

Après la détermination des courbes liquidus et solidus et du palier péritectique, l'objectif de cette partie est d'investiguer les limites de solubilité de la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$ en se basant sur l'analyse des couples de diffusion. L'utilisation de couples de diffusion pour l'étude des diagrammes de phases repose sur l'hypothèse que les conditions de l'équilibre local s'appliquent aux interfaces dans la zone de diffusion.

Si l'interprétation des couples de diffusion est relativement aisée pour les systèmes binaires, car les couches se formant dans la zone de réaction interfaciale ne peuvent être que monophasées en raison de la variance, elle peut être beaucoup plus ardue pour un système ternaire. En effet, dans ce cas il existe à priori une infinité de chemins de diffusions et donc de séquences et de morphologies de la zone d'interdiffusion.

Le chemin de diffusion est une ligne qui suit les changements de composition à travers la zone de diffusion. Il rejoint les compositions des deux membres inchangés du couple de diffusion. Pour un couple donné, le chemin de diffusion implique une séquence de couches intermédiaires indépendantes du temps. Il donne ainsi des informations sur l'ordre des phases, et leurs compositions, se formant dans la zone d'interdiffusion.

Kirkaldy et Brown [101] ont formulé plusieurs règles relatives aux chemins de diffusion dont nous résumerons ici les principales idées en les illustrant à la figure II.9 :

- Une ligne continue traversant un domaine monophasé correspond à une couche de cette phase dans la zone de réaction interfaciale.
- Une ligne discontinue traversant un domaine triphasé désigne une interface avec ces trois phases en équilibre.
- Une ligne continue croisant des conodes dans un domaine biphasé représente une couche biphasée.
- Une ligne discontinue parallèle à une conode dans un domaine biphasé correspond à une interface plane entre deux phases.

Dans cette étude, nous avons déterminé les chemins de diffusion à partir des compositions moyennes mesurées localement dans les plans parallèles à l'interface d'origine à travers la zone d'interdiffusion développée dans les couples Mg_2Sn-Mg_2Si . C'est ainsi que nous avons extrait les limites de la lacune de miscibilité dans la section isotherme Mg_2Sn-Mg_2Si .

La figure II.10. montre les micrographies MEB des zones d'interdiffusion développées après cinq jours de traitement thermique isotherme entre 400 et 600 °C. Une couche intermédiaire dont l'épaisseur et la morphologie dépendent de la température apparaît à l'interface Mg_2Si/Mg_2Sn . Nous avons vérifié la croissance parabolique de cette couche de réaction interfaciale en représentant son épaisseur en fonction de la racine carrée du temps de diffusion (Fig. II.11). Le coefficient de croissance parabolique déterminé via la relation $k_p=(\Delta x)^2/2t$ varie entre $1,4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 400 °C et $3,45 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 600 °C.

On remarque l'influence de la température du traitement thermique isotherme sur la nature de la zone d'interdiffusion (Fig. I.10) : à partir de 600 °C elle est monophasée tandis que pour des températures inférieures elle devient biphasée. Ceci dénote la forte dépendance thermique du chemin de diffusion que nous allons discuter.

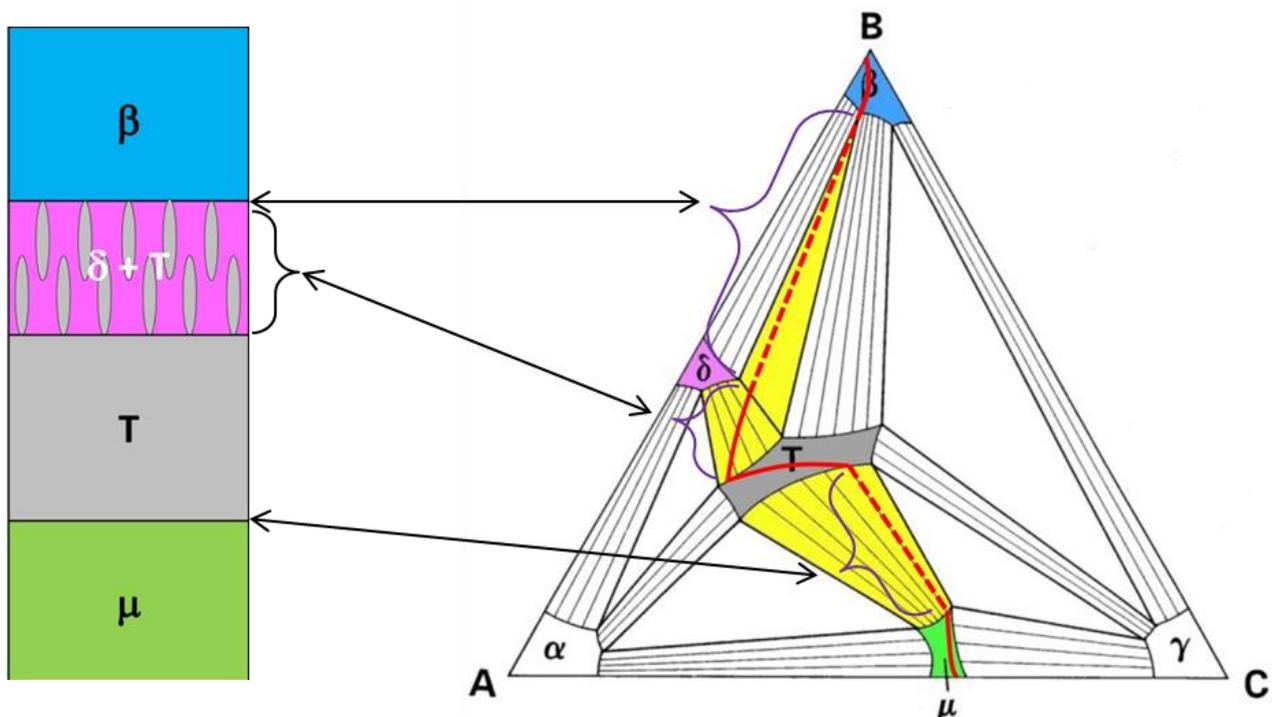


Figure II.9 : Représentation schématique d'un couple de diffusion se réalisant dans un diagramme de phase ternaire. Les microstructures et différentes interfaces visualisées au niveau du couple de diffusion sont expliquées par les règle de Kirkaldy [101] en observant le chemin de diffusion.

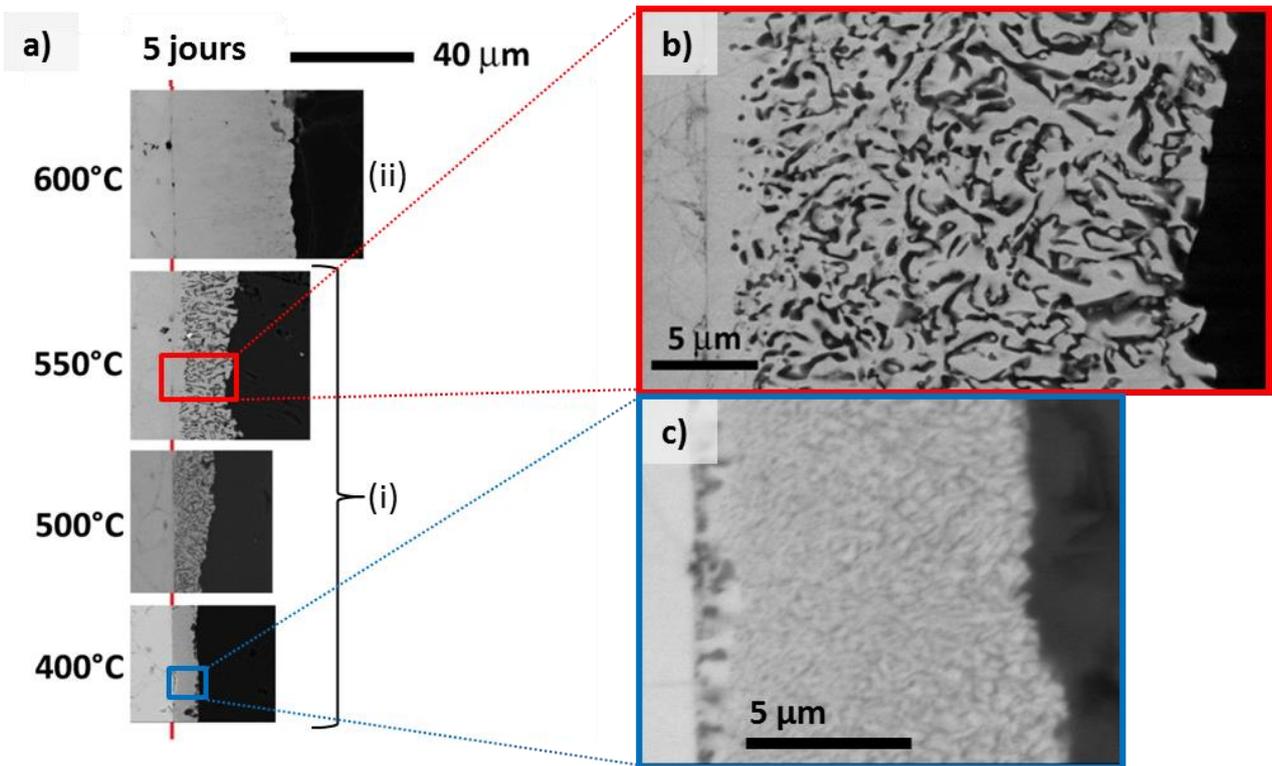


Figure II.10 : Micrographies MEB des zones d'interdiffusion développées après 5 jours de traitement thermique isotherme entre 400 et 600 °C sur les couples de diffusion Mg_2Si-Mg_2Sn . En b) et c) sont représentés les agrandissements des zones d'interdiffusion obtenues à 400 °C et 550 °C pendant 5 jours. Les phases noires correspondent au Si présent dans une phase riche en Sn plus claire.

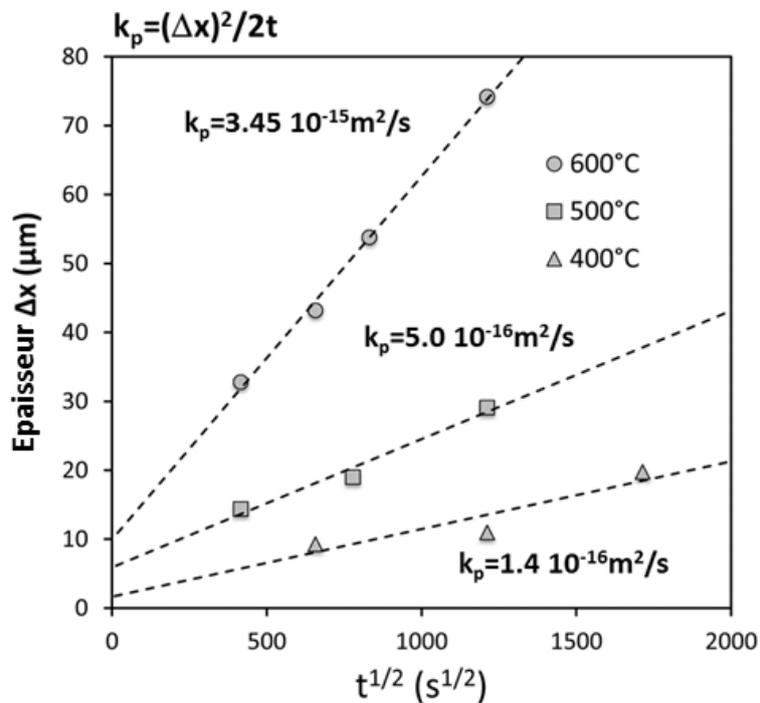


Figure II.11 : Représentation graphique de l'épaisseur des zones d'interdiffusion en fonction de la racine carrée du temps de diffusion.

II.5.1. Analyse du chemin de diffusion à 600 °C

La figure II.12.a) montre le profil de composition qui s'est développé au travers du couple de diffusion recuit à 600 °C pendant 5 jours. Ce profil a été mesuré sur la micrographie MEB présentée à la figure II.12.b). A partir de ce profil de composition, on peut tracer le chemin de diffusion dans la section isotherme du diagramme de phase ternaire Mg-Si-Sn (Fig. II.12.c)).

A 600 °C, le chemin de diffusion reste dans la section quasi-binaire Mg_2Si - Mg_2Sn et suit la connode présente dans le domaine biphasé $Mg_2Si(Sn) + Mg_2Sn(Si)$, ce qui dénote une interface plane avec équilibre entre ces deux phases dans le couple de diffusion. A partir de cette analyse, on note que la limite de solubilité de Sn dans Mg_2Si est de 2,4 % at. et la limite de Si dans Mg_2Sn est de 14,6 % at. ce qui diffère par rapport aux autres diagrammes de phases pseudo-binaires issus de la littérature [94] [95] [96] [97].

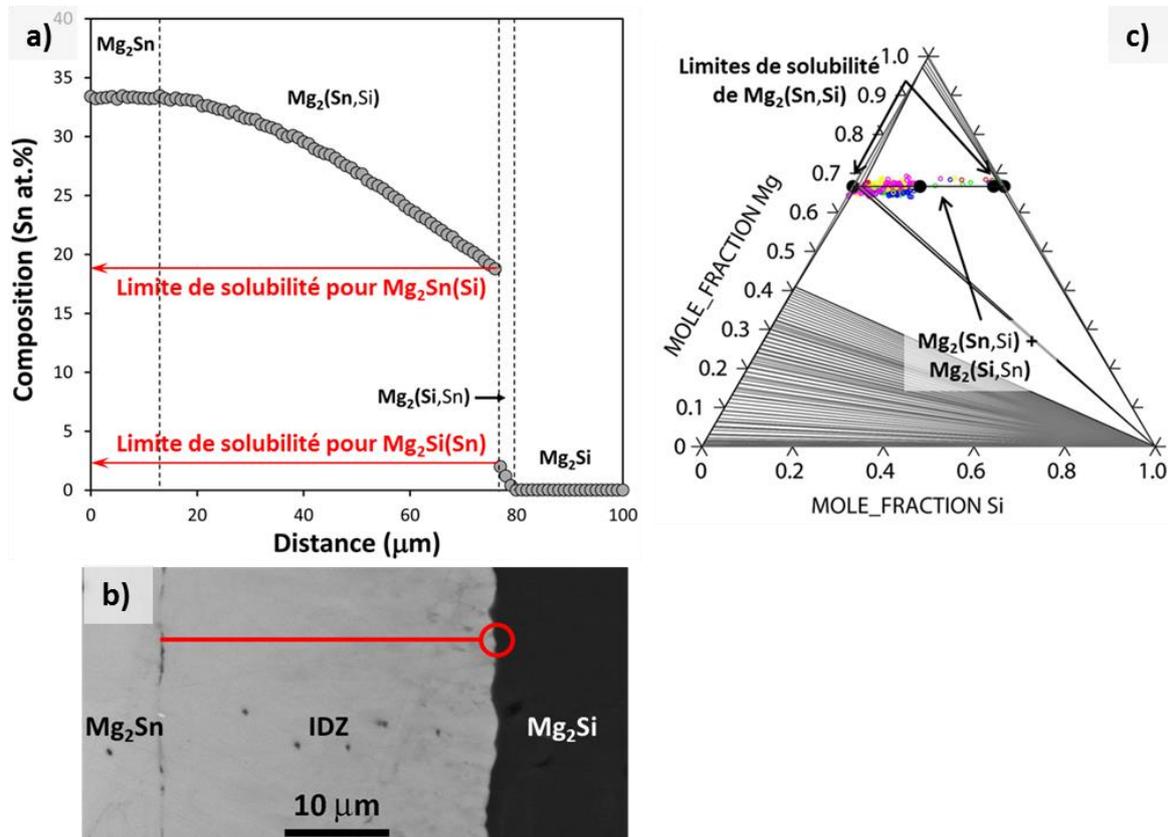


Figure II.12 : Profils de composition en % at. de Sn dans la zone d'interdiffusion en fonction de la distance a) pour le couple de diffusion Mg_2Si - Mg_2Sn recuit à 600 °C pendant 5 jours. Le rapport stoichiométrique $Mg/X=2$ avec $X=Si$ ou Sn est respecté. En b) est présentée la micrographie MEB relative à ce profil d'analyse et il est délimité en rouge la zone d'interdiffusion. Le cercle rouge correspond à l'interface délimitant deux compositions à l'équilibre comme représenté sur le profil de composition. En c) est représenté tous les points d'acquisition du profil ligne sur le diagramme ternaire Mg-Si-Sn obtenu à 600 °C à partir de la description thermodynamique réalisée par Kozlov *et al.* [97]. Toutes ces compositions apparaissent sur le diagramme de phase pseudo-binaire. La lacune de miscibilité notée $Mg_2(Sn,Si)+Mg_2(Si,Sn)$ est représentée et est délimitée par deux ronds noirs.

II.5.2. Analyse du chemin de diffusion à des températures inférieures à 600 °C

Contrairement à ce que nous avons observé à 600 °C, la couche de réaction interfaciale qui se développe à 400, 500 et 550 °C est biphasée, ce qui indique que le chemin de diffusion ne suit plus le quasi-binaire Mg_2Si-Mg_2Sn mais parcourt d'autres domaines de phases dans le diagramme ternaire. D'après les règles précédemment énoncées, une zone biphasée correspond à un chemin de diffusion coupant les conodes dans un domaine biphasé (Fig. II.9). La section isotherme du diagramme de phase ternaire Mg-Si-Sn calculé à 500 °C fait apparaître 4 domaines biphasés pour les compositions riches en Mg (Fig. II.13) : Mg_2Si+Mg_2Sn , $Mg+Mg_2Si$, $Mg+Mg_2Sn$ et Mg_2Sn+Si . La cartographie élémentaire en Si (Fig. II.14.c) de la zone d'interdiffusion (Fig. II.14.b)) indique que la zone biphasée est constituée des phases $Mg_2Sn(Si)$ et Si.

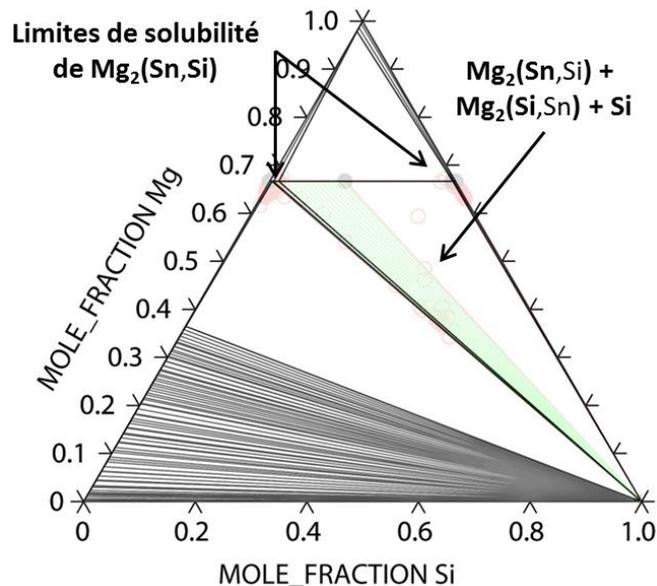


Figure II.13 : Section isotherme à 500 °C du diagramme de phase ternaire Mg-Si-Sn calculé à partir de la description thermodynamique réalisée par Kozlov *et al.* [97].

L'évolution de la composition moyenne locale de cette couche est montrée à la figure II.14.a). Cette analyse a pu être réalisée en augmentant le volume de la poire d'interaction. Pour cela, les électrons ont été émis à 20 kV et l'intensité de la source a été fixée à 40 nA. Les rayons X ainsi ré-émis par le matériau proviennent à la fois de la matrice et de la phase riche en Si. A partir des courbes de pénétration ainsi obtenues, nous avons représenté le chemin de diffusion dans la section isotherme à 500 °C (Fig. II.14.d)). Il part de la phase Mg_2Sn , coupe les conodes dans le domaine biphasé $Mg_2Sn(Si)+Si$, cela correspond à la couche biphasée dans la zone d'interdiffusion, puis traverse le domaine ternaire $Mg_2Sn(Si)+Mg_2Si(Sn)+Si$ ce qui dénote l'interface avec l'équilibre entre ces trois phases dans le couple de diffusion comme observé sur la micrographie de la zone

d'interdiffusion (Fig. II.14.b)). Le chemin de diffusion permet de remonter aux limites de solubilité de Sn dans Mg_2Si et de Si dans Mg_2Sn . Cette dernière correspond au point d'intersection de la ligne reliant Mg_2Sn et Mg_2Si , et de la ligne délimitant le domaine biphasé $Mg_2Sn(Si) + Si$.

Le tableau II.3 résume les valeurs ainsi obtenues pour les limites de solubilité de $Mg_2(Si,Sn)$. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus aux § II.3 et II.4 par des méthodes indépendantes.

Tableau II.3 : Récapitulatif des compositions chimiques des limites de solvus $Mg_2Sn(Si) + Mg_2Si(Sn)$ en fonction de la température dans le diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Sn-Mg_2Si .

T (°C)	400	500	550	600
Composition lacune	$Mg_2Si_{0.39}Sn_{0.61}$ +	$Mg_2Si_{0.41}Sn_{0.59}$ +	$Mg_2Si_{0.40}Sn_{0.6}$ +	$Mg_2Si_{0.44}Sn_{0.56}$ +
	$Mg_2Si_{0.99}Sn_{0.01}$	$Mg_2Si_{0.98}Sn_{0.02}$	$Mg_2Si_{0.94}Sn_{0.06}$	$Mg_2Si_{0.93}Sn_{0.07}$

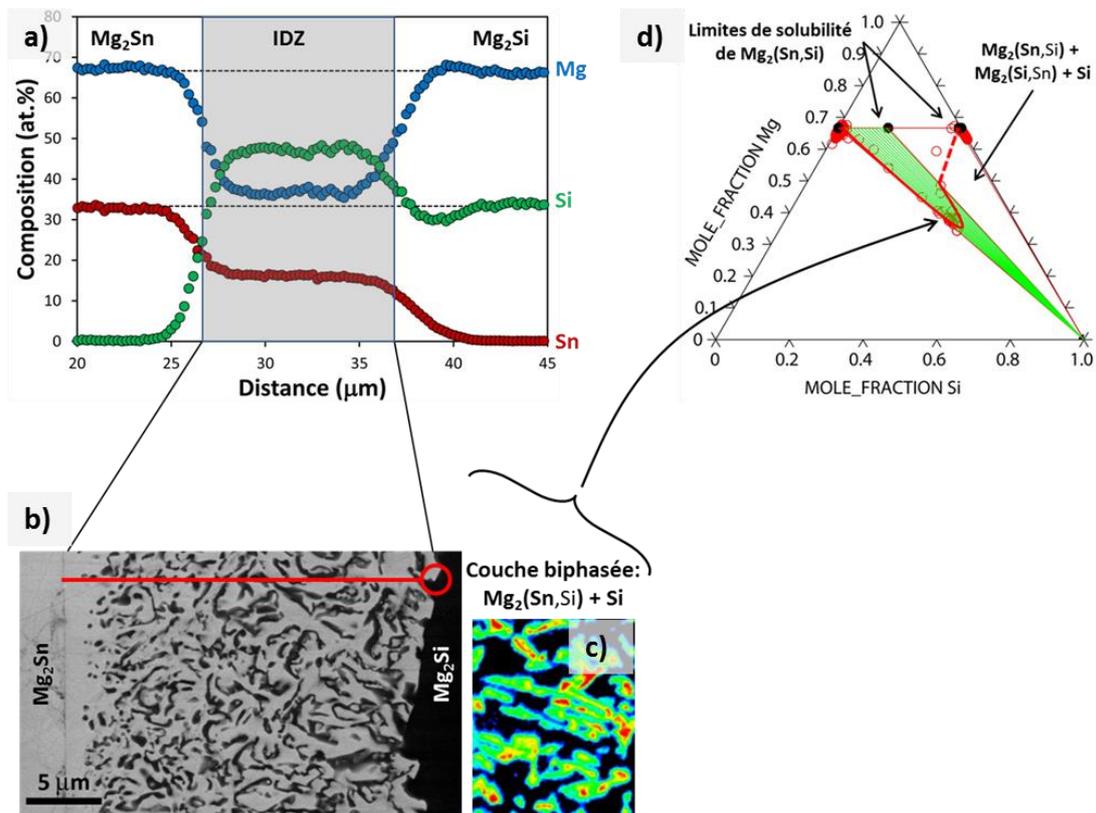


Figure II.14 : Profils de composition en Mg (bleu), en Sn (rouge) et en Si (vert) en fonction de la distance a) pour le couple de diffusion Mg_2Si-Mg_2Sn recuit à 500 °C pendant 5 jours. En b) est présentée la micrographie MEB relative à ce profil d'analyse et il est délimité en rouge la zone d'interdiffusion notée IDZ sur le profil de concentration. Une cartographie en Si est présentée à côté de cette micrographie. En c) est représenté tous les points d'acquisition du profil ligne sur la section isotherme du diagramme ternaire Mg-Si-Sn (cercle rouge). Les conodes (lignes vertes) sont tracées entre le Si pur et le composé $Mg_2Sn(Si)$ à 500°C. Il est également tracé en rouge le chemin de diffusion: qui relie Mg_2Sn à Mg_2Si .

On doit noter une anomalie sur les chemins de diffusion déterminés en-dessous de 600°C : ils ne croisent pas la ligne droite rejoignant les compositions des deux membres du couple (Fig. II.14.d)), ce qui semble violer le principe de conservation de la masse. Cette observation peut cependant résulter d'une variation de volume (une dilatation dans ce cas). Etant donné que l'interface initiale (à $t=0$) reste visible après les traitements thermiques de diffusion, on peut constater que la zone de réaction interfaciale se développe à droite de l'interface, autrement dit du côté de Mg_2Si . En même temps, une quantité importante de porosités se forme dans Mg_2Sn (Fig. II.15). Cette porosité n'est pas initialement présente à $t=0$ et sa quantité augmente avec le temps de diffusion en parallèle de la croissance de la zone de réaction interfaciale du côté de Mg_2Si .

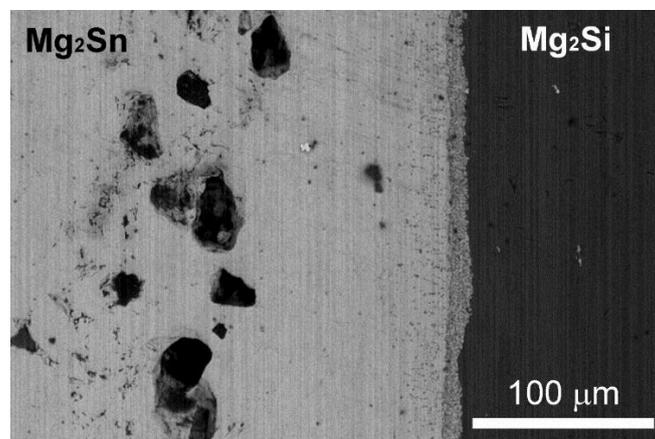


Figure II.15 : Observation d'un couple de diffusion Mg_2Sn - Mg_2Si recuit à 500 °C pendant 8 jours. Zone d'interdiffusion observée au centre et présence de grosses porosités dans Mg_2Sn expliquées par un processus hypothétique de vent de lacunes.

On peut donc faire l'hypothèse suivante, comme illustrée à la figure II.16 :

- La diffusion de Sn de Mg_2Sn vers Mg_2Si entraîne la sursaturation rapide de cette dernière qui rejette alors le Si pour former la solution solide $Mg_2Sn(Si)$ et Si libre.
- Ce flux d'atomes de Sn en provenance de Mg_2Sn n'étant pas compensé par un flux opposé de Si en provenance de Mg_2Si , cela entraîne l'apparition d'un flux de lacunes conduisant à la formation de porosités dans Mg_2Sn (effet Kirkendall [102]).
- Dans le référentiel fixe du laboratoire, l'interface initiale se déplace alors vers la gauche, repoussée par la croissance de la zone biphasée, tandis que le volume de l'échantillon augmente en raison de la formation de la porosité (Fig. II.16).

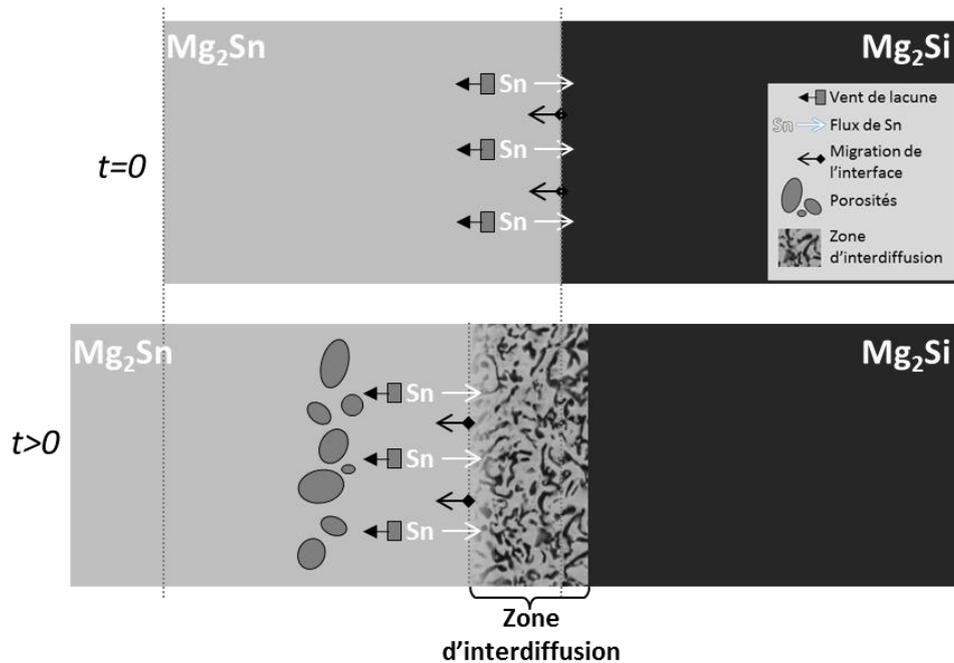


Figure II.16 : Schéma représentatif de l'effet Kirkendall dans les couples de diffusion Mg_2Si - Mg_2Sn recuits en-dessous de 600 °C. L'évolution temporelle de ce couple mène à une croissance de la zone d'interdiffusion accompagnée de la création de porosités du fait d'un flux de lacunes. Cette porosité se crée du fait d'une diffusion du Sn vers Mg_2Si qui n'est pas contrebalancée par l'apport de Si.

II.6. Conclusion

La littérature fournit au moins trois différentes versions du diagramme pseudo-binaire Mg_2Si - Mg_2Sn et quatre versions de la lacune de miscibilité de la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$. Ces contradictions nous ont conduit à ré-investiguer ce système. Nos conclusions, résumées à la figure II.17, reposent sur des résultats expérimentaux issus de trois approches complémentaires destinées à explorer le domaine liquide et les limites de solubilités de la solution solide :

- La caractérisation des microstructures de solidification et d'équilibre de deux compositions ternaires a permis de vérifier la présence de la transformation péritectique du côté riche en Mg_2Sn en accord avec les travaux de Nikin *et al.* et Muntyanu *et al.*
- L'analyse thermo-différentielle de onze compositions couvrant le diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Si - Mg_2Sn nous a permis de déterminer les températures de liquidus et du palier péritectique.
- Enfin, nous sommes parvenus, via une approche combinatoire reposant sur l'analyse de couples de diffusion, à déterminer les coordonnées des limites de solubilité de la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$.

On notera de nombreuses similitudes entre le diagramme pseudo-binaire Mg_2Si-Mg_2Sn que nous avons établi et celui proposé par Muntanyu *et al.* Nos résultats suggèrent que la composition $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ (notre composition de référence) est située dans le domaine monophasé à proximité du solvus de la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$.

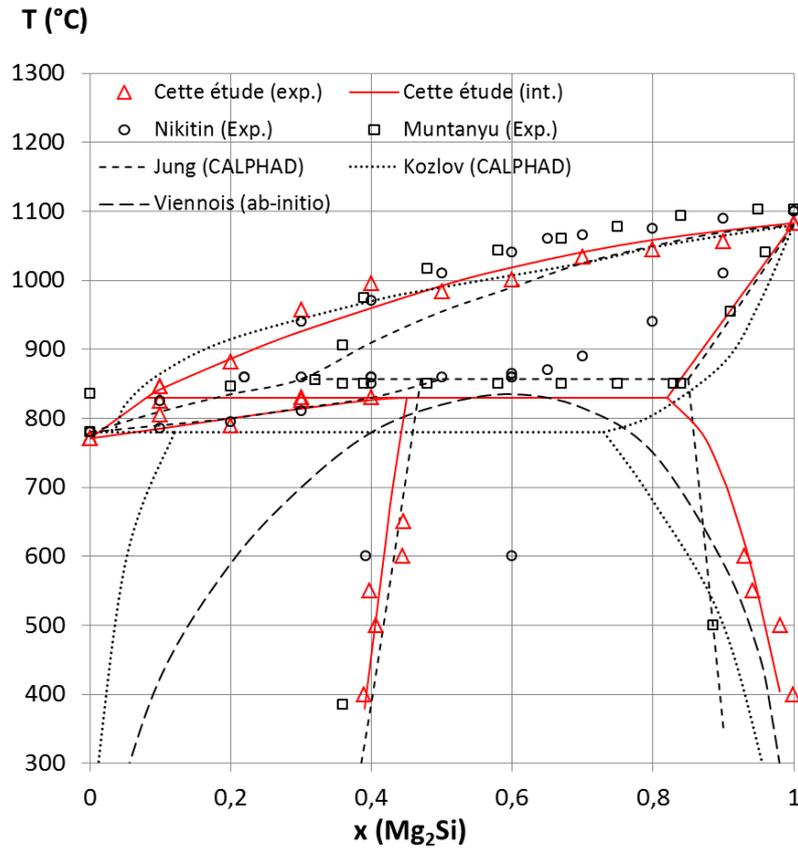


Figure II.17 : Diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Sn-Mg_2Si représentant en rouge les résultats de cette investigation. Ces résultats sont comparés aux travaux expérimentaux issus de la littérature (ronds et carrés noirs), aux évaluations thermodynamiques (pointillés et petits tirets) et à une étude réalisée par calcul ab-initio (grands tirets) [103].

Chapitre III

Effets des conditions de densification par frittage flash sur les propriétés thermoélectriques des alliages $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$ nanostructurés

Ce chapitre présente les travaux visant à évaluer l'influence des paramètres de densification par frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) de poudres issues de la mécanosynthèse sur les propriétés thermoélectriques des alliages nanostructurés $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$ ($0 \leq x \leq 0,0125$). Nous voulons en particulier déterminer si une microstructure constituée de nanograins permet d'améliorer significativement les propriétés thermoélectriques des siliciures de magnésium de type -n *via* la réduction de leur conductivité thermique de réseau. En effet, plusieurs études mentionnent une diminution de la conductivité thermique dans les matériaux nanostructurés [44] [47]. Il en résulte des augmentations significatives du facteur de mérite $ZT=S^2\sigma T/\kappa$.

Le procédé que nous utilisons pour obtenir des matériaux massifs nanostructurés repose sur la densification par SPS de poudres nanométriques. Cette technique innovante tend à se démocratiser dans le monde de la recherche [104] car elle permet de limiter la croissance granulaire au cours du frittage et peut conduire à l'obtention de matériaux massifs nanostructurés dans le domaine de la thermoélectricité, les principales études présentant des matériaux nanocristallisés reposent sur l'utilisation du procédé SPS [44] [47] [91] [105]. D'autres domaines d'activité montrent les bénéfices de cette technique pour conserver une microstructure fine : obtention de céramiques transparentes à basses températures [104], obtention de matériaux piezo- et ferroélectriques nanocristallisés et parfaitement densifiés [106], *etc.*

L'intérêt manifeste de cette technique repose sur le système de chauffage innovant où des « pulses » de courant de forte intensité sont envoyés au travers des pistons qui pressent les poudres. Les mécanismes mis en jeu lors de la densification ne sont pas encore bien compris et font l'objet d'un débat.

De plus, la littérature ne fournit pas d'étude systématique sur l'influence des paramètres de densification par SPS sur la microstructure et les propriétés des matériaux thermoélectriques à base de siliciures de magnésium. Notre travail a pour objectif de combler ce déficit.

Dans la section 1 de ce chapitre, nous présenterons la caractérisation des nanopoudres de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$ utilisées pour cette étude. La section 2 sera consacrée à la caractérisation de la microstructure et des propriétés thermoélectriques des alliages massifs $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$ nanostructurés. Nous nous attacherons à discuter l'influence des paramètres de densification par SPS et l'intérêt de la nanostructuration sur la performance de ces matériaux de type -n.

III.1. Caractérisation des poudres nanométriques $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$ issues de la mécanosynthèse

Les lots de poudres $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0,0125$) ont été préparés par mécanosynthèse par le CEA-TECH/LITEN. Les différents paramètres influençant la mécanosynthèse de ces lots de poudres ont été étudiés et optimisés par le CEA-TECH/LITEN. Par exemple, il a été évalué l'influence des vitesses de rotation, des temps de broyage, du ratio billes/matériau, du lubrifiant utilisé, *etc.* afin d'améliorer la reproductibilité et le rendement de synthèse. Cette étude détaillée n'est pas présentée dans ce mémoire. Cependant, les travaux qui vont être présentés portent sur l'utilisation des meilleurs lots de poudres et ceux qui présentent un maximum de reproductibilité. Ainsi, nous caractérisons ces poudres dans le but de connaître leurs propriétés physico-chimiques, leurs tailles et leurs morphologies.

III.1.1. Procédure expérimentale

III.1.1.1. Synthèse des poudres

La mécanosynthèse des différents composés $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$ ($x=0$, $x=0,0075$ et $x=0,0125$) est réalisée dans le broyeur planétaire à billes Retsch® PM 100. Les jarres et les billes de broyages sont en zircone (et non en acier) pour éviter la contamination du composé pendant le broyage. L'insertion des éléments (sous forme de grenailles en boîte à gant) et la mécanosynthèse sont réalisées sous atmosphère d'argon. Pour s'assurer de la reproductibilité de ce procédé de

mécanosynthèse, il est respecté un ratio de 8,75 billes de 10 mm de diamètre par gramme de composé introduit au sein des jarres. Afin de limiter le colmatage des éléments les plus ductiles sur les parois internes des jarres, 1 % en volume de cyclohexane est utilisé. Pour chaque synthèse, des cycles de 10 minutes de broyage suivis d'une pause de 2 minutes sont respectés. La vitesse de rotation du plateau est de 300 *rpm* et le temps de broyage total est de 60 h.

III.1.1.2. Vérification de la nature des poudres

Afin de s'assurer de la formation de la bonne phase, les poudres synthétisées sont analysées par Diffraction des Rayons X (DRX) en utilisant l'appareil PANalytical X'Pert®. Les diffractogrammes obtenus sont comparés à ceux de la littérature [94] dont le numéro du fichier référence ICSD de Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6} est #44934. Ces composés cristallisent dans une maille cubique à face centrée de structure type CaF₂ et de groupe d'espace Fm-3m. Le paramètre de maille des structures cristallines est déterminé par la méthode du profile matching en utilisant le logiciel Fullprof® (Fig. III.1) où le diffractogramme théorique de RX est calculé en minimisant l'écart quadratique entre ce dernier et le diffractogramme de RX expérimental.

Cette fonction de coût est de la forme : $S = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2$ avec : $\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$, n est le nombre de points pour l'acquisition, i est le i^{ème} point d'acquisition correspondant à l'angle $(2\theta)_i$, $y_{i,obs}$ est l'intensité obtenue expérimentalement au point i, $y_{i,c}$ est celle calculée au même point et σ_i est l'écart-type. Le facteur de désaccord $R_{\omega p} = \left[\frac{S}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2} \right]^{1/2}$ est calculé afin de déterminer si le diagramme calculé est bien superposé à celui qui est expérimental. Il est également possible de définir la qualité de l'affinement par le paramètre $\chi^2 = \left[\frac{R_{\omega p}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{S}{n-P+C}$ (optimal pour $\chi^2 \rightarrow 1$). R_{exp} est le facteur de désaccord minimal auquel on peut s'attendre $R_{exp} = \sqrt{\frac{n-P+C}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2}}$, P est le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes entre les paramètres affinés [107].

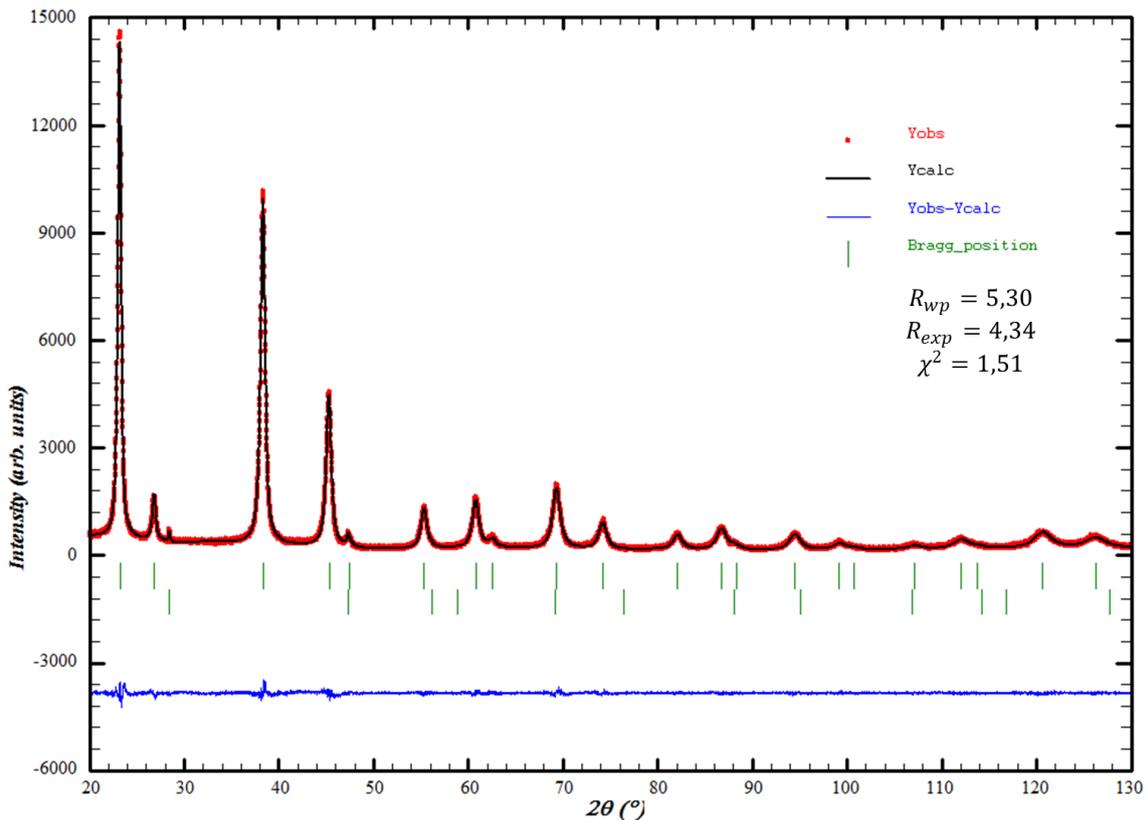


Figure III.1 : Méthode du « profile matching » où le diffractogramme calculé (courbe en noire : Ycalc) est superposé au diffractogramme expérimental (points rouges : Yobs) en affinant les différents paramètres (fond continu, paramètres de positions, de forme, d'intensité des différentes raies, etc.). La courbe en bleue (Yobs-Ycalc) indique la différence entre le diagramme expérimental et calculé. Chaque ligne de traits verticaux verts correspond à une phase cristallisée et chaque trait vertical (Bragg_position) correspond à un plan (hkl) diffractant les rayons X. Il est également représenté les valeurs des « facteurs de désaccord » R_{wp} , R_{exp} et χ^2 pour cet affinement.

III.1.1.3. Détermination de la taille et de la morphologie des poudres

La taille des cristallites au sein des lots de poudres est estimée par la méthode de Williamson-Hall [108] où il est possible de séparer les effets d'élargissements du pic de diffraction liés à la taille des cristallites et aux micro-contraintes. A partir des diffractogrammes de RX, la taille moyenne des cristallites D est estimée en représentant sur un graphe l'équation : $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}$, où β est la largeur intégrale sous le pic, 2θ est l'angle de diffraction en radian, λ est la longueur d'onde du rayon X émis et ε est la déformation du réseau cristallin. Cette technique d'estimation de la taille des cristallites n'est cependant plus valide pour des tailles supérieures à 200 nm.

La polydispersité de taille des grains et des possibles agrégats constituant la poudre est analysée par granulométrie laser avec le granulomètre Mastersizer 2000 de chez Malvern®. Une masse de 0,2 g de poudres du composé synthétisé est placée en suspension dans 30 mL d'éthanol.

Un bain d'ultra-sons de 3 minutes est ensuite réalisé afin de disperser au mieux les particules. Avec l'optique qui est utilisé, la limite de détection des poudres est de 50 nm.

Les poudres synthétisées sont analysées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en utilisant l'appareil JEOL® JSM 6360A. La morphologie des poudres est observée en fixant les poudres sur du scotch carbone conducteur puis en les observant tel quel. Pour l'analyse chimique, les poudres sont ensuite enrobées dans une résine phénolique conductrice qui est ensuite polie « miroir » afin d'obtenir une planéité parfaite. Le polissage est réalisé à l'éthanol afin d'éviter toute oxydation du composé. La composition chimique des poudres est estimée par microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX).

Afin de valider l'estimation de la taille des grains calculée par la méthode de Williamson-Hall, les poudres sont observées par Microscopie Electronique en Transmission (MET) en utilisant le microscope JEOL® 2200 FS. Avec cette technique, il est également possible de vérifier l'homogénéité des poudres car il est aisé d'observer le contraste chimique entre les différents éléments observés. La préparation de l'observation consiste à mettre les poudres en suspension dans l'éthanol puis à déposer une fine goutte de cette suspension sur une lame support de carbone amorphe afin d'obtenir un dépôt fin des poudres à analyser.

III.1.2. Résultats

Les diffractogrammes de rayons X des trois lots de poudres dopés avec différents taux d'antimoine ($Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$ avec $x=0$; 0,0075 et 0,0125) sont présentés à la figure III.2. Les phases synthétisées par le procédé de mécanosynthèse cristallisent dans la bonne structure cristalline Fm-3m. Ceci est vérifié en comparant les diffractogrammes obtenus à celui de la littérature. Il est cependant observé pour ces trois compositions une impureté de Si à $2\theta \approx 28^\circ$ qui n'a pas été insérée dans la structure cristalline. Par ailleurs, il est observé un léger épaulement des pics du composé ternaire et qui correspond à une phase riche en étain $Mg_2Sn(Si)$. Les deux pics observés pour des angles de $2\theta \approx 44,5^\circ$ et $2\theta \approx 78^\circ$ sur le diffractogramme RX associé au composé ternaire dopé $x_{Sb}=0,0075$ n'est pas une impureté mais seulement le porte échantillon qui se trouve être en aluminium.

Les paramètres de maille associés à chaque dopage ont été calculés par la méthode du « profile matching » et sont comparés à la littérature. Le paramètre de maille du composé non dopé ($a=6,613 \text{ \AA}$) est très légèrement supérieur à celui obtenu dans la littérature ($a=6,6 \text{ \AA}$). Cet

écart est minime en comparant la différence de paramètre de maille entre Mg_2Si (6,34 Å) et Mg_2Sn (6,76 Å) [94]. La phase formée a donc la bonne composition chimique $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$. En insérant l'antimoine dans la structure cristalline, il est observé une croissance de ce paramètre de maille ($a(x_{Sb}=0)=6,613$ Å, $a(x_{Sb}=0,0075)=6,616$ Å et $a(x_{Sb}=0,0125)=6,663$ Å), qui est lié à la distorsion de la maille cristalline. On peut considérer que cet élément est totalement mis en solution puisqu'il n'est pas observé de pics de diffraction relatifs à Sb.

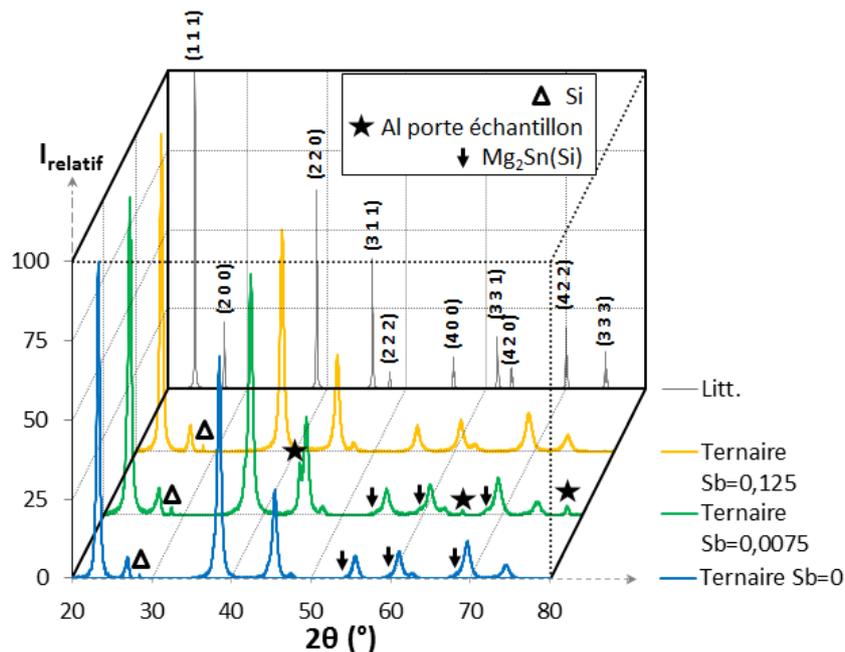


Figure III.2 : Diffractogrammes de RX des composés ternaires non dopés (bleu), dopés $Sb_{0,0075}$ (vert) et dopés $Sb_{0,0125}$ (orange). Les diffractogrammes sont comparés au composé ternaire non dopé issu de la littérature [94].

La taille des cristallites est estimée à partir de la représentation graphique de Williamson-Hall présentée à la figure III.3. Excepté pour le matériau dopé $x_{Sb}=0,0075$ où l'estimation de la largeur intégrale est faussée par la présence des pics relatifs à $Mg_2Sn(Si)$, on remarque que le dopage n'entraîne pas de variations de la taille des cristallites. En effet, leurs tailles est environ de 30 nm pour les deux matériaux ternaires ($x_{Sb}=0$ et $x_{Sb}=0,0125$). L'analyse par DRX permet de conclure que la mécanosynthèse a conduit à la formation de poudres nanométriques de la solution solide $Mg_2Si_{0,4-x}Sn_{0,6}Sb_x$ présentant une faible proportion d'impuretés de Si.

Les poudres ont également été analysées par granulométrie laser afin de déterminer la dispersion des particules de la poudre. La figure III.4.a) présente la fraction volumique de chaque objet constituant la poudre en fonction de sa taille. La fraction volumique maximale est obtenue pour des tailles de poudre de 14 μm . Ceci paraît aux premiers abords en contradiction avec les résultats issus de la droite de Williamson-Hall. Cependant, lorsqu'il est observé la densité de

population de ces poudres (Fig. III.4.b)), celle-ci est maximale pour des tailles de grains inférieurs à la centaine de nm. On peut donc faire l'hypothèse que ces poudres sont constituées de grains nanométriques très fortement agglomérés. Ce maximum de densité de population est obtenu pour des tailles de 50 nm. Cependant, la limite de détection de l'appareillage étant de 50 nm, on peut envisager qu'il existe des tailles de grains encore plus petites.

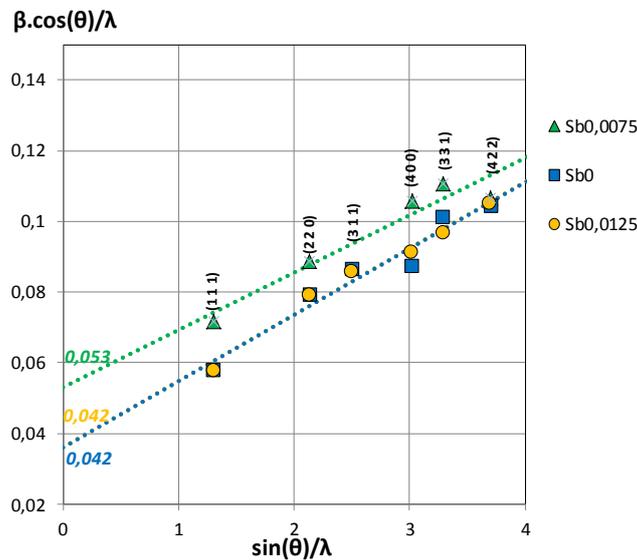


Figure III.3 : Représentation graphique de Williamson-Hall pour trois matériaux synthésés par mécanosynthèse $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$ ($x=0, 0.0075, 0.0125$). Il est représenté $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ où β est la largeur intégrale sous chaque pic, θ sa position angulaire et λ la longueur d'onde d'émission des rayons X (α_1 du Cu). La droite reliant chaque point coupe l'axe des ordonnées en une valeur correspondant à l'inverse de la taille des domaines cristallins.

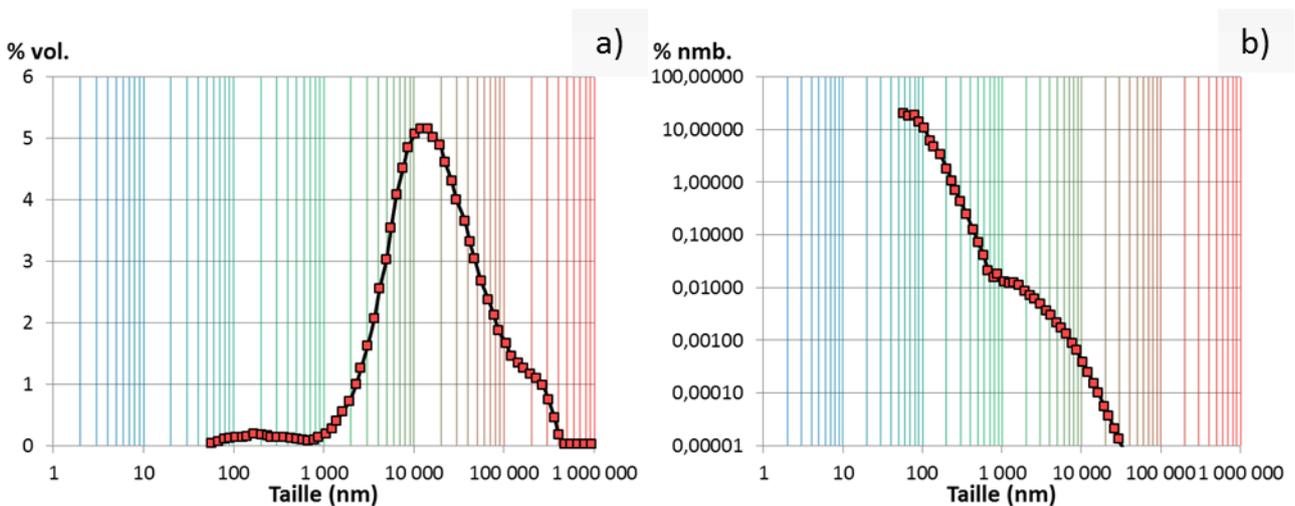


Figure III.4 : Analyse par granulométrie laser des poudres issues de la mécanosynthèse montrant a) la fraction volumique associée à chaque objet analysé (grain ou agglomérat) en fonction de la taille de cet objet. En b) est représenté cette fois-ci le pourcentage en nombre de ces objets en fonction de leurs tailles.

Les résultats de l'analyse par granulométrie sont comparés aux observations réalisées par Microscopie Electronique en Balayage. La figure III.5.a) montre la morphologie des poudres

obtenues par mécanosynthèse. Les grains de poudres sont sous forme d'agglomérats pouvant atteindre des tailles de 20 μm ou épisodiquement supérieures à 20 μm . Ces grains ont des tailles au moins inférieures à 1 μm mais la résolution du MEB ne permet pas de les observer. Ces résultats sont en accord avec l'analyse par granulométrie laser.

L'homogénéité des poudres a été vérifiée en utilisant le mode « électrons rétrodiffusés » (Fig. III.5.b)) sur une préparation polie miroir. La phase matrice grise correspond au composé $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ et les inclusions sombres à une phase plus légère. Afin de déterminer qualitativement la nature chimique de ces inclusions, une microanalyse EDX a été réalisée sur la zone observée à la figure III.5.c). Comme le montre la cartographie élémentaire (Fig. III.5.d)), les taches sombres visibles dans les particules de la poudre (Fig. III.5.c)) correspondent à des inclusions de Si. Ce résultat est en adéquation avec l'impureté de Si détectée sur le diffractogramme de RX (Fig. III.2).

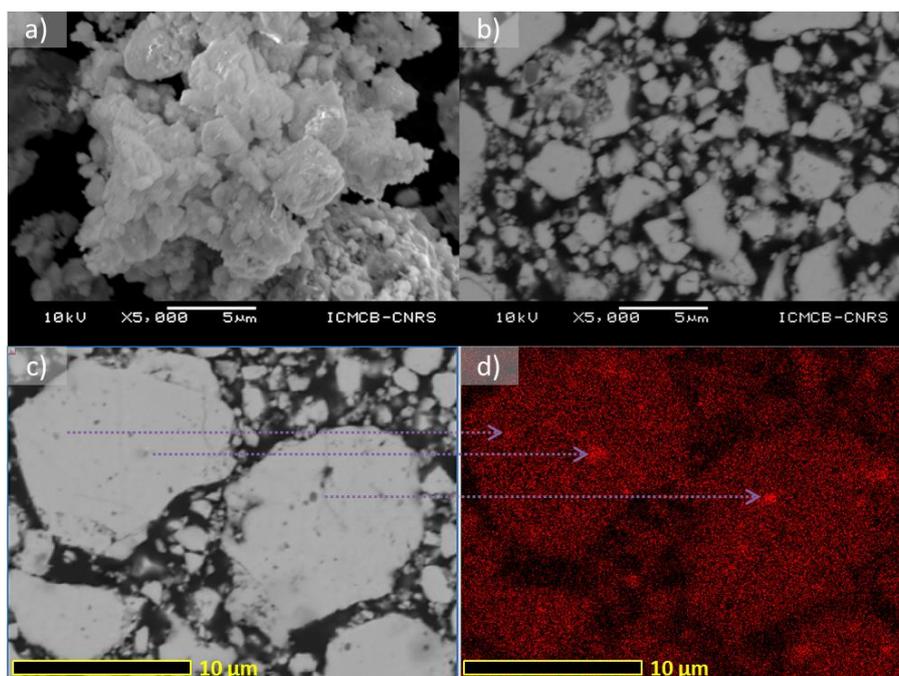


Figure III.5 : Observation MEB en électrons secondaires a) de la morphologie des poudres de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ obtenues après mécanosynthèse. Observation en électrons rétrodiffusés b) de ces mêmes poudres polies pour visualiser les variations de composition chimiques. Cartographie par microanalyse EDX en Si d) de la zone observée en électrons rétrodiffusés c).

Pour observer la taille des grains constituant ces agrégats, les poudres ont été analysées par Microscopie Electronique en Transmission (MET). La figure III.6.a) montre un agrégat de ces grains d'un diamètre d'environ 100 nm, en adéquation avec les résultats de la granulométrie laser. La figure III.6.b) est un agrandissement de la figure III.6.a) où il est possible d'observer les différents

grains constituant la poudre (contour avec les tirets rouges). La taille de ces domaines cristallisés est d'environ 20 à 30 nm ce qui est en accord avec les résultats obtenus par la droite de Williamson-Hall. On notera qu'aucune phase secondaire n'est observée dans les grains constituant la poudre issue de la mécanosynthèse.

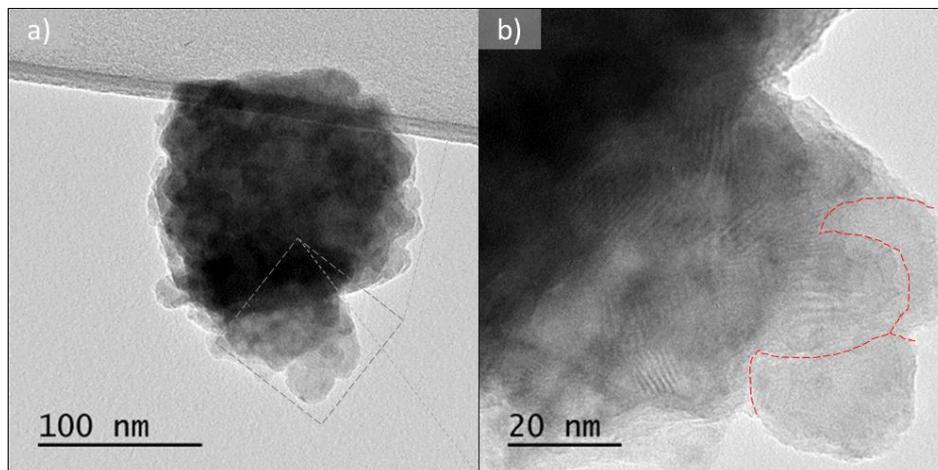


Figure III.6 : Observation MET à faible a) et fort b) grandissement des poudres de la phase $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. Sur la figure III.6.b) est dessiné en pointillé rouge ce qui correspond aux joints de grains.

III.1.3. Conclusion

Le procédé de mécanosynthèse permet d'obtenir la phase $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$ avec la bonne stœchiométrie et présentant très peu d'impuretés (Si). La poudre est composée d'agrégats d'environ 15 μm de diamètre eux-mêmes constitués de grains d'environ 30 nm de diamètre.

Nous allons étudier dans la deuxième partie de ce chapitre la microstructure et les propriétés thermoélectriques de matériaux massifs obtenus par densification par frittage flash de ces poudres nanométriques.

III.2. Microstructures et propriétés thermoélectriques des alliages nanostructurés $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$: influence des conditions de frittage par SPS

Un cycle SPS classique comprend une montée en température et un palier isotherme précédant le retour à la température ambiante (Fig. III.7). Dans la suite de ces travaux, nous

évaluerons l'influence de : (1) la vitesse de chauffe, (2) la température et (3) la durée du palier isotherme sur les propriétés thermoélectriques des alliages $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$ ($x=0$; 0,0075 et 0,0125).

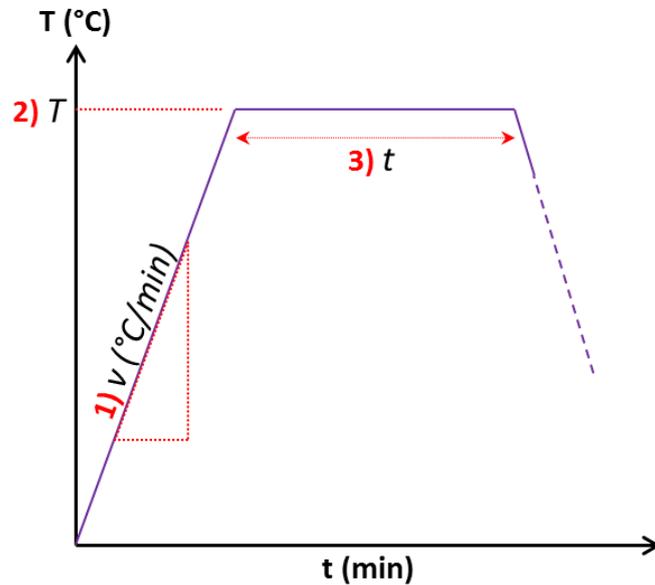


Figure III.7 : Schéma d'un thermogramme classiquement utilisé pendant la densification de poudres par le procédé SPS. Les paramètres influençant la densification sont 1) la vitesse de montée en température, 2) la température de plateau et 3) la durée du plateau isotherme. Les tirets violets représentent la descente en température.

III.2.1. Procédure expérimentale

III.2.1.1. Technique SPS

L'équipement utilisé pour réaliser la densification par SPS des poudres est le Dr. Sinter lab[®] 515S (Fig. III.8.a)). L'intérêt d'un tel équipement est son système de chauffage faisant traverser des « pulses » de courant au sein du matériau. En délivrant des intensités pouvant atteindre 500 A, il est possible d'atteindre des vitesses de chauffe du matériau atteignant les $500\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Fig. III.8.b) et c)).

Les pastilles obtenues ont un diamètre de 10 mm et une épaisseur comprise entre 2 et 3 mm. La figure III.8.d) montre l'état d'une pastille densifiée par SPS après que sa surface ait été rectifiée. Le suivi de la température est réalisé à l'aide d'un thermocouple. Il est logé au niveau d'un trou créé au sein de l'enceinte graphite et permet de contrôler la température de frittage.

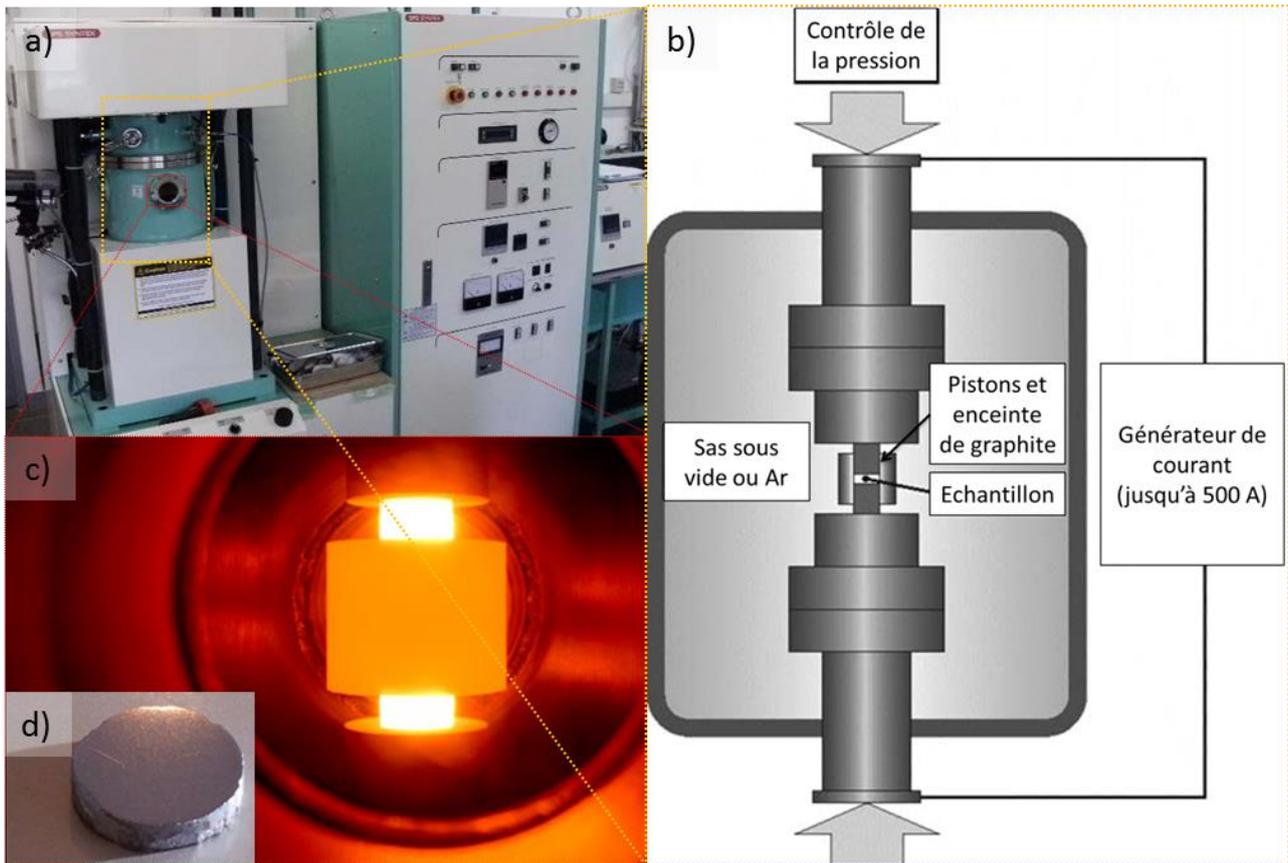


Figure III.8 : Photographie a) du système de densification Dr Sinter lab® 515S incluant de la droite vers la gauche le contrôleur de pression, le panneau central de contrôle (température, intensité et tension générée, vide, etc.) et le sas placé sous vide ou sous atmosphère inerte comportant les éléments en graphite servant à la densification. En b) est représenté le schéma du système de densification où l'échantillon est placé entre deux pistons et dans lequel un courant le traverse afin d'effectuer la densification des poudres. En c) est montré le système pistons + moule lorsque les pulses de courant traversent les pistons, la matrice et le matériau et entraîne le chauffage des poudres. En d) est montrée la photo d'une pastille après densification SPS et rectifiée sur ses deux surfaces.

De plus, un dilatomètre (Fig. III.8.b)) permet de suivre en continu l'évolution de la hauteur du piston ΔL pendant la densification du matériau. Cette mesure est primordiale pour calculer l'évolution en temps et en température de la densité D . La densité initiale sous charge est définie comme :

$$D_0 = D_{max} \left(\frac{L_0 - \Delta L_{max}}{L_0} \right) \quad (III.1)$$

avec D_{max} la densité du matériau après densification SPS, L_0 la hauteur initiale du composé sous charge (50 ou 100 MPa) et ΔL_{max} la variation maximale de la hauteur du piston. L'évolution de la densité est définie comme :

$$D = D_0 \left(\frac{L_0}{L_0 - \Delta L} \right) \quad (\text{III.2})$$

En combinant les équations III.1 et III.2, on peut réécrire :

$$D = D_{max} \left(\frac{L_0 - \Delta L_{max}}{L_0 - \Delta L} \right) \quad (\text{III.3})$$

La représentation graphique de l'évolution de la densité en fonction de la température peut être considérée comme la « carte d'identité » d'un matériau car elle est très sensible à la nature de ce dernier. Cette représentation graphique nous a permis de s'assurer de la reproductibilité de la synthèse des poudres nanométriques.

Pendant la densification, les éléments en graphite et le matériau à densifier vont se dilater sous l'effet de la température. Il est donc nécessaire de corriger les courbes de dilatométrie afin d'obtenir les vraies valeurs de ΔL liées à la densification. Cependant, il a été décidé de négliger l'effet de dilatation du composé. En effet, le coefficient de dilatation du matériau Mg_2Si est de seulement $\alpha = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à la pression atmosphérique [109]. Cela correspond par exemple à une fluctuation de 0,01 mm à 700 °C pour un matériau de 2 mm d'épaisseur. La figure III.9 montre l'effet de cette dilatation des éléments en carbone en fonction de la température. Deux pressions de 50 et 100 MPa ont été utilisées pour les densifications et les courbes représentent la moyenne calculée pour plusieurs tests de « densification » à vide (sans les poudres). Cette dilatation des pistons sera d'autant plus contrainte que la pression appliquée est élevée, comme observé sur cette même figure.

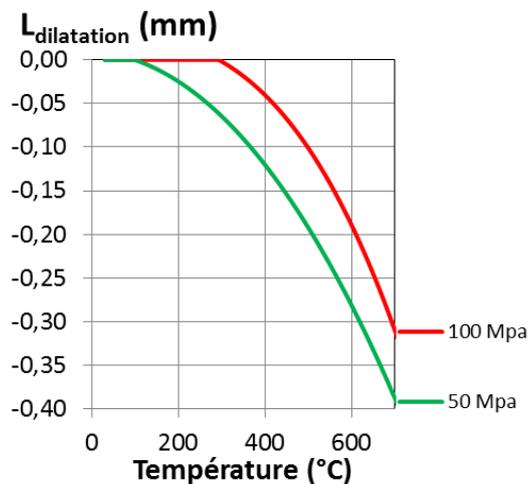


Figure III.9 : Mesures de dilatométrie représentant la dilatation des éléments en graphite en fonction de la température de densification. En vert est représentée la courbe lorsqu'une pression de 50 MPa est appliquée et en rouge lorsqu'une pression de 100 MPa est appliquée.

Par ailleurs, les siliciures et stannures de magnésium ont un comportement fragile. De nombreux essais de densification ont conduit à la rupture des pastilles densifiées. Pour éviter ce problème, des feuillets de papyex ont été placés autour des poudres pour accommoder les contraintes mécaniques durant le frittage. De plus, une descente en température de $25\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ a été appliquée afin de minimiser les gradients thermiques entre le cœur de la pastille et sa surface. Enfin, la pression est relâchée de façon progressive en fin de plateau isotherme à haute température, là où nos matériaux ont un comportement moins fragile. Afin de s'assurer qu'il n'y ait ensuite aucune contamination par le carbone provenant du papyex et du creuset en graphite, les pastilles cylindriques ont été polies mécaniquement sur les deux faces et sur les bords.

III.2.1.2. Caractérisations structurale et microstructurale des matériaux massifs

Le paramètre de maille et la structure cristallographique du matériau après densification SPS sont déterminés par l'analyse de diffraction des rayons X sur poudres. Pour cela, un échantillon est prélevé sur les pastilles densifiées puis broyé à la main dans un mortier en agate. Pour ces analyses de DRX, l'appareil PANalytical® X'Pert est utilisé.

La microstructure des pastilles densifiées est caractérisée par MEB (JEOL® 6700 FEG-SEM (FEG : « Field Electron Gun »). Deux types d'observations sont réalisés : le premier, en mode électrons secondaires, concerne l'étude du faciès de rupture et permet de juger de la densification du matériau, et le deuxième, en mode électrons rétrodiffusés, correspond à l'observation de l'homogénéité chimique ainsi que des porosités présentes. A cette fin, les échantillons ont été enrobés dans une résine phénolique chargée de carbone conducteur (PRESI®) puis le tout a été poli miroir.

La microstructure a également été observée en Microscopie Electronique en Transmission (MET) en utilisant le microscope JEOL® 2200 FS. Le matériau est tout d'abord poli mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ $200\text{ }\mu\text{m}$ puis est collé sur une lame mince de cuivre de 3 mm de diamètre et de $50\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. L'amincissement du matériau est ensuite réalisé en utilisant le « Precision Ion Polishing System » (PIPS) de Gatan®. Cet amincissement par faisceau d'ions Ar^+ a été réalisé à 8 keV et avec un angle incident de 8° pour l'attaque du matériau.

III.2.1.3. Caractérisation des propriétés thermoélectriques

La conductivité thermique du matériau est calculé à partir des trois propriétés : $\kappa = \rho\alpha C_p$, avec ρ la masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), C_p la capacité calorifique massique ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et α la diffusivité thermique ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) qui est mesurée par la méthode flash [110]. Pour cette dernière, la mesure s'effectue sur une pastille de 10 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur dont les faces sont parfaitement parallèles. Le matériel utilisé est le Laser Flash Apparatus 457 MicroFlash® NETZSCH

Par ailleurs, il arrive que certains matériaux présentent des porosités qui ont pour effet de diminuer la conductivité thermique du matériau. Dans le but de comparer seulement l'effet des paramètres nano/microstructuraux sur la conductivité thermique de réseau, on utilisera la conductivité thermique « sans porosité » que l'on note κ_{100} et dont l'équation empirique est : $\kappa_{100} = \frac{\kappa_{mesuré}}{1 - \frac{3}{2}\varphi_{porosités}}$ où $\varphi_{porosités}$ est la fraction volumique de porosités et $\kappa_{mesuré}$ la conductivité thermique mesurée [111].

La densité ρ des pastilles est mesurée après densification SPS par la méthode d'Archimède. Afin d'éviter l'oxydation de ces composés à base de magnésium, les mesures ont été réalisées dans de l'éthanol. Les mesures sont répétées trois fois.

La capacité calorifique du matériau est déterminée en utilisant le calorimètre différentiel à balayage (DSC) DSC 8500 de chez PerkinElmer®. Après avoir réglé la ligne de base, le calorimètre est calibré à partir d'un disque de saphir de masse connue. Une masse d'environ 40 mg du matériau densifié a ensuite été introduite dans des creusets en Al. Pour chaque mesure, 3 cycles en température avec des vitesses de montée et de descente en température de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et des isothermes d'une minute à 100 et 400 °C sont réalisés. La capacité calorifique calculée est une moyenne des résultats obtenus sur ces trois cycles.

La figure III.10.a) présente les évolutions en température de la capacité calorifique de trois matériaux dopés $x_{\text{Sb}}=0,0125$ et densifiés par SPS. Des mesures sur trois matériaux sont réalisées pour s'assurer de la reproductibilité des mesures et la reproductibilité du procédé de mécanosynthèse. Pour ces densifications, trois températures différentes de plateau ont été utilisées afin de vérifier l'indépendance du C_p vis-à-vis de la microstructure.

Les résultats montrent trois courbes de C_p qui se superposent pour les trois échantillons (Mat. 1, 2 et 3). On confirme que la microstructure du matériau n'a pas ou peu d'influence sur le

Cp. Ces trois courbes sont moyennées pour former une courbe type (Moy. Exp) qui sera utilisée pour calculer la conductivité thermique. Cette courbe moyennée est comparée aux valeurs issues de la littérature [2] (Fig. III.10.b)). Ces auteurs obtiennent des valeurs légèrement plus faibles que les nôtres. Cependant, la différence entre ces deux résultats est faible lorsqu'on les compare aux valeurs pour les composés binaires [112] [113].

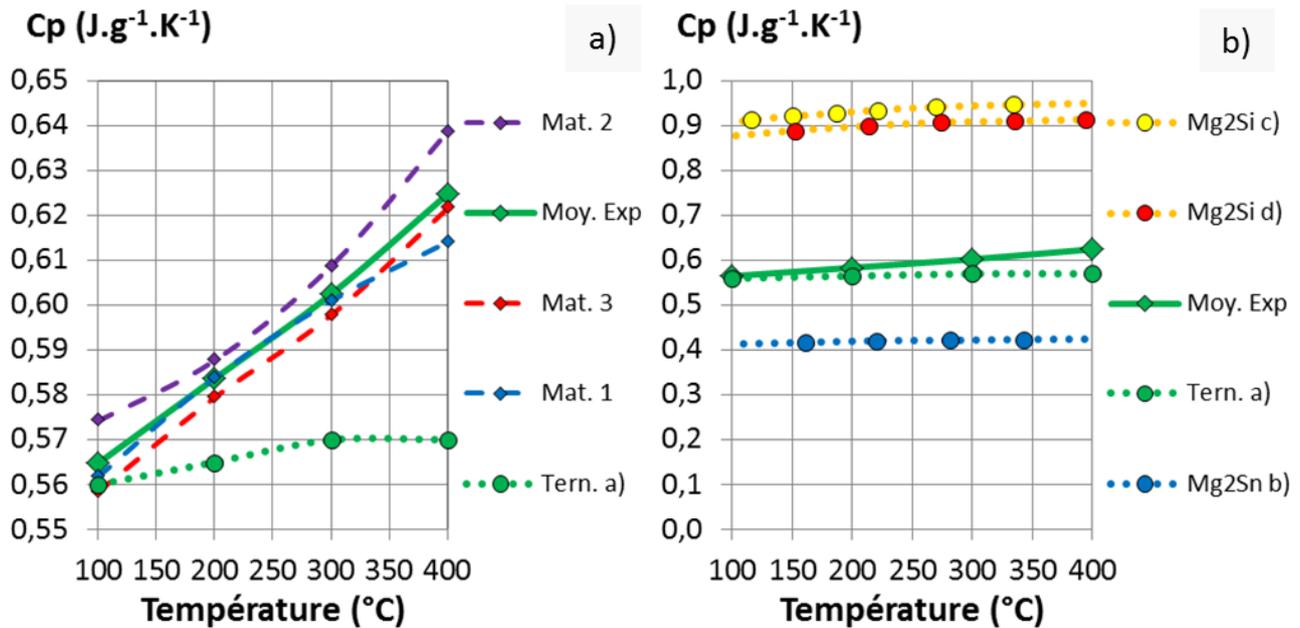


Figure III.10: En a) sont représentées les capacités calorifiques expérimentales des matériaux $Mg_2Si_{0.3875}Sn_{0.6}Sb_{0.0125}$ densifiés à trois températures différentes (Mat. 1 : tirets bleus, Mat. 2 : tirets violets, Mat. 3 : tirets rouges). La ligne verte représente la moyenne de ces trois valeurs. En pointillés verts sont représentés les résultats issus de la littérature. En b) est représentée la capacité calorifique moyenne expérimentale (ligne verte) comparée aux valeurs issues de la littérature pour le composé ternaire [2] (pointillés verts), les composés binaires Mg_2Si [112] (pointillés orange) et Mg_2Sn [113] (pointillés bleu).

Les mesures de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck sont réalisées simultanément à l'aide de l'appareil ZEM 3 ULVAC®, en collaboration avec le CEA-TECH/LITEN, sur des parallélépipèdes de dimensions 2 mm*2 mm*8 mm extraits des pastilles à l'aide d'une scie à fil diamanté. Le lubrifiant utilisé pour cette découpe est l'éthanol.

III.2.2. Résultats et discussion

Dans cette partie nous présentons la caractérisation structurale et microstructurale, ainsi que les propriétés thermoélectriques, des alliages massifs $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$ non dopés ($x = 0$) et dopés ($x \neq 0$) obtenus par densification SPS des nanopoudres présentées au §III.1. L'influence de trois

paramètres du procédé SPS (la vitesse de chauffe, la température et la durée du palier isotherme) est discutée.

III.2.2.1. Structure et microstructure des alliages massifs $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$

La Figure III.11 donne deux diffractogrammes de RX représentatifs montrant les similitudes et différences avant et après frittage SPS de la poudre issue de la mécanosynthèse. Que le matériau soit dopé ou non dopé, le procédé de densification permet de conserver la phase initialement formée par mécanosynthèse, à savoir la solution solide ternaire $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. Les seules différences observées sont : (1) une largeur intégrale sous les pics plus étroite pour les matériaux densifiés, qui reflète l'augmentation de la taille des domaines cristallins, et (2) la disparition des impuretés de Si indiquant sa probable mise en solution dans la phase matrice. Cette deuxième remarque est confirmée par l'évolution du paramètre de maille qui passe de $a=6,634 \text{ \AA}$ à $a=6,630 \text{ \AA}$ et qui correspond à l'introduction d'un composé plus petit au sein de la maille cristalline.

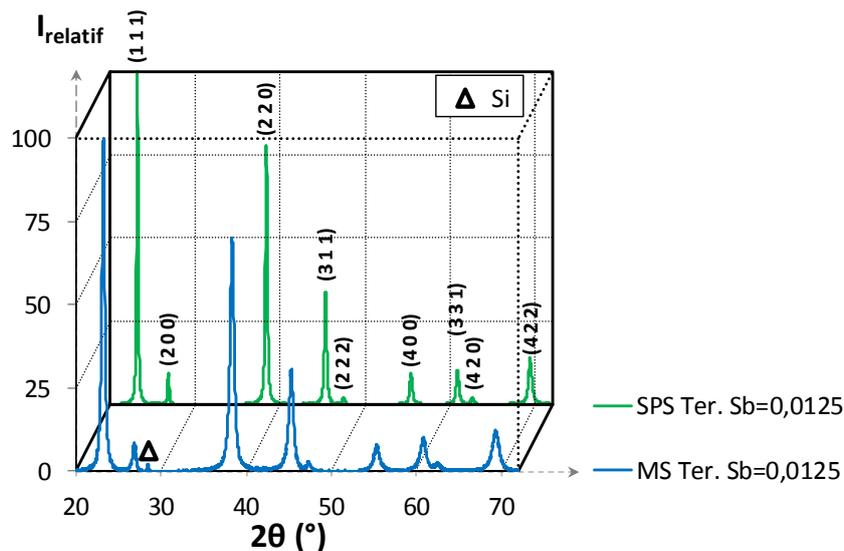


Figure III.11 : Diffractogrammes de RX sur des matériaux $Mg_2Si_{0.3875}Sn_{0.4}Sb_{0.0125}$ obtenus par mécanosynthèse avant (MS Ter. Sb=0,0125 courbe bleue) et après densification par SPS (SPS Ter. Sb=0,0125 courbe verte).

La Figure III.12 montre deux microstructures caractéristiques des alliages $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$ obtenus pour deux différentes combinaisons de vitesse chauffe et température de frittage, correspondant à deux extrêmes :

- (1) Vitesse faible ($100 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) / température basse ($550 \text{ } ^\circ\text{C}$) : le matériau présente une densité relative de seulement 85 %, la micrographie MEB (Fig. III.12.a)) montre la présence

de nombreuses porosités. Par ailleurs, la micrographie en MET permet de déterminer la taille des grains de l'ordre de 50 nm (Fig. III.12.c)), ce qui correspond à une augmentation de 70% par rapport à la taille initiale des grains de la poudre.

- (2) Vitesse élevée ($200\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) / température haute ($620\text{ }^{\circ}\text{C}$) : la densité relative est de 100 % dans ces conditions. On peut remarquer l'absence de porosité sur la micrographie MEB (Fig. III.12.b)). L'analyse MET (Fig. III.12.d)) montre que la taille des grains a augmenté dans des proportions très importantes, passant de 30 nm (dans la poudre initiale) à plus de 200 nm dans le matériau densifié.

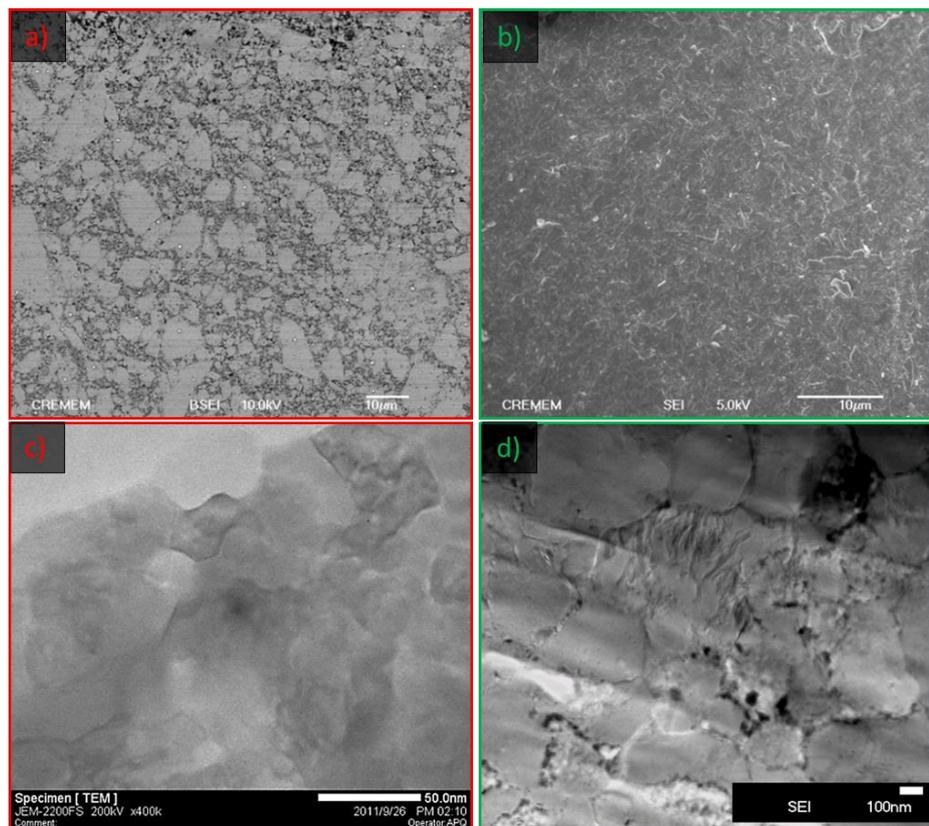


Figure III. 12 : Représentation graphique des diverses densifications réalisées par SPS sur le matériau non dopé en fonction de la température de densification et de la vitesse de montée en température. Le cadre rouge représente les matériaux dont la conduction est de type -p à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) et c)) et le cadre vert aux matériaux de type -n (b) et d)). Les clichés MEB sont en haut et les clichés MET en bas.

III.2.2.2. Dépendance thermique des propriétés thermoélectriques de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ (non dopé)

On observe aux figures III.13 et III.16 une augmentation de la conductivité électrique avec l'augmentation de la température de l'échantillon. Ce comportement est caractéristique d'un semi-conducteur. Comme l'indique la statistique de Fermi-Dirac, qui décrit la distribution énergétique des fermions, la probabilité pour qu'un état d'énergie E_k (de vecteur d'onde k) soit occupé par un électron à une température T est donnée par la fonction :

$$f_0(E_k) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_k - E_f}{k_B T}\right) + 1} \quad (\text{III.4})$$

où k_B est la constante de Boltzmann et E_f est l'énergie de Fermi.

Ainsi, lorsque la température augmente, un plus grand nombre d'électrons (ou de trous) passe dans la bande de conduction (ou de valence). Par conséquent, le nombre de porteurs de charge, N , participant à la conduction augmente, ce qui entraîne un accroissement de la conductivité électrique conformément à l'expression :

$$\sigma = Ne\mu \quad (\text{III.5})$$

où e est la charge de l'électron et μ est la mobilité des porteurs de charge.

La figure III.13.c) montre la dépendance thermique du coefficient Seebeck. Celui-ci diminue lorsque la température augmente, ce qui est également classiquement observé pour des semi-conducteurs non dégénérés à gap d'énergie relativement faible. En effet, lorsque la bande interdite est étroite et que l'énergie de Fermi se trouve au sein du gap (semi-conducteur non dégénéré), la statistique de Fermi-Dirac indique que les deux types de porteurs de charge (les électrons et les trous) peuvent contribuer à la conductivité :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \quad (\text{III.6})$$

avec les indices n et p correspondant, respectivement, à la bande de conduction (type -n) et la bande de valence (type -p).

Cet effet bipolaire [19] est activé avec la température et a pour conséquence de dégrader le coefficient Seebeck, comme le montre l'expression suivante :

$$S = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (\text{III.7})$$

A l'opposé, lorsque l'énergie de Fermi est en dehors de la bande interdite (semi-conducteur dégénéré), cet effet intervient à plus haute température puisqu'un seul type de porteur de charge domine la conduction électronique.

L'évolution en température de la conductivité thermique est non monotone comme le montre la figure III.13.c) : elle commence par diminuer puis passe par un minimum à 200 °C avant d'augmenter avec la température. Dans les semi-conducteurs, le transport de chaleur est

généralement dominé par la conduction des phonons, κ_{res} . Quand la température augmente, le libre parcours moyen des phonons diminue car ces derniers interagissent de plus en plus fortement entre eux. Comme l'indique la formule de Debye, $\kappa_{res} = \frac{1}{3}Cv\Lambda_{eff}$ (avec C la capacité calorifique volumique, v la vitesse du son et Λ_{eff} le libre parcours moyen des phonons), la diminution du libre parcours moyen des phonons entraîne une diminution de la conductivité thermique de réseau. Par conséquent, le comportement observé - une augmentation de la conductivité thermique au-delà de 200°C - indique qu'une 3^{ème} contribution domine la conductivité thermique de l'alliage $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ à haute température. Dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré à faible gap d'énergie, cette 3^{ème} contribution peut provenir de l'effet bipolaire : la chaleur est transportée via la formation endothermique de paires électron-trou du côté chaud qui migrent ensuite vers le côté froid pour se dissocier via un processus exothermique [19]. La contribution bipolaire à la conductivité thermique s'exprime de la façon suivante :

$$\kappa_{bip} = \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} (S_n - S_p)^2 T \quad (III.8)$$

III.2.2.3. Influence de la vitesse de chauffe sur les propriétés thermoélectriques de $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ (non dopé)

Nous évaluons ici l'effet de la vitesse de chauffe sur les propriétés thermoélectriques. La figure III.13.a) présente les différents thermogrammes mesurés lors de la densification des poudres. Les trois vitesses de montée en température utilisées sont : 25 °C.min⁻¹, 50 °C.min⁻¹ et 100 °C.min⁻¹. Le plateau isotherme est équivalent pour ces trois densifications : 2 minutes à 600 °C. Les dépendances thermiques du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique, du facteur de puissance $PF=S^2\sigma$ et du facteur de mérite ZT de l'alliage de composition $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ sont présentées à la figure III.13.a)-d) en fonction des trois vitesses de chauffe.

On observe à la Figure III.13.b) que l'augmentation de la vitesse de chauffe entraîne une augmentation de la conductivité électrique et un changement de la nature des porteurs de charge puisque le Seebeck change de signe. On passe ainsi d'un semi-conducteur de type -n, typique pour cette famille de matériaux, à un semi-conducteur de type -p quand la vitesse de chauffe diminue. Ceci montre que pour l'alliage $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ les électrons et les trous contribuent tous deux de façon significative aux propriétés de transport. Ceci plaide en faveur d'une contribution bipolaire.

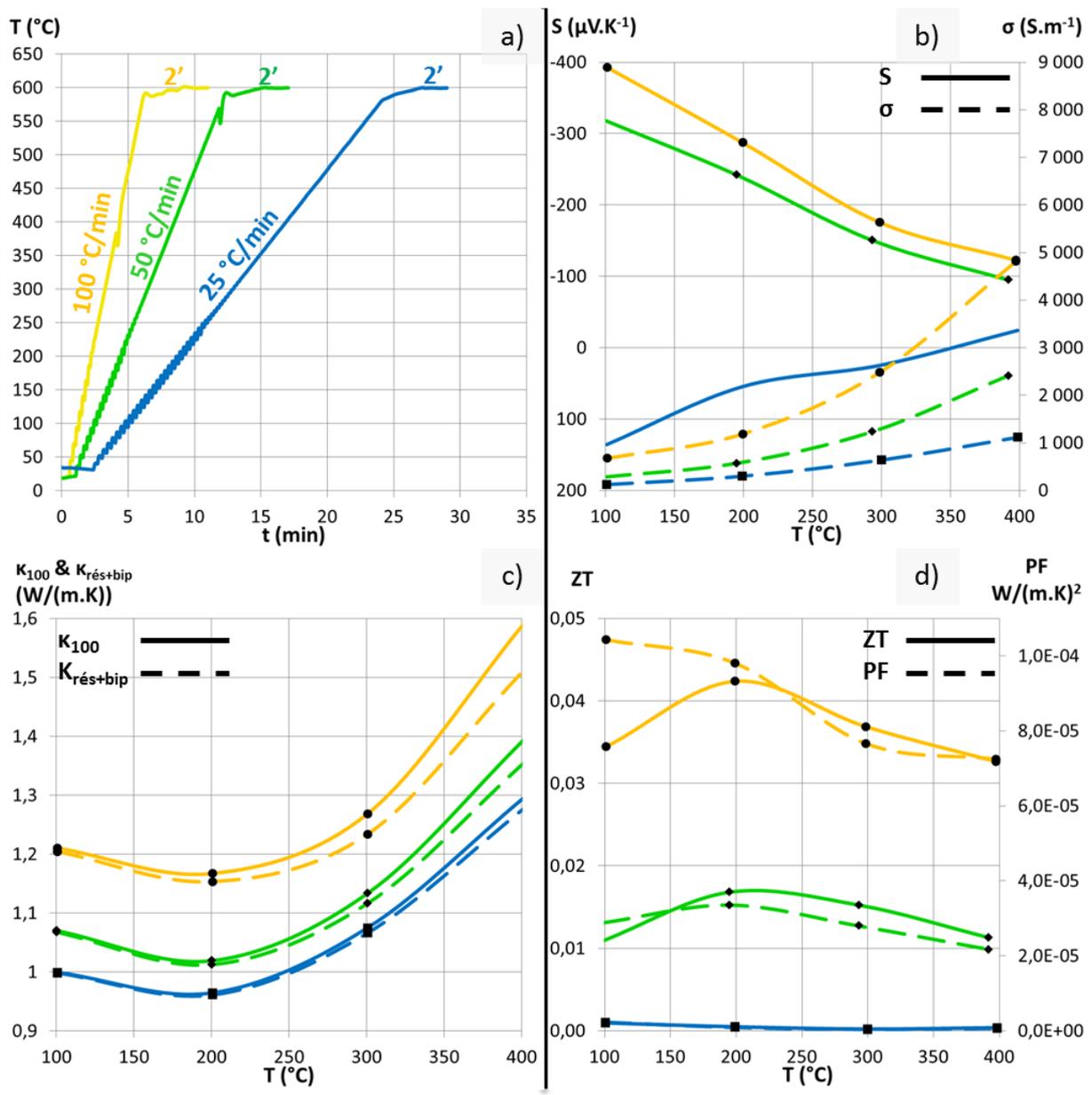


Figure III.13 : Thermogrammes mesurés a) lors de la densification des poudres non dopées $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. Le code couleur bleu, vert et orange représente respectivement une vitesse de densification de 25, 50 et 100 $^{\circ}C.min^{-1}$. En b) sont représentés le coefficient Seebeck (trait plein) et la conductivité électrique (tirets). En c) sont représentés la conductivité thermique du matériau sans porosités κ_{100} (trait plein) et les contributions bipolaires et de réseau à la conductivité thermique (tirets). En d) est représenté le facteur de mérite (trait plein) et le facteur de puissance PF (tirets).

A faible vitesse de chauffe ($25\ ^{\circ}C.min^{-1}$), la conduction se fait majoritairement par les trous. La proportion du nombre de trous par rapport au nombre d'électrons participant à la conduction est proportionnelle à la distribution de Fermi (Eq. III.4) pour les deux types de porteurs de charge. Cette distribution est seulement fonction de la température et de la position de l'énergie de Fermi vis-à-vis des bandes de valence et de conduction. Une conduction par les trous pour une vitesse de

chauffe à 25 °C.min⁻¹ correspond à une énergie de Fermi qui est plus proche de la bande de valence.

En augmentant la vitesse de chauffe (50 et 100 °C.min⁻¹), la conduction se fait maintenant majoritairement par les électrons, ce qui indique que le niveau de Fermi est dans ce cas plus proche de la bande de conduction. En résumé, la vitesse de chauffe a pour conséquence la modification de la position du niveau énergétique de Fermi et son augmentation entraîne le déplacement de E_f vers la bande de conduction.

Afin d'analyser l'effet de la variation de E_f sur les propriétés électroniques, nous allons considérer deux cas de figure : (1) $\sigma_{n(p)} \gg \sigma_{p(n)}$ quand un type de porteur de charge domine la conduction, et (2) $\sigma_n \cong \sigma_p$ quand il y a double conduction.

(1) Si $\sigma_{n(p)} \gg \sigma_{p(n)}$ alors : $S \approx S_{n(p)}$. Le coefficient Seebeck $S_{p,n}$ s'exprime de la façon suivante [20] [114] [115] :

$$S_{p,n} = \pm \frac{k_B}{e} \left(\eta_{p,n} - \frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+\frac{3}{2}}(\eta_{p,n})}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+\frac{1}{2}}(\eta_{p,n})} \right) \quad (\text{III.9})$$

avec e la charge élémentaire de l'électron, $\eta_{p,n} = \frac{E_{Fp,n}}{k_B T}$ l'énergie de Fermi réduite pour la bande de valence et de conduction (p et n respectivement), r le paramètre de diffusion intervenant dans l'expression du temps de vie des phonons $\tau = \tau_0 \cdot E_k^r$ et $F_a(\eta) = \int_0^\infty f_0(\xi) \cdot (\xi)^a \cdot d\xi$ l'intégrale de Fermi avec $\xi = \frac{E_k}{k_B T}$ l'énergie réduite.

NB : les expressions des équations III.9-11 proviennent de la résolution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation des électrons [114] [115].

La figure III.14 montre les variations du coefficient Seebeck calculé via l'équation III.9 pour différentes valeurs de l'énergie de Fermi réduite. Le calcul indique que le coefficient Seebeck diminue en valeur absolue quand le niveau de Fermi augmente (autrement dit quand il se rapproche de la bande de conduction). Nos résultats expérimentaux montrent une tendance inverse puisqu'on observe une augmentation en valeur absolue du coefficient Seebeck quand on passe de p à n c'est-à-dire quand le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction. On peut en conclure que, pour les matériaux non dopés, nous ne nous trouvons pas dans le cas de figure où un type de porteurs de charge (les électrons) domine la conduction.

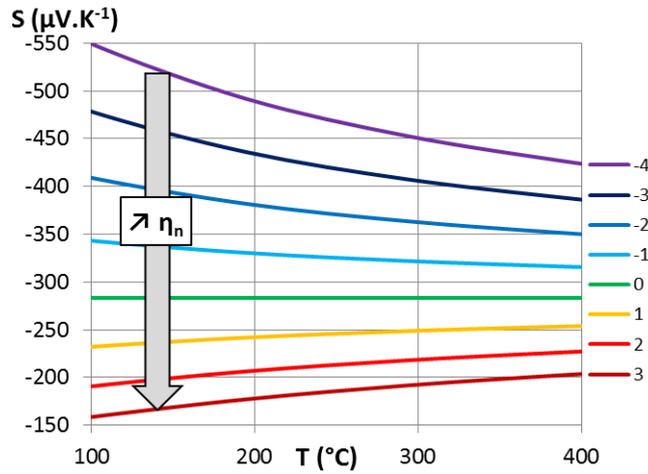


Figure III.14 : Evolution en température du coefficient Seebeck pour un semi-conducteur de type -n en fonction de l'énergie de Fermi réduite. Calculs réalisés en prenant $r=0,5$.

(2) Si $\sigma_n \cong \sigma_p$ (double conduction). Il faut alors prendre en compte les expressions de $\sigma_{n,p}$ dans le coefficient Seebeck général. La conductivité électrique dépend du nombre de porteurs de charges $N_{n,p}$ et de leurs mobilités $\mu_{n,p}$ (Eq. III.5).

L'expression de $N_{n,p}$ est de la forme :

$$N_{p,n} = \frac{m^{*3/2}\sqrt{2}}{\pi^2\hbar^3} (k_B T)^{3/2} \cdot F_{1/2}(\eta_{p,n}) \quad (\text{III.10})$$

avec m^* la masse effective des électrons (ou trous) et \hbar la constante de Planck réduite. La mobilité des porteurs de charges $\mu_{p,n}$ est :

$$\mu_{p,n} = \frac{2}{3} \frac{e}{m^*} \tau_{0p,n} (k_B T)^r \left(r + \frac{3}{2} \right) \frac{F_{r+\frac{1}{2}}(\eta_{p,n})}{F_{1/2}(\eta_{p,n})} \quad (\text{III.11})$$

avec $\tau_{0p,n}$ qui est le temps de relaxation des électrons ou trous.

L'influence du niveau de Fermi sur le nombre de porteurs de charges et leur mobilité en fonction de la température est montrée à la figure III.15 (pour une valeur de r également prise égale à 0,5 et un temps de relaxation pris comme constant). On constate que le nombre de porteurs de charge est très largement influencé par la variation du niveau de Fermi tandis que la mobilité ne varie presque pas. On vérifie ainsi que c'est bien la variation du nombre de porteurs de charges, résultant du déplacement du niveau de Fermi, qui contrôle le coefficient Seebeck en raison de la dépendance de ce dernier vis-à-vis de la conductivité électrique.

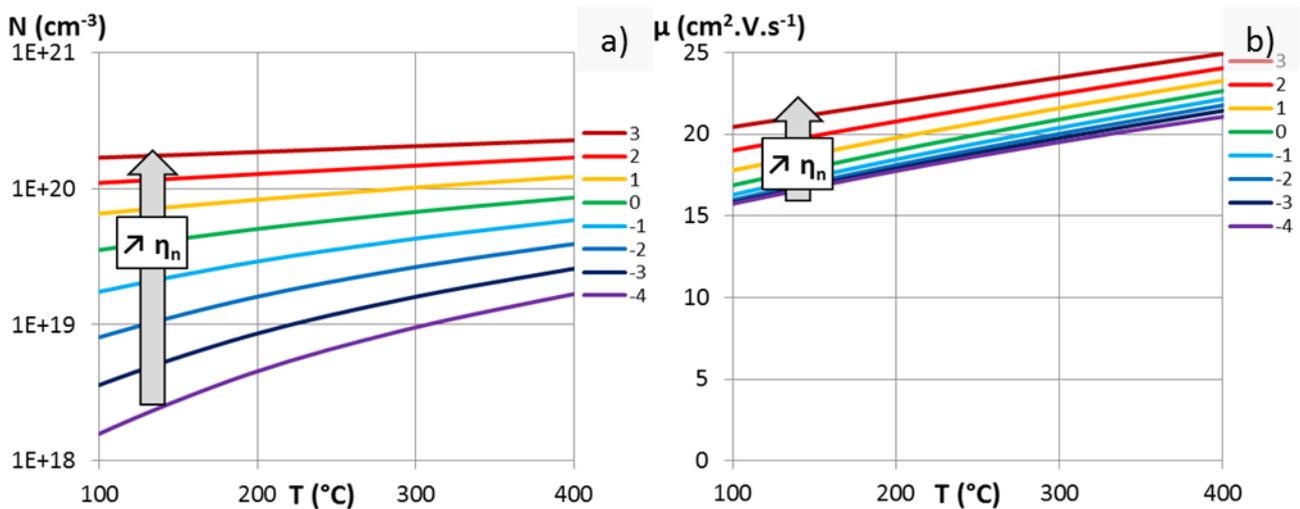


Figure III.15 : Evolution en température du coefficient Seebeck pour un semi-conducteur de type -n en fonction de l'énergie de Fermi réduite. Calculs réalisés en prenant $r=0,5$.

Finalement, on explique l'augmentation observée de la conductivité électrique en fonction de la vitesse de chauffe (Fig. III.13.b)) par une augmentation du nombre d'électrons au détriment du nombre de trous. Pour une vitesse de chauffe de $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, les trous dominent la conduction menant à un coefficient Seebeck positif. En augmentant la vitesse de chauffe, malgré que le coefficient Seebeck S_n diminue en valeur absolue quand l'énergie de Fermi augmente, la décroissance de σ_p sur plusieurs ordres de grandeurs entraîne une augmentation en valeur absolue du coefficient Seebeck total (Eq. III.7). Il en résulte une augmentation du facteur de puissance $S^2\sigma$ lorsque la vitesse de chauffe est augmentée.

Concernant la conductivité thermique du matériau (Fig. III.13.c)), l'augmentation de la vitesse de chauffe entraîne une augmentation (à $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$) de la conductivité thermique de réseau (de $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $1,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Cette tendance peut s'expliquer par une augmentation du libre parcours moyen des phonons liée à la croissance granulaire.

Il résulte de ces variations des propriétés une amélioration du facteur de puissance et du facteur de mérite.

III.2.2.4. Influence de la température de frittage (palier) sur les propriétés thermoélectriques de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ (non dopé)

Nous avons travaillé à vitesse de chauffage et temps de frittage constants, $200 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et 60 mins, respectivement, et quatre différentes températures de frittage entre 540 et 600 $^\circ\text{C}$.

Les dépendances thermiques des propriétés thermoélectriques des alliages $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ sont présentées à la figure III.16 en fonction de la température de frittage.

On observe des tendances similaires à celles constatées pour l'influence de la vitesse de chauffe, à savoir :

- (1) Une augmentation de la conductivité électrique avec la température de frittage même si cette tendance n'est pas respectée pour l'échantillon densifié à 580 °C.
- (2) Une diminution du coefficient Seebeck qui passe de valeurs positives (conduction par les trous) à des valeurs négatives (conduction par les électrons) quand la température de frittage augmente.
- (3) L'augmentation de σ et S entraîne est une augmentation du facteur de puissance $S^2\sigma$ et du facteur de mérite quand la température de frittage augmente.

Les mêmes causes produisant les mêmes effets, on peut expliquer ces comportements tendanciels par une augmentation de l'énergie de Fermi quand la température de frittage augmente.

Pour ce qui concerne la conductivité thermique, il n'est pas possible de dégager une tendance claire. On remarquera simplement que la contribution bipolaire, caractéristique d'un semi-conducteur non dégénéré, mène à haute température à une augmentation significative de la conductivité thermique. Cet effet est cependant retardé lorsque l'énergie de Fermi se rapproche de la bande de conduction, comme on peut le voir en comparant le matériau densifié à 600 °C par rapport au matériau densifié à 540 °C.

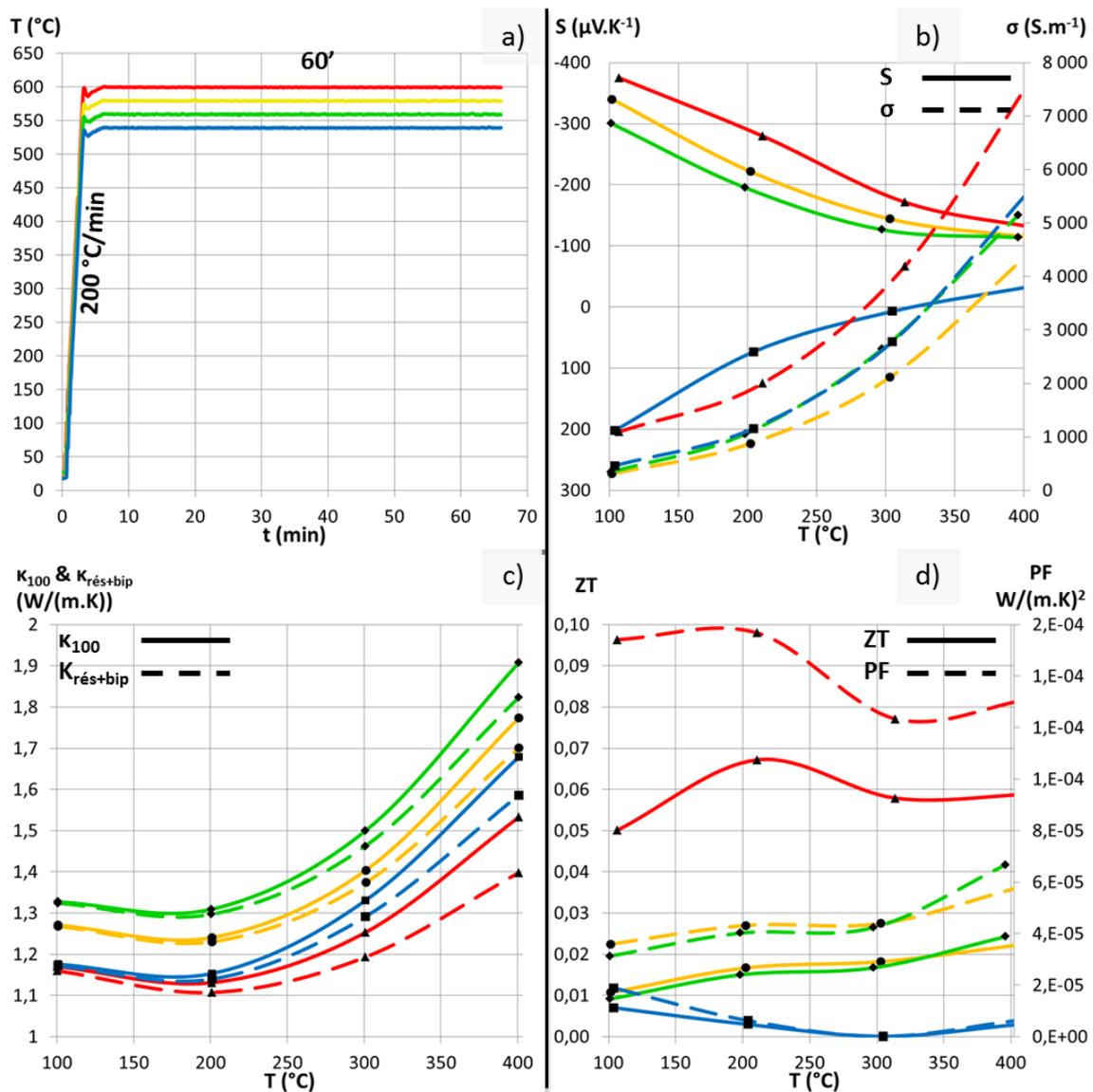


Figure III.16 : Thermogrammes mesurés a) lors de la densification des poudres non dopées $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. Le code couleur bleu, vert, orange et rouge représente respectivement une température de palier de densification de 540, 560, 580 et 600 °C. En b) sont représentés le coefficient Seebeck (trait plein) et la conductivité électrique (tirets). En c) sont représentés la conductivité thermique du matériau sans porosités κ_{100} (trait plein) et les contributions bipolaires et de réseau à la conductivité thermique (tirets). En d) sont représentés le facteur de mérite (trait plein) et le facteur de puissance PF (tirets).

III.2.2.5. Cartes n/p dans l'espace T-v et rôle de la microstructure

Nous pouvons résumer ainsi les observations réalisées aux § III.2.2.3. et III.2.2.4. :

- (1) Les alliages $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ (non dopés) nanostructurés se comportent comme des semi-conducteurs non-dégénérés dans lesquels les électrons et les trous contribuent de façon significative à la conductivité électrique (cas où $\sigma_n \cong \sigma_p$).

- (2) En modifiant la proportion relative de ces deux types de porteurs de charge, les paramètres de densification (vitesse de chauffage et température de frittage) changent le caractère n ou p du semi-conducteur.
- (3) Ainsi, l'augmentation de la vitesse de chauffe et/ou de la température de frittage favorise une conduction par les électrons (caractère n), ce qui traduit un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction, et a pour conséquence une augmentation de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck (en valeur absolue) et en conséquence du facteur de puissance et du facteur de mérite.

En représentant le signe du coefficient Seebeck dans un espace *température de frittage (T) - vitesse de chauffe (v)*, on obtient une carte faisant apparaître deux zones distinctes correspondant aux deux types de conduction observés (n et p) pour l'alliage $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ en fonction des conditions de frittage (Fig. III.17). De faibles vitesses de chauffe et/ou des températures de frittage basses conduisent à des semi-conducteurs de type -p tandis que des valeurs élevées de ces deux paramètres produisent des semi-conducteurs de type -n. On peut donc considérer que T et v représentent deux degrés de liberté permettant de sélectionner le type de conduction. Cependant, l'intérêt de tels leviers reste limité dans la mesure où dans la zone p les valeurs de ZT sont beaucoup plus faibles que dans la zone n.

L'analyse des propriétés présentée aux § III.2.2.3. et III.2.2.4. nous a permis de mettre en évidence le comportement de semi-conducteur non-dégénéré des alliages $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ (non dopés) dans lesquels les électrons et les trous contribuent aux phénomènes de transport. Le changement de type de porteur de charge avec T et v est la traduction d'un déplacement du niveau de Fermi dans le gap d'énergie relativement étroit ($E_g=0,46$ eV) : E_f se rapproche de la bande de conduction quand on emploie une vitesse de chauffe et/ou une température de frittage élevées, à l'opposé E_f est plus proche de la bande de valence quand T et/ou v sont faibles.

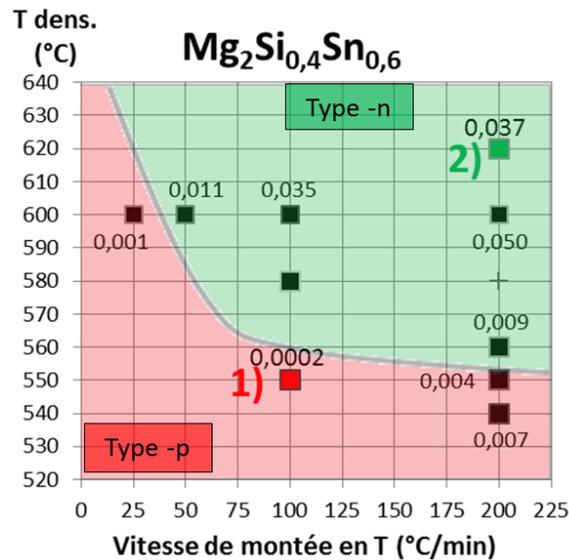


Figure III. 17 : Représentation graphique a) des diverses densifications réalisées par SPS sur le matériau non dopé (représentées par un carré) en fonction de la température de densification et de la vitesse de montée en température. La zone en rouge représente les matériaux dont la conduction est de type -p à 100 °C et la zone en vert les matériaux de type -n. Aux numéros 1) et 2) sont associées leurs micrographies issues du MEB et du MET présentés à la figure III.12.

On peut cependant s'interroger sur le mécanisme à l'origine de cette variation du niveau de Fermi avec T et v. D'un point de vue chimique et structural, rien ne permet de distinguer les matériaux placés dans les différentes zones de l'espace T-v comme cela a été montré au § III.2.2.1. Par contre, la microstructure des alliages massifs est très sensible aux conditions de frittage : elle présente de nombreuses porosités et des grains de très petites dimensions (50 nm) pour de faibles valeurs de T et v, tandis que l'on observe une diminution de la porosité et un grossissement granulaire quand T et v sont augmentées. Autrement dit, les matériaux poreux et présentant une grande quantité de joints de grains se comportent comme des semi-conducteurs de type -p alors que les matériaux denses et possédant moins de joints de grains se comportent comme des semi-conducteurs de type -n.

Comme l'illustre la Figure III.18, les joints de grains présentent de nombreux défauts tels que des liaisons coupées, des lacunes, etc. Il est connu que l'aptitude des joints de grains à agir comme sources de défauts ponctuels joue un rôle important dans de nombreux phénomènes et notamment les propriétés de transport. Nos résultats suggèrent que la formation de joints de grains et de porosités affecte la concentration relative des porteurs de charge (électrons et trous) et modifie la position du niveau de Fermi dans le gap d'énergie. Par ailleurs, Tobola *et al.* [76] ont montré par le calcul le rôle des lacunes de magnésium sur la position du niveau de Fermi dans les composés $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$. Les lacunes de magnésium se comportent comme des donneurs de trous

venant compenser l'introduction des électrons par l'antimoine [76]. En conséquence, on peut s'attendre à ce que la présence de lacunes de magnésium abaisse l'énergie de Fermi vers la bande de valence dans les matériaux non dopés, menant à une conduction de type p, et maintienne le niveau de Fermi dans la bande interdite pour les matériaux dopés n. Les résultats expérimentaux de Mars *et al.* [116] corroborent ces prévisions par la mise en évidence d'un comportement semi-conducteur des alliages $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$, et l'absence de transition semi-conducteur-métal, quand les concentrations de lacunes en magnésium et d'antimoine satisfont la relation $x = 2\delta$.

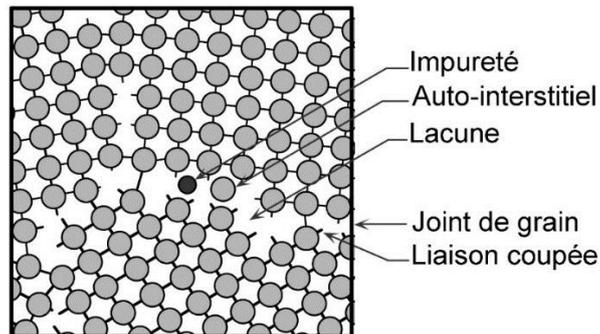


Figure III.18 : Schéma illustrant les défauts présents dans les joints de grains.

Si l'on se réfère à ces travaux, on peut raisonnablement émettre l'hypothèse suivante pour expliquer nos résultats : la présence de porosités et de joints de grains dans les alliages $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ favorise la formation de lacunes de magnésium qui, en jouant le rôle de donneurs de trous, compensent la conduction par les électrons. Ainsi, lorsque les quantités de porosités et de joints de grains sont importantes en raison des paramètres de densification SPS, le matériau devient un semi-conducteur de type -p. Autrement dit, le passage n vers p du semi-conducteur $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ observé quand T et/ou v diminuent, est provoqué par une importante concentration de lacunes de magnésium dont les sources principales sont les porosités et les joints de grains abondamment présents pour ces conditions de frittage.

Il existe un moyen simple de vérifier cette hypothèse : en introduisant de l'antimoine (un donneur d'électrons) dans un alliage $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, le passage n vers p ne devrait pas être observé dans le même espace T-v, en raison de la compensation des trous générés par les lacunes de magnésium. C'est ce que montre la figure III.19 où le signe du coefficient Seebeck des alliages dopés $Mg_2Si_{0.3925}Sn_{0.6}Sb_{0.0075}$ est représenté dans l'espace T-v. On remarque que les matériaux dopés présentent toujours le comportement d'un semi-conducteur de type -n. Le passage n vers p n'est effectivement jamais observé alors que les matériaux dopés et non dopés présentent la

même microstructure pour des couples T-v similaires. Ces résultats viennent corroborer le fait que les joints de grains et les porosités ont un effet antagoniste à l'égard du dopage à l'antimoine.

Ce travail montre que pour améliorer les propriétés thermoélectriques et augmenter le ZT, il est préférable : (1) de fritter à hautes températures (> 600°C) et avec des vitesses de chauffe élevées (> 100 °C.min⁻¹) afin de diminuer la porosité et la quantité de joints de grains à l'origine de la diminution du facteur de puissance, et (2) de doper de façon optimale avec un donneur d'électrons (tel que Sb). NB : les vitesses de chauffe ne peuvent pas dépasser les 200 °C.min⁻¹ car il a été montré qu'elles mènent systématiquement à la fusion locale du matériau sinon. Cependant, comme nous le verrons au Chap. IV, l'optimisation des propriétés thermoélectriques est une affaire de compromis car un grossissement granulaire trop important entraîne une augmentation de la conductivité thermique et donc une diminution du facteur de mérite ZT.

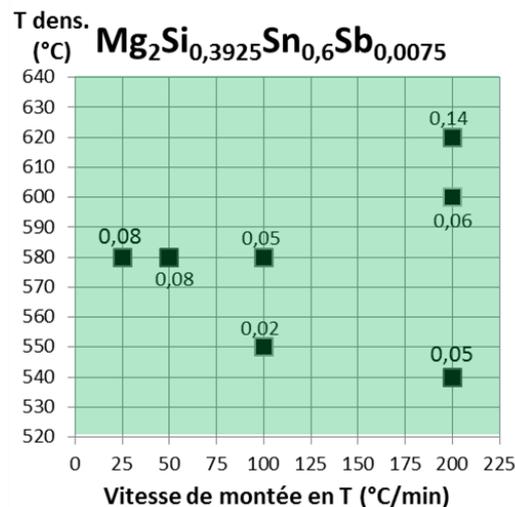


Figure III.19 : Représentation graphique a) des diverses densifications réalisées par SPS sur le matériau dopé $x_{Sb}=0,0075$ (représentées par un carré) en fonction de la température de densification et de la vitesse de montée en température. La zone en vert représente les matériaux dont la conduction est de type -n à 100 °C. Aux numéros 1) et 2) sont associés leurs micrographies issues du MET.

III.2.2.6. Evolution des propriétés en fonction du temps pour $Mg_2Si_{0,3925}Sn_{0,6}Sb_{0,0075}$ (dopé)

La figure III.20.a) montre les conditions SPS appliquées. Seule la durée du plateau isotherme varie : 0', 10' et 60', les autres paramètres étant fixés (vitesse de chauffe = 200 °C.min⁻¹ et température du plateau fixée = 620 °C).

Le matériau densifié pendant 60' se distingue nettement des autres. Il présente des conductivités électrique et thermique plus élevées du fait de la diminution de la porosité et du grossissement granulaire induit par le maintien à cette température. Le coefficient Seebeck pour ce long temps de palier est plus faible, ce qui s'explique par le fait que le matériau devient

progressivement un semi-conducteur dégénéré au fur et à mesure que l'énergie de Fermi se rapproche de la bande de valence. Autre conséquence de cette proximité, cette fois-ci positive, l'effet bipolaire est moins important : il fait sentir son influence à plus haute température, ce qui a pour effet de ralentir la décroissance du coefficient Seebeck avec la température. Il en résulte des facteurs de puissance et de mérite plus grands pour le matériau densifié pendant 60 mins (Fig. III.20.d)).

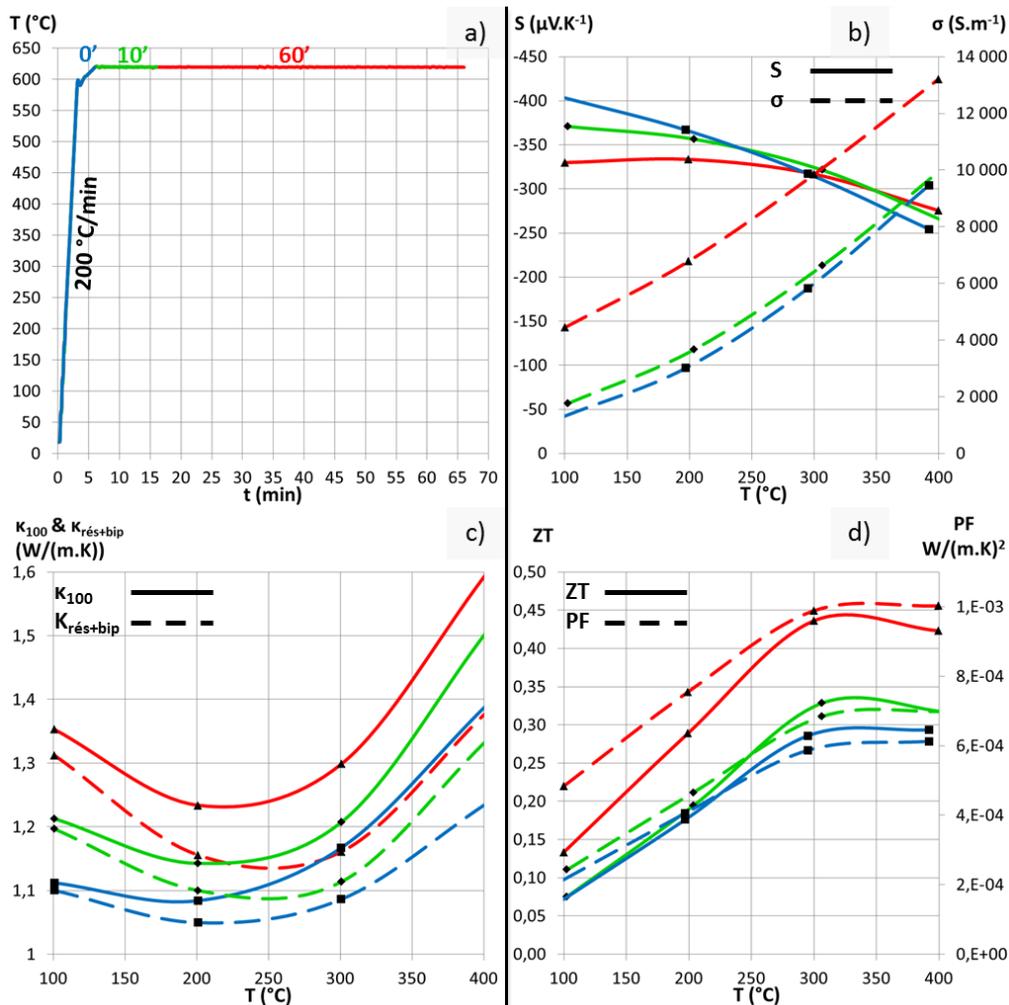


Figure III.20 : Thermogrammes mesurés a) lors de la densification des poudres dopées Mg₂Si_{0.3925}Sn_{0.6}Sb_{0.0075}. Le code couleur bleu, vert et rouge représente respectivement un temps de palier de densification de 2, 10 et 60 minutes. En b) sont représentés le coefficient Seebeck (trait plein) et la conductivité électrique (tirets). En c) sont représentés la conductivité thermique du matériau sans porosités κ_{100} (trait plein) et les contributions bipolaires et de réseau à la conductivité thermique (tirets). En d) sont représentés le facteur de mérite (trait plein) et le facteur de puissance PF (tirets).

III.2.2.7. Conditions optimales et propriétés de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$ (dopés)

Les résultats discutés dans les sections précédentes font ressortir plusieurs tendances sur l'effet des paramètres de frittage et du dopage, que nous avons utilisées comme des guides pour optimiser les propriétés des alliages $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$:

- (1) Des conditions sévères de frittage (vitesse de chauffe, température élevée et longue durée du pallier isotherme) favorisent la densification et le grossissement granulaire et, en conséquence, son caractère n. Ces caractéristiques sont à privilégier car elles contribuent à maximiser le facteur de puissance $S^2\sigma$. Cependant, elles entraînent aussi une augmentation de la conductivité thermique de réseau que l'on peut attribuer à une diminution de la surface des joints de grains jouant le rôle de diffuseur de phonons.
- (2) Le dopage permet de compenser l'effet des joints de grains qui agissent comme donneurs de trous. Nous avons donc travaillé avec une composition riche en antimoine, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$ (cas où $\sigma_n \gg \sigma_p$).

Nous avons testé deux températures de frittage, 620 et 650 °C, pour une vitesse de chauffe et une durée du plateau isotherme de 200 °C.min⁻¹ et 4 mins, respectivement. De plus, nous avons vérifié l'effet de conditions extrêmes de frittage sur les propriétés thermoélectriques et la microstructure, avec une température et une durée de frittage de 700 °C et 25 mins. Dans ce cas, une vitesse de chauffe plus faible doit être appliquée afin d'éviter la fusion partielle du matériau.

La dépendance thermique des propriétés thermoélectriques pour les trois conditions stipulées ci-dessus sont présentées à la figure III.21. Comme on pouvait s'y attendre, des conditions de frittage plus sévères entraînent une augmentation de la conductivité électrique. Ainsi, en limitant la densité de lacunes de magnésium, la compensation électron/trou est plus faible et le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction. A 700°C, cet effet est si important que le semi-conducteur devient partiellement dégénéré puisque la conductivité électrique est quasi-indépendante de la température.

La valeur absolue du coefficient Seebeck (à 100 °C) diminue lorsque la température de densification augmente. Cela confirme que E_f est proche de la bande de conduction (cas où $\sigma_n \gg \sigma_p$). Egalement, la température à laquelle apparaît l'effet bipolaire (qui entraîne la dégradation du coefficient Seebeck) est décalée vers les plus hautes températures : elle est initialement à 100 °C pour le matériau densifié à 620 °C, puis apparaît à 200 °C pour le matériau

densifié à 650 °C et finalement n'est pas observé avant 400 °C dans le cas du matériau densifié à 700 °C.

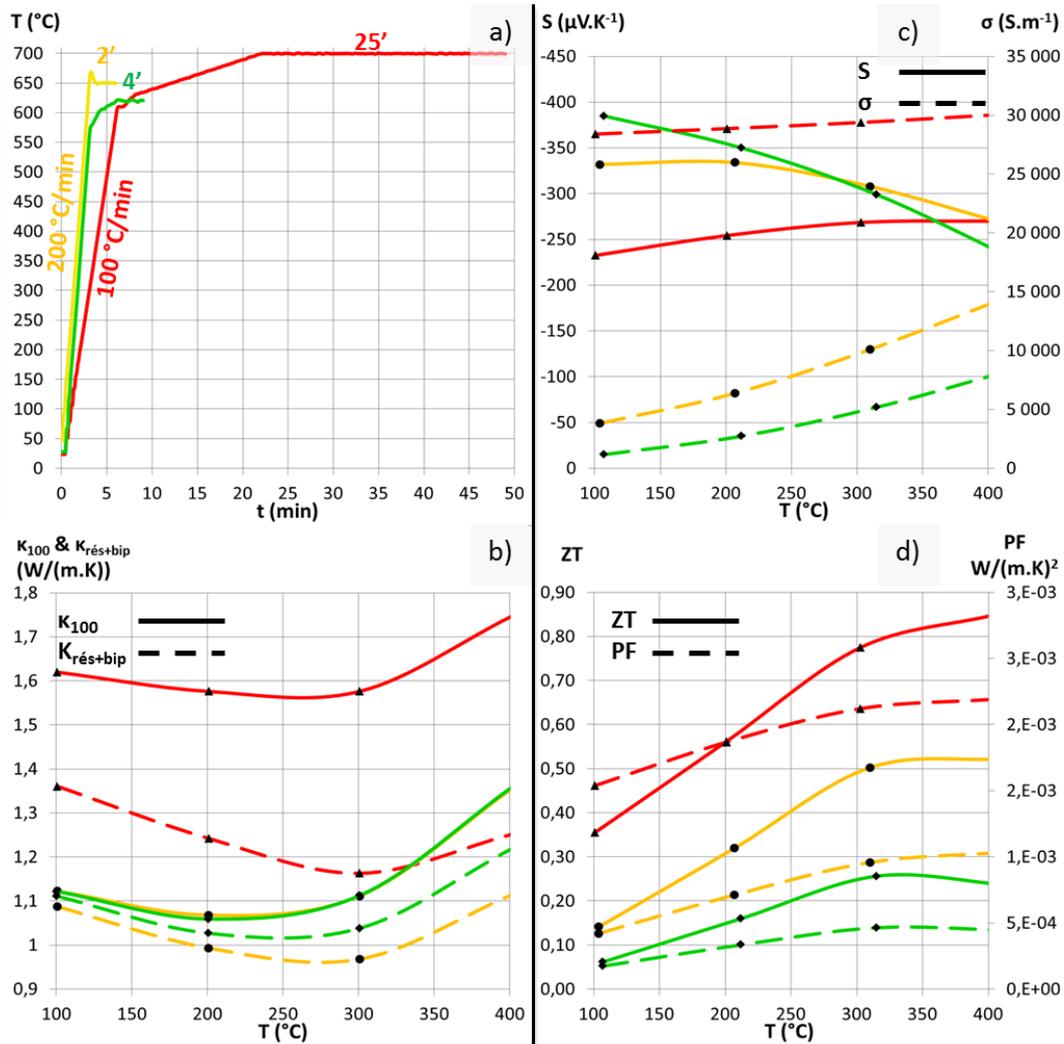


Figure III.21 : Thermogrammes mesurés pour la densification des poudres dopées $Sb_{0.0125}$ a). Le code couleur vert, orange et rouge représente respectivement des températures de plateau de 620, 650 et 700 °C. En b) sont représentés le coefficient Seebeck (trait plein) et la conductivité électrique (tirets). En c) sont représentées la conductivité thermique du matériau sans porosités (trait plein) et les contributions bipolaires et de réseau à la conductivité thermique (tirets). En d) sont représentés le facteur de mérite (trait plein) et le facteur de puissance PF (tirets).

Concernant la conductivité thermique, il n'y a pas à première vue de différences observées entre les matériaux densifiés à 620 et 650 °C. Cependant, lorsque la contribution électronique est soustraite, on observe que la conductivité thermique, incluant les contributions du réseau et bipolaire, est plus faible que le matériau densifié à 650 °C. On explique cette observation par le fait que l'augmentation de la contribution électronique est compensée par la diminution de la contribution bipolaire à cette température. Par ailleurs, les conductivités thermiques de réseau sont similaires pour les deux matériaux. On peut donc estimer qu'ils possèdent

approximativement la même taille de grains. En augmentant la température de frittage à 700 °C, on voit cette fois-ci une augmentation importante de la conductivité thermique du matériau qui est liée à la fois à une augmentation de la conductivité thermique électronique et de la conductivité thermique de réseau qui passe de 1,1 à 1,35 W.m⁻¹.K⁻¹ à 100 °C. Cet effet est concomitant au grossissement granulaire important comme le montre les micrographies MET (Fig. III.22). Les distributions de tailles (Fig. III.22.c) montrent une taille moyenne des grains de 110 nm pour une densification à 620 °C tandis qu'elle est de 480 nm à 700 °C.

Enfin, on remarque à la Figure III.21.d) que le facteur de puissance $S^2\sigma$ est multiplié par 2 quand la température de densification est augmentée de 30 °C (de 620 à 650 °C) et d'un facteur 4 pour une augmentation de 80 °C (de 620 à 700 °C). Ainsi, malgré un accroissement de 150 % de la conductivité thermique, le meilleur facteur de mérite est obtenu pour le matériau densifié à 700 °C, avec une valeur maximale de ZT de 0,87 à 400 °C.

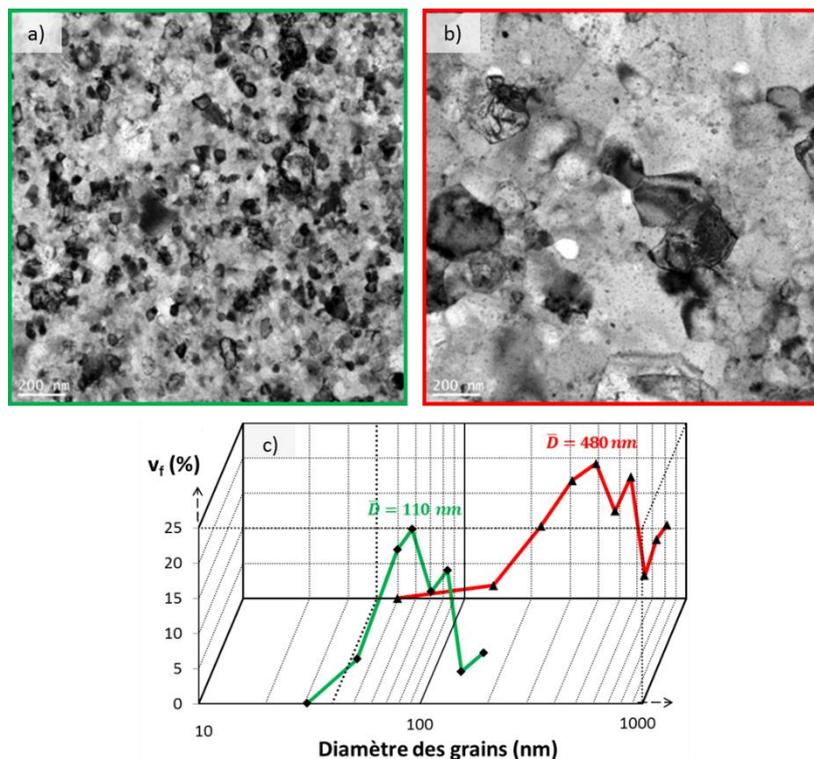


Figure III.22 : micrographies MET des matériaux densifiés à 620°C a) et à 700 °C b) dont les thermogrammes mesurés de densification ont été présentés à la figure III.17.a). En c) est représentée la fraction volumique (prise équivalente à la fraction surfacique) d'une famille de grains en fonction de leurs diamètres. La courbe verte (et losanges noirs) correspond à la micrographie MET en a) et la courbe rouge (et triangles noirs) correspond à la micrographie MET en b).

III.3. Conclusion

Nous sommes parvenus à obtenir des alliages $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$ nanostructurés possédant des figures de mérite proches de 1, ce qui en fait des matériaux performants par rapport à l'état de l'art. Ces matériaux ont été réalisés par frittage flash (SPS) de poudres nanométriques issues de la mécanosynthèse.

Nous avons mis en évidence l'influence des paramètres de densification et du taux de dopage sur la microstructure et les propriétés thermoélectriques de ces alliages. Nos conclusions sont les suivantes :

- (1) Les alliages non-dopés (cas où $\sigma_n \cong \sigma_p$) se comportent comme des semi-conducteurs non-dégénérés dans lesquels les électrons et les trous contribuent de façon significative à la conductivité électrique. Cette double conduction entraîne l'apparition d'un effet bipolaire, dont l'importance s'accroît avec l'augmentation de la température, qui a tendance à faire diminuer le coefficient Seebeck à haute température (dès 200°C dans le cas présent).
- (2) Les paramètres de densification (vitesse de chauffage, température et durée du frittage) ont une influence sur la taille finale des grains, le caractère n ou p de ces semi-conducteurs et leur performance. En effet, l'application de conditions sévères de frittage (T et v grands) conduit à des matériaux à gros grains, présentant une conduction de type -n et un ZT élevé, tandis que des conditions plus douces (T et v petits) conduisent à des matériaux à nanograins avec une conduction de type -p et un ZT plus faible.
- (3) Le mécanisme évoqué pour expliquer ce comportement repose sur l'hypothèse que les joints de grains, en plus grand nombre dans les matériaux nanostructurés, agissent comme des sources de lacunes de magnésium. Ces lacunes, en jouant le rôle de donneurs de trous, compensent la conduction par les électrons, ce qui a pour effet de diminuer la conductivité électrique et le coefficient Seebeck (en valeur absolue) des matériaux non dopés et, conséquemment, le facteur de puissance et le facteur de mérite. Le matériau devient un semi-conducteur de type -p.
- (4) Par conséquent, bien que la nanostructuration (formation de nanograins) permette de diminuer la conductivité thermique de réseau, elle entraîne pour ce matériau de type -n une diminution de la performance en raison de son effet néfaste sur le facteur de puissance.

- (5) Pour atténuer cet effet, et bénéficier ainsi de la réduction de la conductivité thermique induite par la formation de nanograins, ces matériaux doivent être dopés avec un donneur d'électrons. L'antimoine joue ce rôle efficacement.
- (6) Contrairement à ce qui est observé pour les matériaux non dopés (cas où $\sigma_n \cong \sigma_p$), le grossissement granulaire des matériaux dopés (cas où $\sigma_n \gg \sigma_p$), résultant de conditions plus sévères de frittage, entraîne une diminution du coefficient Seebeck (en valeur absolue). Cette tendance inverse pour les matériaux dopés s'explique par la proximité du niveau de Fermi vis-à-vis de la bande de conduction.

La modélisation de l'influence de la microstructure sur les propriétés thermoélectriques des alliages $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$ est l'objet du chapitre suivant. Elle a en particulier pour but de quantifier l'effet des paramètres microstructuraux sur la conductivité thermique.

Chapitre IV

Modélisation des propriétés thermoélectriques

Ce chapitre est consacré à la modélisation des propriétés thermoélectriques de l'alliage nanostructuré $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,3875}\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,0125}$ de type -n. L'objectif est de rationaliser l'effet de maintien thermique sur les propriétés électroniques, et quantifier l'effet des paramètres microstructuraux sur la conductivité thermique de réseau.

Notre approche comprend quatre étapes :

- (1) L'obtention d'une variété suffisamment importante de nano/microstructures afin de moduler les propriétés électriques et thermiques de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,3875}\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,0125}$.
- (2) Une approche combinatoire basée sur l'analyse des couples de diffusion et la micro-caractérisation de la conductivité thermique en fonction des profils de concentration développés dans la zone d'interdiffusion afin de quantifier l'effet de la composition sur la conductivité thermique de cet alliage.
- (3) Le développement d'un modèle qui permet de reproduire les propriétés électroniques de cet alliage (le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique électronique et la conductivité thermique bipolaire). Nous avons en effet montré dans le précédent chapitre que les propriétés électroniques étaient largement contrôlées par la microstructure. Cette étape est donc essentielle afin d'extraire la contribution de réseau des mesures de conductivité thermique totale.
- (4) Le développement d'un modèle pour la conductivité thermique de réseau qui prend en compte les différents mécanismes de diffusion des phonons provenant des caractéristiques de la nano/microstructure.

La modélisation des propriétés thermoélectriques repose sur l'utilisation de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation des électrons et des phonons. Cependant, les approches utilisées diffèrent entre la détermination des propriétés électroniques (S , σ , κ_{elec} ...) et la conductivité thermique de réseau.

Après une présentation de la procédure expérimentale à la section 1 de ce chapitre, nous décrivons dans la section 2 les paramètres de la nano/microstructure et les propriétés thermoélectriques résultantes de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,3875}\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,0125}$, ainsi que leurs évolutions temporelles au cours de traitements thermiques. Le modèle développé pour reproduire les propriétés électroniques est décrit à la section 3. Enfin, la section 4 présente le modèle pour la conductivité thermique de réseau et discute l'effet des paramètres microstructuraux.

IV.1. Procédure expérimentale

IV.1.1. Traitements thermiques

L'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,3875}\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,0125}$ utilisé comme référence (état initial) a été synthétisé selon les conditions stipulées au §III.2.7. Dans le présent chapitre, il est porte la dénomination « as-SPS ». Nous l'avons choisi puisqu'il présente très peu de porosités (moins de 2 %) et possède une taille de grains très faible de l'ordre de la 100^{aine} de nm permettant d'étudier aisément l'évolution de cette microstructure en température.

Les traitements thermiques de maintien de l'alliage « as-SPS » ont été réalisés à des températures de 500, 600 et 700 °C pour des temps de 14 et 28 jours. Ces recuits ont été effectués sur les pastilles densifiées puis polies mécaniquement afin d'éviter toute contamination par le carbone. Ces recuits sont réalisés dans des tubes de tantale scellés sous Ar afin d'éviter l'oxydation du composé et limiter la sublimation du magnésium à haute température. Ces tubes de Ta ont également été scellés en tube de quartz sous vide afin d'éviter l'oxydation du tantale pendant les recuits.

Les caractérisations physico-chimiques de DRX, MEB et MET ainsi que les caractérisations des propriétés thermoélectriques ont été réalisées sur les matériaux avant et après traitement thermique. Les appareils et les méthodes utilisés sont identiques à ceux présentés au chapitre III et au §IV.1.1. La figure IV.1 résume la procédure expérimentale que nous avons utilisée.

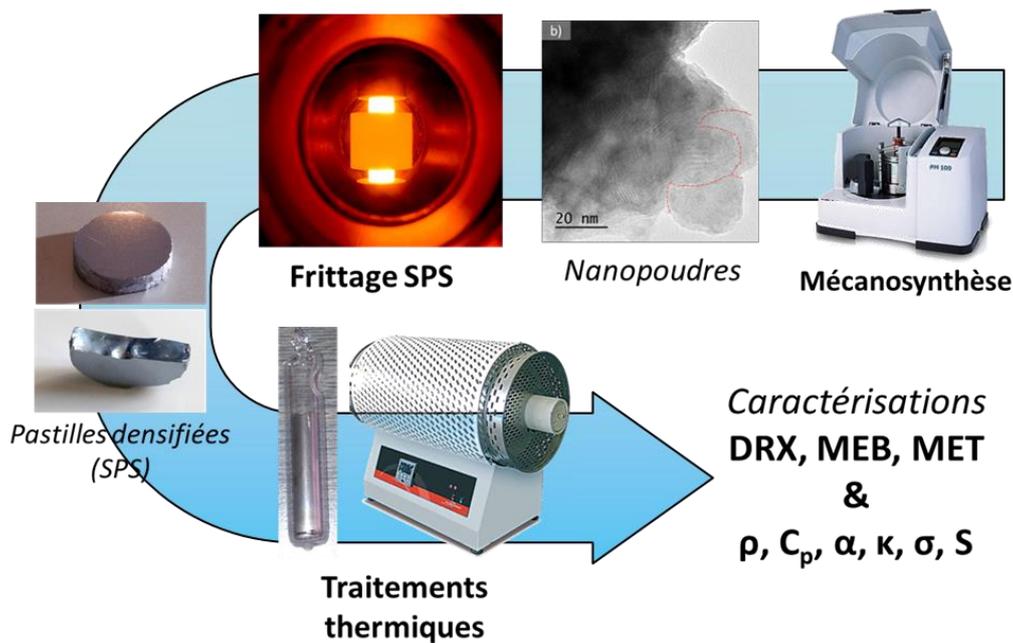


Figure IV.1: Récapitulatif de la procédure expérimentale permettant de synthétiser l'alliage $Mg_2Si_{0.3875}Sn_{0.6}Sb_{0.0125}$ et de générer différents états microstructuraux.

IV.1.2. Techniques de caractérisation de la microstructure

Selon le type d'analyse que nous avons mené, la préparation des lames minces est différente :

(i) pour une observation dite de « routine » permettant d'observer la nanostructure de type nanograins et les fluctuations locales de la composition chimique, le matériau est tout d'abord découpé à la scie à fil pour obtenir un cylindre de 3 mm de diamètre. L'échantillon est ensuite poli mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 200 μm puis est collé sur une lame mince de cuivre de 3 mm de diamètre et de 50 μm d'épaisseur. Pour que l'échantillon soit transparent aux électrons et donc observable en MET, son amincissement est ensuite réalisé en utilisant le « Precision Ion Polishing System » (PIPS) de Gatan®. Cet amincissement par faisceau d'ions Ar^+ a été réalisé à 8 keV et avec un angle incident de 8 ° pour l'attaque du matériau.

Les observations des grains et des précipités en champ clair ont été réalisées à l'aide du microscope JEOL® 2200 FS. Les observations des précipités en champ sombre (« Dark Field » DF) ont été réalisées à l'aide du microscope ARM® 200F.

(ii) Pour une analyse précise de la composition chimique, les lames minces ont été extraites du matériau en utilisant la technique du « Focused Ion Beam » (FIB). Cette technique permet d'obtenir des lames minces à faces parfaitement parallèles et ne présentant pas de variations

d'épaisseurs. Le matériau est bombardé d'ions Ga^+ pour creuser des tranchées autour de la lame mince à analyser puis celle-ci est récupérée mécaniquement.

L'observation des nanoprecipités en mode STEM-HAADF (« Scanning TEM - High Angle Annular Dark Field ») a été réalisée afin d'accentuer le contraste chimique. Dans ce mode, le contraste évolue en Z^2 (avec Z le numéro atomique de l'élément observé) et permet de visualiser plus facilement les variations de composition chimique à l'échelle nanométrique. L'analyse chimique semi-quantitative de ces nanoprecipités a été réalisée en mode « Scanning Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray spectroscopy » (STEM-EDX). Pour cette observation et cette analyse, le microscope Tecnai Osiris® a été utilisé, en collaboration avec le CEA-TECH/LITEN.

IV.1.3. Micro-caractérisation de la conductivité thermique

Il s'agit de mesurer la conductivité thermique locale sur des échantillons présentant des gradients de composition chimique afin de caractériser la dépendance en composition de la conductivité thermique de la solution solide $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$. Nous avons utilisé les couples de diffusion présentés au Chapitre II selon la procédure rappelée à la figure IV.2.

La conductivité thermique locale a été mesurée à l'échelle micrométrique en fonction des gradients de composition développés dans les couples de diffusion via des mesures de thermo-réflexivité [117] réalisées en collaboration avec J.C. Zhao de l'Ohio State University. Cette technique consiste à chauffer localement la surface de l'échantillon et à mesurer les changements de réflectivité de la surface grâce à l'utilisation d'un laser femto-seconde. L'échantillon préalablement poli est revêtu d'un film mince d'aluminium (100 nm) par pulvérisation cathodique. Cette couche agit comme un transducteur pour absorber l'énergie du pulse laser et permettre une mesure précise de la variation de température du fait de la grande thermo réflectivité de l'aluminium à la longueur d'onde du laser Ti:sapphire ($\lambda=770$ nm, la réflectivité optique de l'aluminium à $\lambda=770$ nm ayant une forte dépendance en température). Le laser femto-seconde est divisé en deux faisceaux : un dit « source » de forte intensité pour exciter le matériau et un autre dit « sonde » de plus faible intensité pour mesurer les changements de réflectivité dus aux pulses du faisceau source. Le faisceau de forte intensité est modulé à une fréquence d'environ 10 MHz pour limiter la propagation latérale d'un flux de chaleur et pour chauffer uniquement la région proche du film d'aluminium. Etant donné que la chaleur diffuse

dans l'échantillon, la température de surface du film d'aluminium décroît comme sa réflectivité, ce qui est mesuré par le faisceau sonde. Les propriétés thermiques de l'échantillon sont évaluées en réduisant l'écart quadratique entre la décroissance obtenue à partir de l'expérience avec celle calculée par des modèles de flux thermiques. L'effusivité thermique (la racine carrée du produit de la conductivité thermique κ et de la capacité calorifique volumique C) est extraite à partir du ratio entre les réponses en phase et en opposition de phase de la thermo-réflectivité à la fréquence de modulation du faisceau source.

La précision de cette technique est discutée dans la littérature [118]. La vitesse de mesure peut atteindre 10 000 points par heure. Les mesures ont été réalisées à température ambiante. La résolution latérale est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$, ce qui en fait une technique adaptée à la caractérisation de nos couples de diffusion dans lesquels les gradients de composition s'étendent sur plus de $50 \mu\text{m}$.

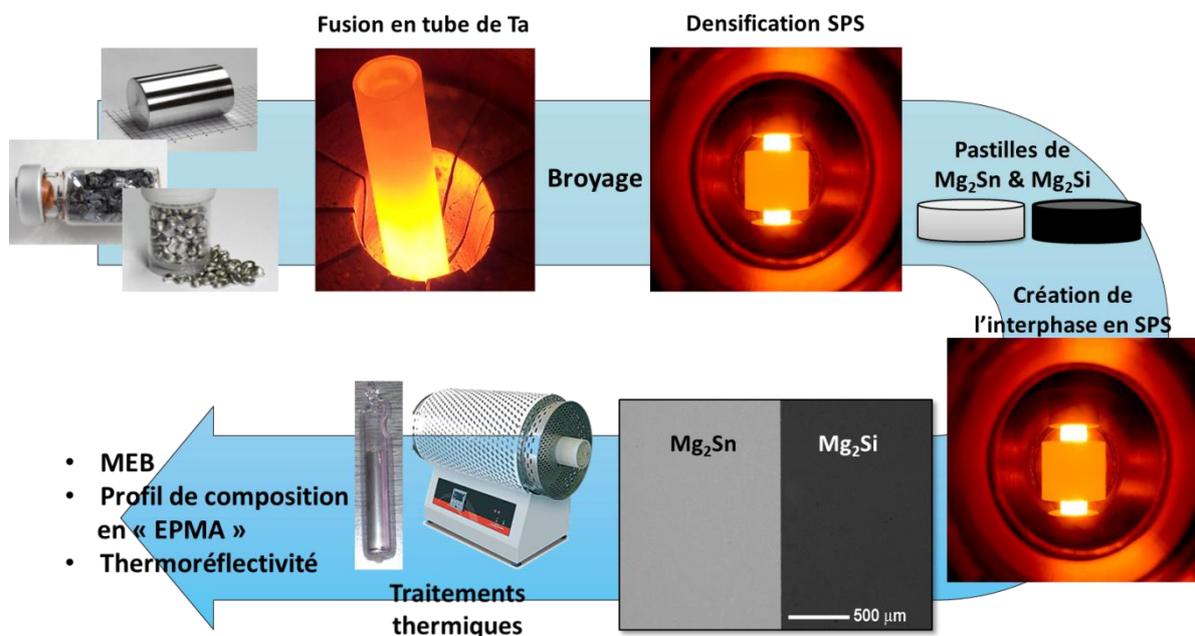


Figure IV.2 : Récapitulatif de la procédure expérimentale permettant l'étude de la conductivité thermique par thermo réflectivité du domaine temporel en fonction de la composition chimique dans le diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Si - Mg_2Sn .

IV.2. Microstructure et propriétés thermoélectriques des alliages $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$

IV.2.1. Microstructure de l'alliage as-SPS

A l'état initial (as-SPS), l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$ est constitué de grains dont la taille moyenne est de 92 nm comme illustré à la figure IV.3.a).

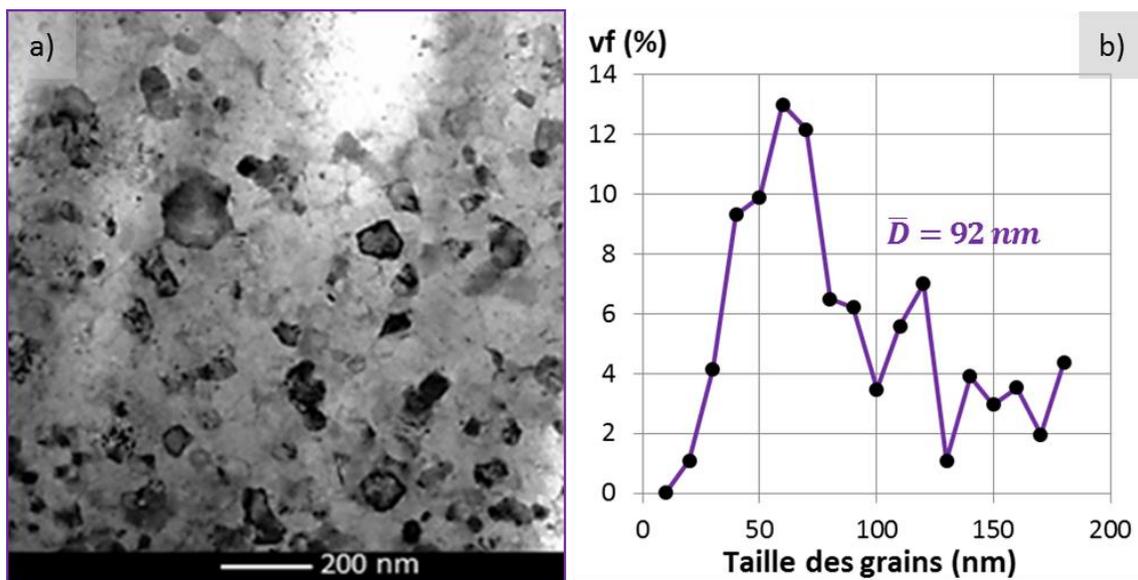


Figure IV.3 : micrographie MET du matériau densifié à 620 °C a). Histogramme correspondant représentant la fraction volumique (prise équivalente à la fraction surfacique) d'une famille de grains en fonction de leurs diamètres b).

On remarque également dans l'ensemble des grains la formation d'une importante densité de nanoprécipités dont la taille moyenne est de 7 nm (Fig. IV.4).

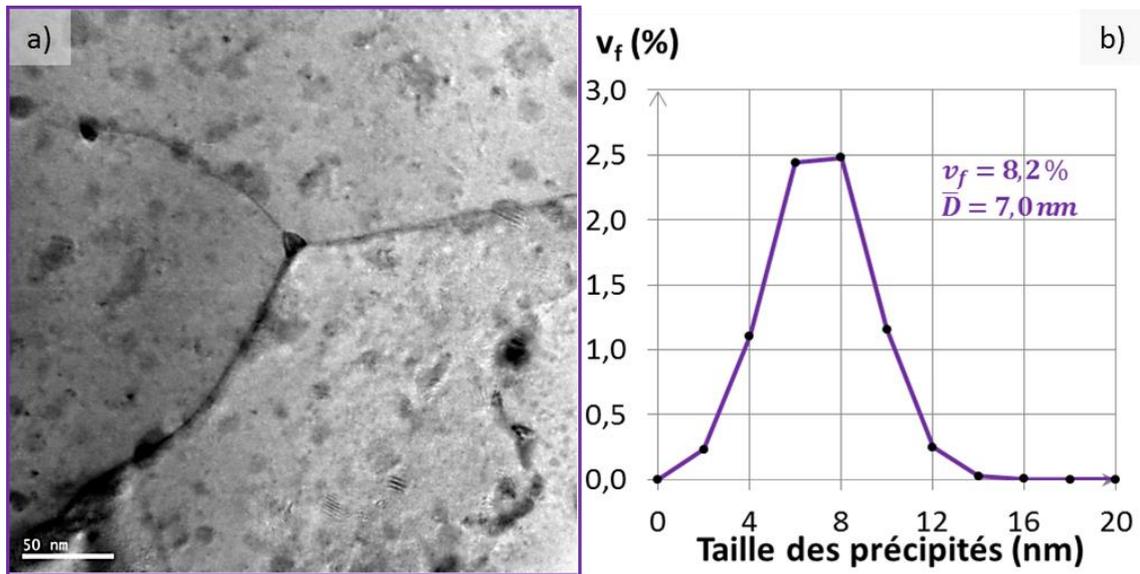


Figure IV.4 : Micrographie MET en champ clair a) de la nanostructure du composé « as-SPS ». En b) est représenté pour chaque famille de précipités observées en a) leur fraction volumique en fonction de leur taille. La fraction volumique totale v_f et la taille moyenne pondérée \bar{D} de ces nanoprecipités sont annotées sur la figure.

La présence de nanoprecipités est vérifiée en observant cet échantillon en champ sombre (Fig. IV.5). La zone observée comprend plusieurs grains dans lesquels sont distribués des nanoprecipités. La figure IV.5.b) montre le cliché de diffraction correspondant à cette micrographie. Ce cliché obtenu selon l'axe $[011]\alpha$ (α étant la matrice CFC) montre pour le pic de diffraction -200 un spot lumineux qui correspond à la matrice et une tache de faible intensité qui correspond aux précipités. Cette tâche est identifiée par un cercle pour mieux la visualiser. Ce spot lumineux étant satellite au pic de diffraction de la matrice, on conclut que les précipités cristallisent également dans une structure CFC. On suppose également que ces précipités appartiennent à la même structure cristalline que la matrice (Fm-3m) et qu'ils ne diffèrent de la matrice que par une variation de composition chimique compte-tenu de la proximité du spot lumineux. On exclut également la possibilité que ces nanoprecipités soient des oxydes puisque le paramètre de maille de l'oxyde de MgO est de 4,21 Å. Le spot lumineux ne pourrait donc pas être si proche car le paramètre de maille de la matrice est de 6,61 Å. En utilisant le bon diaphragme afin de ne sélectionner que ce spot légèrement lumineux, on obtient la micrographie en champ sombre sur laquelle les précipités sont illuminés (Fig. IV.5.c)). Ces résultats suggèrent que les nanoprecipités possèdent une orientation préférentielle vis-à-vis de la matrice.

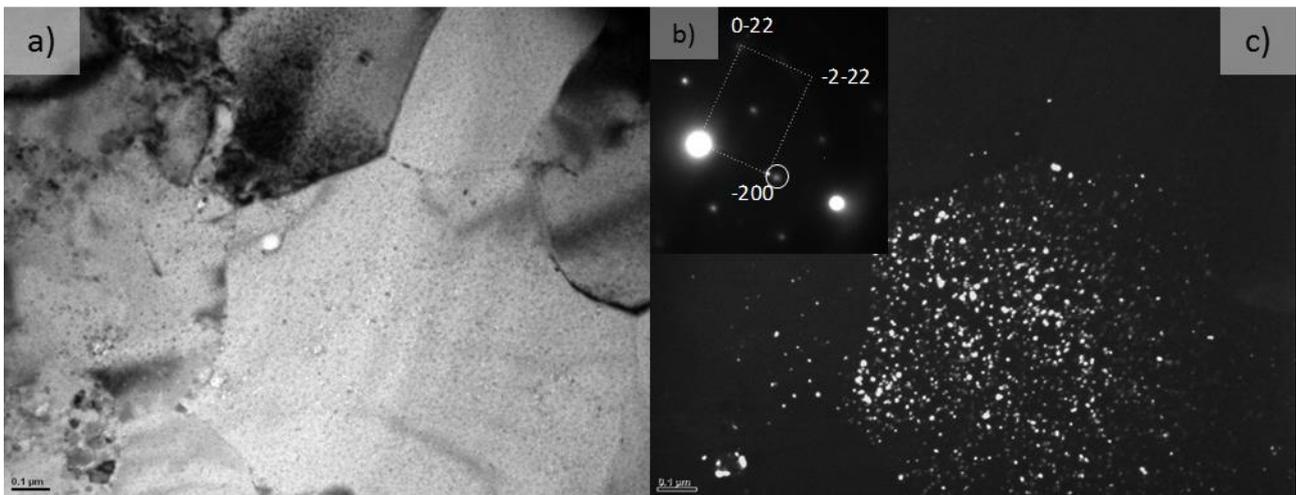


Figure IV.5 : Micrographie MET en champ clair du matériau « as-SPS » a). Le cliché de diffraction associé obtenu selon l'axe $[011]_{\alpha}$ (α la matrice CFC) est présenté en b). La tache identifiée par un cercle correspond à un spot satellite de la matrice et représente les nanoprecipités. La micrographie en champ sombre du matériau c) est obtenue après sélection de la tache cerclée.

La connaissance de la composition chimique de ces nanoprecipités est également requise pour la modélisation qui sera réalisée à la section 4. La micrographie présentée à la figure IV.6.a) montre la microstructure nanométrique de l'alliage as-SPS en mode STEM-HAADF. Dans ce mode, le contraste associé aux variations de composition chimique est exalté (Z^2), facilitant la visualisation des précipités. Ces nanoprecipités sphériques apparaissent en clair sur cette micrographie et sont entourés par une phase plus sombre donc plus légère, la matrice. Ce premier résultat indique que les précipités sont plus riches en Sn que la matrice l'entourant. Leur fraction volumique apparente est surestimée en raison de l'amplification liée au mode HAADF.

La figure IV.6.b) est un grandissement de la zone précédente : le carré orange est la zone qui a été analysée par STEM-EDX et dont la composition chimique est reportée dans le tableau à la figure IV.6.d) « composition globale ». Il est observé un léger déficit en Si et un léger excès en Sn par rapport à la composition nominale de l'alliage, tandis que le taux d'antimoine est conforme. La figure IV.6.c) représente la cartographie EDX en mode « Hyper-map » des éléments Mg (jaune), Si (rouge) et Sn (bleu). Sur ces cartographies, on observe des zones riches en Sn et légèrement déplétées en Si et Mg et vice-versa pour la matrice qui les entoure. Il est vérifié que les précipités que l'on observe sont donc riches en Sn. De plus, une analyse par pointés a été réalisée sur les précipités et sur la matrice et indique que la composition moyenne des précipités est $Mg_{1.82}Si_{0.30}Sn_{0.70}$ alors que la matrice est de composition $Mg_{2.22}Si_{0.36}Sn_{0.64}$.

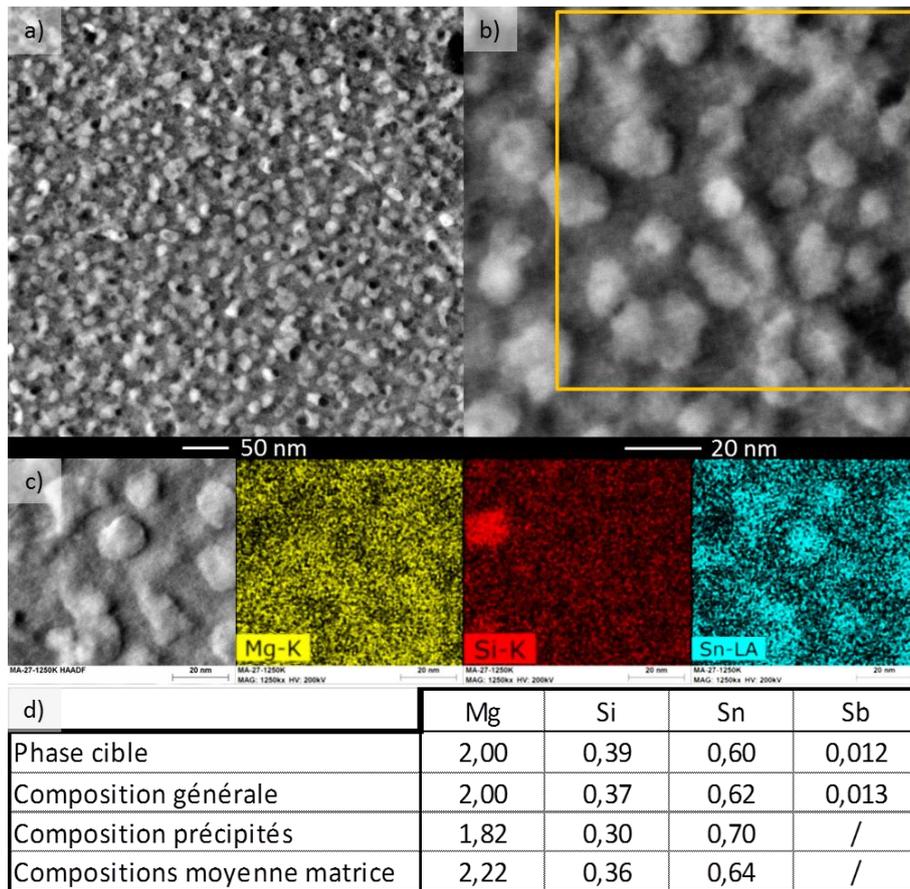


Figure IV.6 : Micrographie STEM-HAADF à « faible grandissement » a) d'un grain du matériau « as-SPS ». Grandissement intermédiaire sur la zone précédente b) et où il a été analysé par STEM-EDX la composition générale à l'intérieur du carré orange. En c) sont représentés de gauche à droite la micrographie en STEM-HAADF d'une zone à plus fort grandissement puis les cartographies EDX en mode « hyper-map » des éléments Mg (jaune), Si (rouge) et Sn (bleu). Le tableau d) récapitule les compositions en Mg, Si, Sn et Sb de la phase initialement désirée, de la composition mesurée dite générale, de la composition moyenne des précipités et de la matrice les entourant.

IV.2.2. Evolution de la microstructure au cours des traitements thermiques

La figure IV.7 présente les différentes micrographies MET que l'on peut observer sur ces matériaux après qu'ils aient subi des traitements thermiques. Ces micrographies ont été acquises à faible grandissement afin de visualiser un maximum de grains. Au cours des différents traitements thermiques isothermes, on observe un grossissement important des grains de l'alliage dont la taille augmente, passant d'environ 100 nm à l'état initial (as-SPS) à plus de 1 μm après 28 jours à 700°C, comme l'illustre la figure IV.7. La distribution de taille des grains est donnée à la figure IV.8 pour l'ensemble de ces matériaux recuits. On remarque un étalement de la distribution au cours des traitements thermiques ce qui suggère un phénomène de croissance anormale des grains.

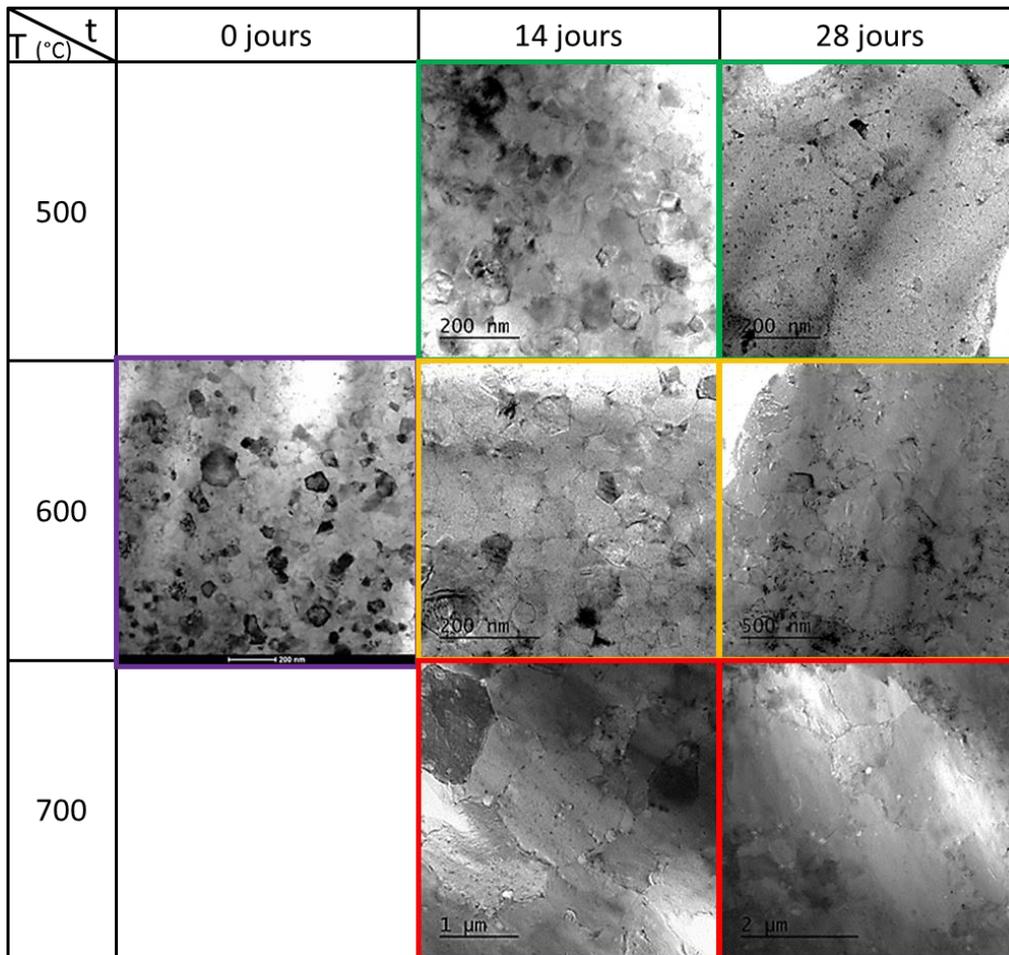


Figure IV.7 : Micrographies MET des grains observés dans les matériaux qui ont subi un traitement thermique. Les conditions (T,t) des traitements thermiques sont données dans ce tableau. L'encadré violet correspond au matériau « as-SPS », l'encadré vert aux recuits effectués à 500 °C, l'encadré orange aux recuits effectués à 600 °C et l'encadré rouge aux recuits effectués à 700 °C.

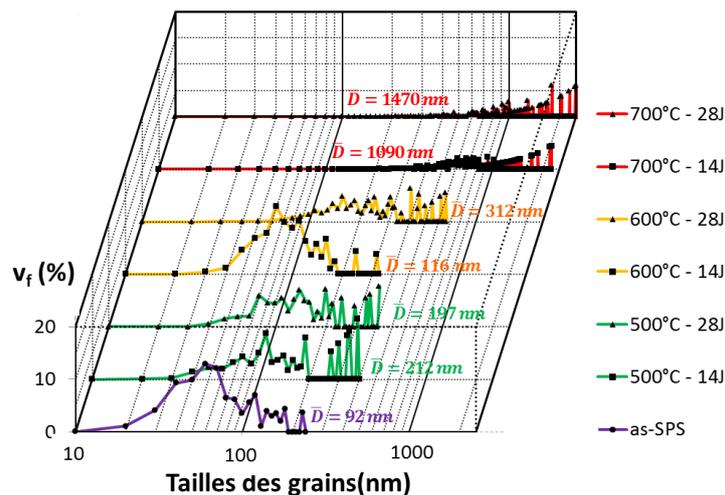


Figure IV.8 : Histogrammes pour les matériaux « as-SPS » et recuits représentant la fraction volumique (prise équivalente à la fraction surfacique) d'une famille de grains en fonction de leur diamètre. Il est également annoté la taille moyenne pondérée des grains \bar{D} au sein des matériaux. La courbe violette correspond au matériau « as-SPS », les courbes verte aux recuits effectués à 500 °C, les courbes orange aux recuits effectués à 600 °C et les courbes rouge aux recuits effectués à 700 °C.

On note sur les micrographies TEM présentées à la figure IV.9, ainsi que sur la distribution de taille des précipités à la figure IV.10, une remarquable stabilité de la structure de précipitation. En effet, au cours des traitements thermiques, il semble qu'il n'y ait ni dissolution, ni croissance, ni coalescence des nanoprecipités par rapport à l'état initial (as-SPS). Ce résultat est inattendu compte-tenu des tailles très faibles de ces nanoprecipités de seconde phase et donc des forces motrices disponibles. Les raisons proposées pour expliquer cette apparente stabilité sont (i) une énergie interfaciale précipité/matrice très petite, en supposant que les précipités sont cohérents avec la matrice, ce qui est probable compte tenu que la matrice et les précipités cristallisent dans la même structure avec des paramètres de maille très proches, (ii) une faible diffusivité, et (iii) de faibles gradients de concentration à l'interface précipité/matrice.

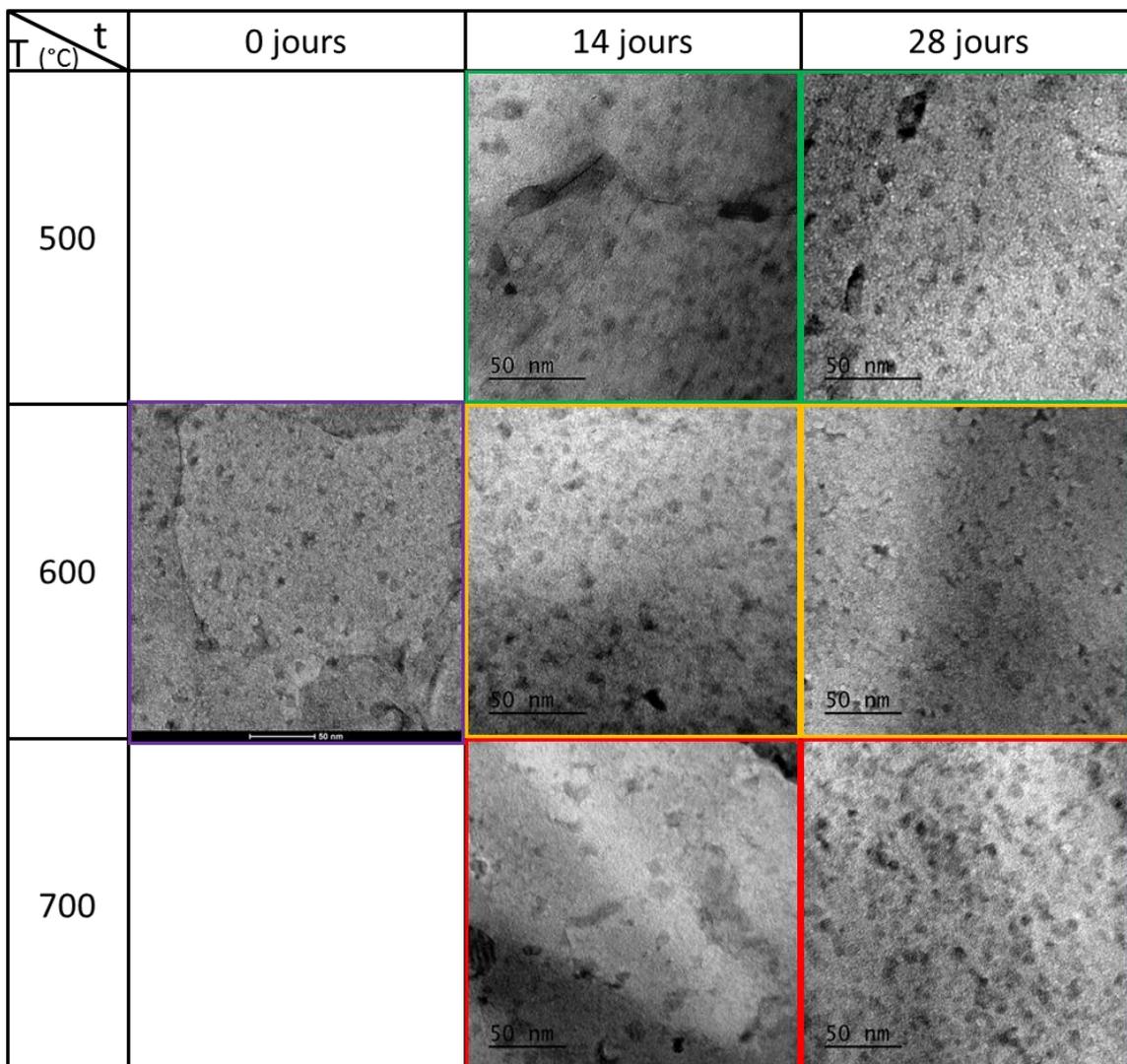


Figure IV.9 : Micrographies MET des précipités observés dans les matériaux qui ont subi un traitement thermique. Les conditions (T,t) des traitements thermiques sont données dans ce tableau. L'encadré violet correspond au matériau « as-SPS », l'encadré vert aux recuits effectués à 500 °C, l'encadré orange aux recuits effectués à 600 °C et l'encadré rouge aux recuits effectués à 700 °C.

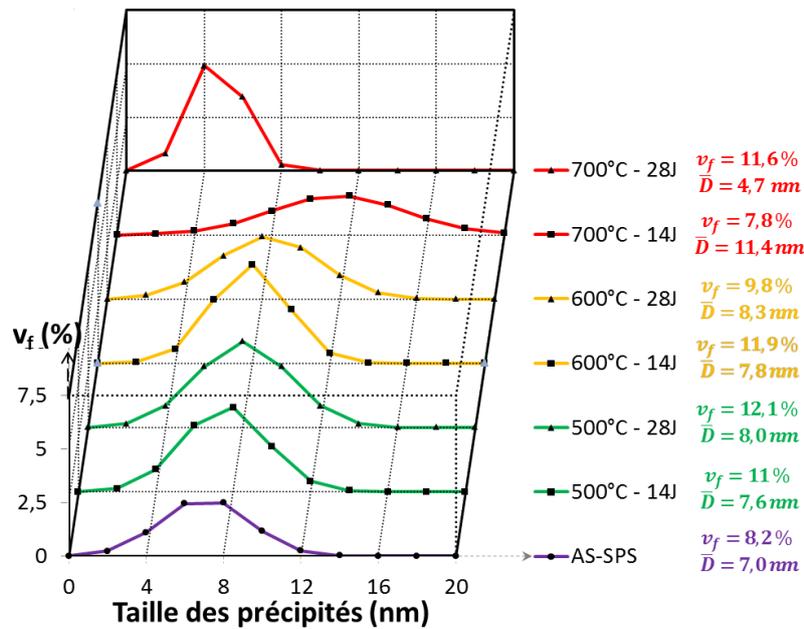


Figure IV.10 : Histogrammes pour les matériaux « as-SPS » et recuits représentant la fraction volumique (prise équivalente à la fraction surfacique) d'une famille de précipités en fonction de leur diamètre. Il est également annoté la taille moyenne pondérée des nanoprecipités \bar{D} et la fraction volumique v_f totale de précipités au sein des matériaux. La courbe violette correspond au matériau « as-SPS », les courbes verte aux recuits effectués à 500 °C, les courbes orange aux recuits effectués à 600 °C et les courbes rouge aux recuits effectués à 700 °C.

IV.2.3. Influence des traitements thermiques sur les propriétés thermoélectriques

Nous avons caractérisé au §IV.2.2 l'évolution microstructurale de l'alliage $Mg_2Si_{0.3875}Sn_{0.6}Sb_{0.0125}$ au cours de traitements thermiques et montré que seule la taille des grains évoluait alors que l'état de précipitation était inchangé. Ainsi, toutes les évolutions des propriétés thermoélectriques que nous observerons seront principalement dues au grossissement granulaire.

IV.2.3.1. Evolution des propriétés électroniques

La figure IV.11 présente les évolutions en fonction de la température de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck pour l'ensemble des recuits réalisés. Au chapitre III, nous avons mis en évidence le rôle des joints de grains sur la concentration des trous venant compenser l'effet du dopage de type -n par l'antimoine. Il en résulte une diminution de la conductivité électrique et une dégradation du coefficient Seebeck quand la taille des grains diminue. Ce mécanisme explique les comportements observés à la figure IV.11 : la conductivité électrique augmente, le coefficient Seebeck diminue et la contribution bipolaire est décalée vers les hautes

températures avec l'augmentation de la durée et de la température du traitement thermique, en réponse à la croissance des grains (donc une moindre compensation). On notera cependant que les matériaux recuits à 700°C ne respectent pas cette tendance. On peut envisager la compensation des électrons par les trous est trop importante en raison d'un excès de lacunes créé par la sublimation du magnésium à cette température. Il en résulte alors une dégradation des propriétés.

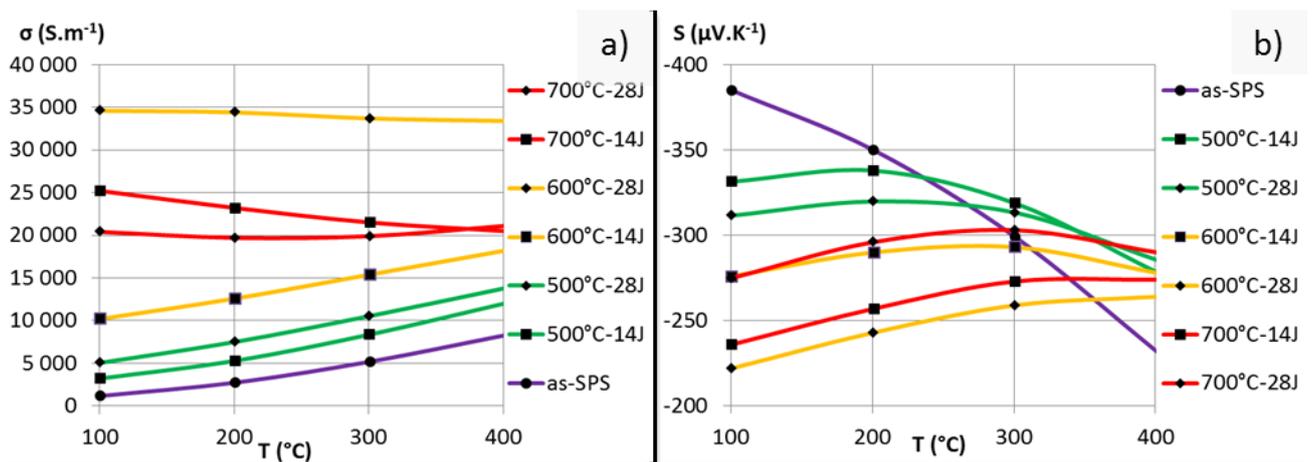


Figure IV.11 : Evolution en température de la conductivité électrique a) et du coefficient Seebeck b) pour l'ensemble des matériaux (« as-SPS » et recuits). Les courbes en rouge correspondent à un recuit effectué à 700 °C, celles en orange à un recuit effectué à 600 °C et celles en vert à un recuit effectué à 500 °C. La courbe violette représente le matériau obtenu après densification SPS « as-SPS ».

IV.2.3.2. Evolution de la conductivité thermique

Afin de s'affranchir de l'influence de la contribution des électrons (κ_e), nous l'avons soustrait de la conductivité thermique totale mesurée (κ_{Tot}). Ainsi, la figure IV.12.a) montre l'évolution en température de $\kappa_{Tot} - \kappa_e$, autrement dit de la somme des contributions de réseau et bipolaire $\kappa_{rés} + \kappa_{bip}$. Cette dernière ayant une plus grande influence à haute température, nous discutons l'évolution de la conductivité thermique en dessous de 200 °C (Fig. IV.12.b)).

On observe que l'augmentation de la température et de la durée du traitement thermique entraîne une augmentation de la conductivité thermique. Etant donné que seule la taille des grains augmente au cours des traitements thermiques, ces résultats suggèrent que les joints de grains jouent un rôle significatif sur l'évolution de la conductivité thermique de réseau. Comme cela sera expliqué dans la suite, les joints de grains, en opposant une résistance à la propagation

des phonons, limitent leur libre parcours moyen ce qui a pour effet de diminuer la conductivité thermique de réseau.

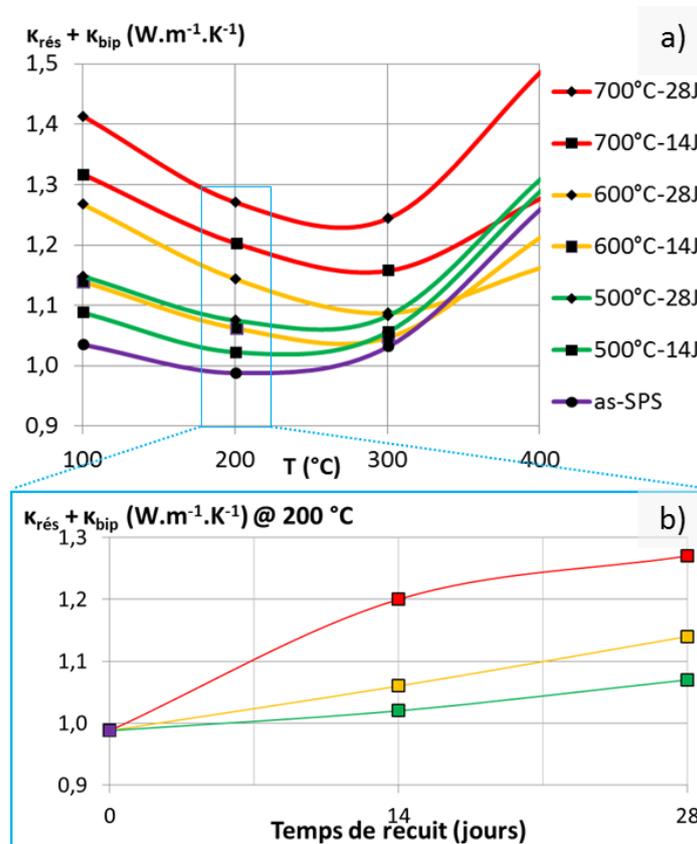


Figure IV.12 : Evolution en température des contributions du réseau et bipolaires à la conductivité thermique pour l'ensemble des matériaux (« as-SPS » et recuits) a). Les valeurs de ces conductivités thermiques à 200 °C sont reprises dans le graphe qui présente la conductivité thermique du matériau en fonction du temps de recuit b). Les courbes en rouge correspondent à un recuit effectué à 700 °C, celles en orange à un recuit effectué à 600 °C et celles en verte à un recuit effectué à 500 °C. La courbe violette et le point violet représentent le matériau obtenu après densification SPS « as-SPS ».

IV.2.3.3. Evolution du facteur de mérite

Les évolutions du facteur de mérite ZT en fonction de la température de mesure sont présentées à la figure IV.13 pour l'ensemble des matériaux recuits et le matériau « as-SPS ». Il est observé une augmentation du facteur de mérite lorsque l'on augmente la température et le temps du recuit (excepté pour les matériaux recuits à 700 °C pour les raisons évoquées au §IV.3.1.). Ceci reflète l'influence de deux effets antagonistes liés à l'augmentation de la taille des grains au cours du traitement thermique : (1) une augmentation de la conductivité thermique pouvant être attribuée à l'augmentation du libre parcours moyen des phonons, et (2) l'augmentation de la conductivité électrique et du facteur de puissance liée à la diminution de la compensation électronique.

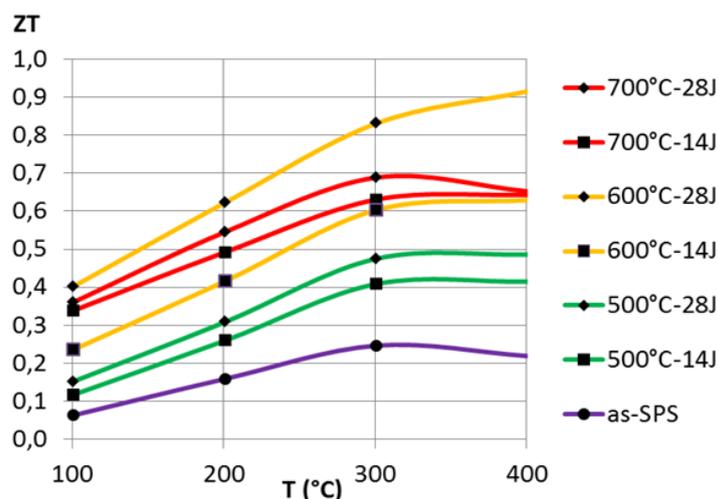


Figure IV.13 : Evolution en température du facteur de mérite ZT pour l'ensemble des matériaux (« as-SPS » et recuits). Les courbes en rouge correspondent à un recuit effectué à 700 °C, celles en orange à un recuit effectué à 600 °C et celles en vert à un recuit effectué à 500 °C. La courbe violette représente le matériau obtenu après densification SPS « as-SPS ».

IV.2.4. Conclusion

Nous avons mis en évidence la présence d'une fraction volumique importante de nanoprécipités riches en Mg_2Sn dans les alliages $Mg_2Si_{0.3875}Sn_{0.6}Sb_{0.0125}$ nanostructurés (taille moyenne des grains de l'ordre de la centaine de nanomètres). Tandis que les nanoprécipités présentent une grande stabilité thermique, n'évoluant ni en taille ni en population, nous avons observé un grossissement granulaire important allant jusqu'à la perte du caractère nano de ce paramètre métallurgique au cours de traitements thermiques.

Nous avons utilisé cette évolution microstructurale pour générer une série de microstructures qui diffèrent uniquement par la taille des grains. La variation de ce paramètre métallurgique a permis de moduler les propriétés thermoélectriques.

Il s'avère que le grossissement granulaire entraîne une amélioration de la performance des alliages $Mg_2Si_{0.3875}Sn_{0.6}Sb_{0.0125}$ de type -n. Ce résultat, bien qu'en accord avec les observations et les explications avancées au chapitre III, va à l'encontre de ce qui est communément admis dans la littérature, à savoir le bénéfice apporté par la nanostructuration vis-à-vis des propriétés thermoélectriques. L'explication que nous avons avancée est la suivante : les évolutions observées résultent de la compétition entre deux effets antagonistes liés aux joints de grains qui agissent à la fois comme source indirecte de trous de conduction (Chap. III) et surface de diffusion pour les phonons ; leur augmentation (diminution de la taille des grains) entraînant alors à la fois une

diminution préjudiciable du facteur de puissance et, une diminution bénéfique de la conductivité thermique de réseau.

La modélisation de l'influence des paramètres microstructuraux sur les propriétés des alliages est l'objet des deux parties suivantes (§ IV.3 et IV.4). Elle a pour but de vérifier le mécanisme proposé pour expliquer l'évolution des propriétés thermoélectriques et de quantifier l'influence des paramètres microstructuraux.

IV.3. Modélisation des propriétés électroniques (σ , S , κ_{elec} ...)

Dans cette section, nous décrivons le modèle développé pour prédire les propriétés électroniques des semi-conducteurs. Il est appliqué à l'alliage $Mg_2Si_{0.3875}Sn_{0.6}Sb_{0.0125}$ nanostructurés dans le but (1) d'expliquer l'évolution de la dépense thermique de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck, de la conductivité thermique électronique et de la conductivité thermique bipolaire en fonction des traitements thermiques, et (2) d'estimer la contribution de la conductivité thermique de réseau à partir des mesures de conductivité thermique totale.

IV.3.1. Développement du modèle pour les propriétés électroniques

On rappelle ici les expressions qui ont été introduites au chapitre III pour décrire les évolutions du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique électronique et de la conductivité thermique bipolaire d'un semi-conducteur [19] :

$$S = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (IV.1)$$

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \quad (IV.2)$$

$$\kappa_{elec} = \kappa_{elec,n} + \kappa_{elec,p} \quad (IV.3)$$

$$\kappa_{bip} = \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} (S_n - S_p)^2 T \quad (IV.4)$$

avec les indices n et p pour, respectivement, la bande de conduction et la bande de valence.

Nous avons utilisé ces expressions pour calculer les propriétés électroniques des alliages faisant l'objet de cette étude.

Afin d'obtenir des équations simplifiées pour exprimer les propriétés électroniques relatives à chaque porteur de charge (n et p), nous avons fait les hypothèses suivantes [114] [115] :

- (1) Les bandes de valence et de conduction ont la même structure ce qui revient à dire que les masses effectives des électrons et des trous sont les mêmes.
- (2) On se place dans le cadre de la théorie du gaz d'électrons libres où chaque particule est décrite par une fonction de distribution $f(v, r, t)$ qui est la probabilité d'occupation au temps t d'un électron à la position r et avec une vitesse v . A l'équilibre (pas de champ électrique E , de champ magnétique B , de gradient de concentration $\nabla_r f$ ni de gradient de température $\nabla_T f$), cette fonction de distribution pour les fermions (dont les électrons) suit la statistique de Fermi-Dirac et dépend de la température :

$$f_0(E_k, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

avec μ le potentiel chimique, E_k l'énergie du fermion, k_B la constante de Boltzmann et T la température en kelvins. A 0 °K, le potentiel chimique équivaut à l'énergie de Fermi E_f et on fera l'hypothèse que $\mu = E_f$ pour les températures où nous utilisons nos matériaux (jusqu'à 500 °C).

- (3) La relation de dispersion reliant l'énergie E_k à k ($k = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$) est décrite par une parabole (« Single Parabolic Band ») et l'énergie est isotrope dans les trois directions de l'espace :

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

avec \hbar la constante de Planck réduite et m^* la masse effective du fermion considéré (électron ou trou).

- (4) On utilise ensuite l'approximation du temps de relaxation τ dans l'équation de Boltzmann en supposant que l'on perturbe très faiblement la fonction de distribution des particules. On fait également l'approximation de la dépendance énergétique et en température du temps de relaxation : $\tau = \tau_0 \cdot E_k^r = \frac{a}{T^b} \cdot E_k^r$ avec a et b qui sont des paramètres ajustables.

Selon les travaux de la littérature et selon le processus de diffusion, le facteur pré-exponentiel τ_0 est soit constant [119] soit fonction de la température : $\tau_0 \propto \frac{1}{T}$ [119] [120] , $\tau_0 \propto \frac{1}{T^{3/2}}$ [121], ... Nous justifions ainsi l'utilisation du paramètre ajustable b. Le paramètre de diffusion r peut prendre quatre valeurs différentes selon le processus de diffusion des électrons [20] [114] :

- r=-1/2 : diffusion par les phonons acoustiques.
- r=0 : diffusion par des impuretés neutres.
- r=1/2 : diffusion par les phonons polarisés OU diffusion piézoélectrique.
- r=3/2 : diffusion par des impuretés chargées.

On obtient alors les expressions suivantes de S, σ et κ_{elec} pour la bande de conduction et de valence sont de la forme :

$$S_{p,n} = \pm \frac{k_B}{e} \left(\eta_{p,n} - \frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+\frac{3}{2}}(\eta_{p,n})}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+\frac{1}{2}}(\eta_{p,n})} \right) \quad (\text{IV.5})$$

$$\sigma_{n,p} = e^2 K_0 \quad (\text{IV.6})$$

$$\kappa_{\text{elec}-n,p} = \frac{1}{T} \left(K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right) \quad (\text{IV.7})$$

avec e la charge élémentaire de l'électron et $\eta_{n,p} = \frac{\mu}{k_B T} \approx \frac{E_{F-n,p}}{k_B T}$ l'énergie de Fermi réduite.

L'expression de K_z est :

$$K_z = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} m^{*\frac{1}{2}} \tau_0 (k_B T)^{z+r+\frac{3}{2}} \left(z + r + \frac{3}{2} \right) F_{z+r+\frac{1}{2}}(\eta) \quad (\text{IV.8})$$

avec \hbar la constante de Planck et $F_a(\eta)$ qui est appelé « intégrale de Fermi » :

$$F_a(\eta) = \int_0^\infty f_0(\xi) \cdot (\xi)^a \cdot d\xi \quad (\text{IV.9})$$

avec $\xi = \frac{E_k}{k_B T}$.

Le nombre de porteurs de charges, la mobilité et le nombre de Lorentz s'expriment de la façon suivante :

$$N_{n,p} = \frac{m^{*3/2}\sqrt{2}}{\pi^2\hbar^3} (k_B T)^{1/2} \cdot F_{1/2}(\eta) \quad (\text{IV.10})$$

$$\mu_{n,p} = \frac{2}{3} \frac{e}{m^*} \tau_0 (k_B T)^r \left(r + \frac{3}{2} \right) \frac{F_{r+1/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} \quad (\text{IV.11})$$

$$L_{n,p} = \frac{1}{e^2 T^2} \left(\frac{\left(r + \frac{7}{2} \right) F_{r+5/2}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+1/2}(\eta)} - \left(\frac{\left(r + \frac{5}{2} \right) F_{r+3/2}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+1/2}(\eta)} \right)^2 \right) \quad (\text{IV.12})$$

IV.3.2. Procédure d'optimisation des paramètres

Compte tenu du nombre de paramètres rentrant dans les expressions des propriétés (r , η , m^* , $a_{n,p}$ et b), nous les avons optimisé individuellement, étape par étape, en suivant la procédure décrite ci-dessous.

- Optimisation du paramètre r et de l'énergie de Fermi réduite η

Dans l'équation IV.5, le coefficient Seebeck ne dépend que de ces deux paramètres r et η . Par la méthode des moindres carrés, nous venons réduire l'écart entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. Cela nous permet de définir la valeur de r ainsi que l'énergie de Fermi associée à un matériau. Cependant, un matériau qui n'est pas dopé de façon optimale verra apparaître à des températures assez faibles la contribution bipolaire. L'affinement se fait donc premièrement sur les plus basses températures.

La figure IV.14 représente l'évolution du coefficient Seebeck expérimental en fonction de la température. Il est également tracé sur cette figure le coefficient Seebeck calculé pour différents paramètres de diffusion des électrons ($r=-0,5$; 0 ; $0,5$ et $1,5$). Nous observons qu'une seule valeur de r ($r=1,5$) permet de reproduire les valeurs expérimentales à basse température. Comme on l'a énoncé précédemment, il faudra prendre en compte la contribution bipolaire pour expliquer la décroissance (en valeur absolue) du coefficient Seebeck à plus haute température (250 °C ici).

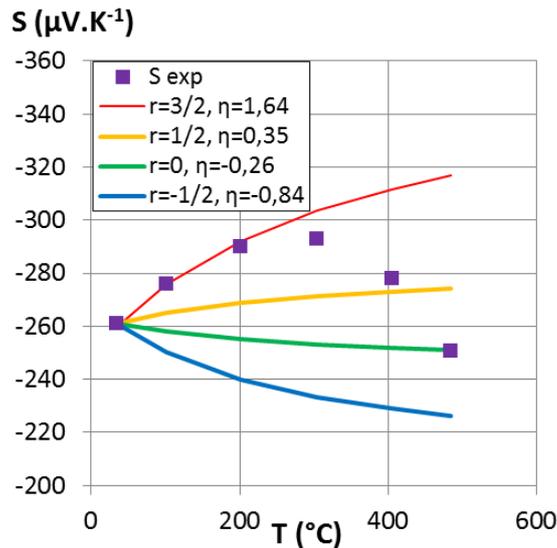


Figure IV.14 : évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température. Les carrés violets représentent les valeurs expérimentales du matériau recuit à 600 °C pendant 14 jours. Les lignes bleu, vert, orange et rouge représentent les valeurs calculées du coefficient Seebeck pour différentes valeurs de r .

- Optimisation de la masse effective m^*

Pour ajuster la valeur de la masse effective m^* , nous avons utilisé les équations IV.5 et IV.10 pour reproduire les mesures du coefficient Seebeck et du nombre de porteurs de charges pour l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,385}\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,015}$ issu de la littérature [2]. Les figures IV.15.a) et b) montrent le bon accord entre les valeurs calculées et les données expérimentales.

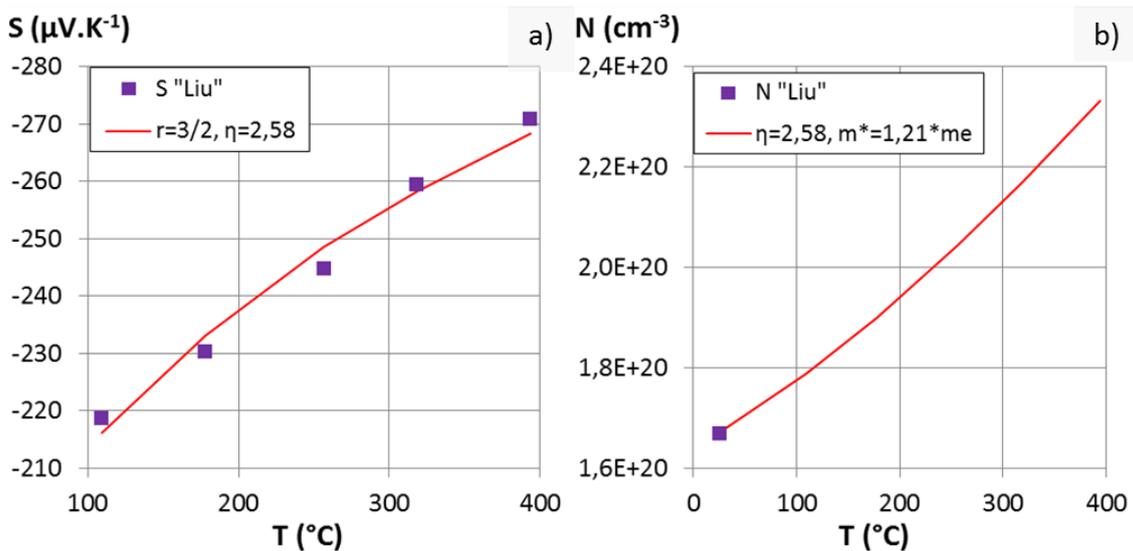


Figure IV.15 : Evolution du coefficient Seebeck S a) et du nombre de porteurs de charges N b) en fonction de la température pour le matériau $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,385}\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,015}$ issu de la littérature [2] (carrés violets) et nos calculs (ligne rouge).

- Optimisation des paramètres a_n et b (dépendance thermique du temps de relaxation des électrons)

La détermination des paramètres a_n et b se fait en réduisant l'écart quadratique entre la conductivité électrique mesurée expérimentalement et les calculs issus de l'équation IV.6 (Fig. IV.16).

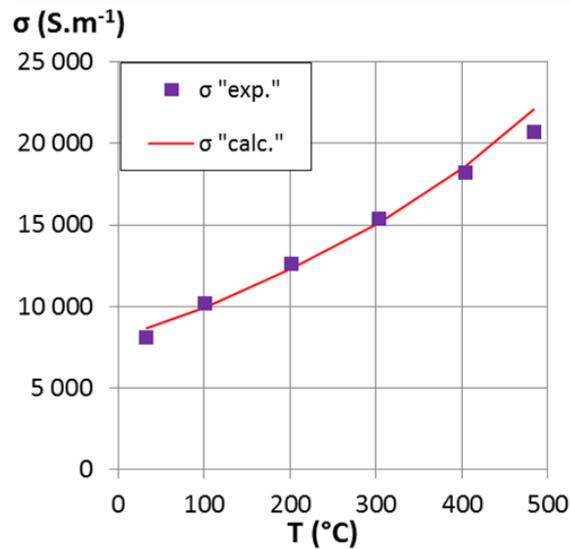


Figure IV.16 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour le matériau recuit à 600 °C pendant 14 jours et la conductivité électrique calculée.

- Effet bipolaire - détermination du paramètre a_p pour le temps de relaxation des trous

La prise en compte de l'effet bipolaire se fait en affinant la mobilité des trous *via* le temps de relaxation. En effet, le nombre de trous participant à la conduction est déjà fixé par l'efficacité réduite pour la bande de valence et la masse effective des trous prise égale à celle des électrons. L'efficacité réduite pour la bande de valence est calculée en prenant une énergie de gap de 0,46 eV pour la composition $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ [79]. Le paramètre b est pris égal à celui des électrons.

La figure IV.17 présente l'évolution du coefficient Seebeck expérimental en fonction de la température (carré violet). La courbe en rouge, au contraire de celle présentée à la figure IV.14, prend en compte l'effet bipolaire qui est directement lié au facteur pré-exponentiel du temps de relaxation des trous. Les résultats expérimentaux sont bien décrits à l'aide de ce modèle simple.

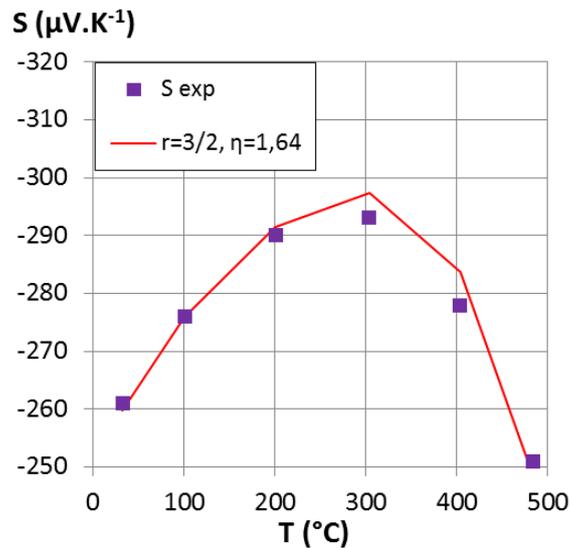


Figure IV.17 : évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température. Les carrés violet représentent les valeurs expérimentales du matériau recuit à 600 °C pendant 14 jours. La courbe rouge représente les valeurs calculées du coefficient Seebeck en prenant en compte la contribution bipolaire.

- Affinement de l'ensemble des paramètres a_n , a_p et b

Le ratio a_n/a_p est fixé et on vient affiner les valeurs de a_n et b . En fixant le ratio des deux valeurs, nous ne modifions pas la courbe de $S=f(T)$ mais nous réduisons l'écart quadratique entre la conductivité électrique expérimentale et théorique.

La figure IV.18 présente l'évolution de la conductivité électrique avant et après affinement de ces deux paramètres. On obtient ainsi un meilleur accord avec l'expérience.

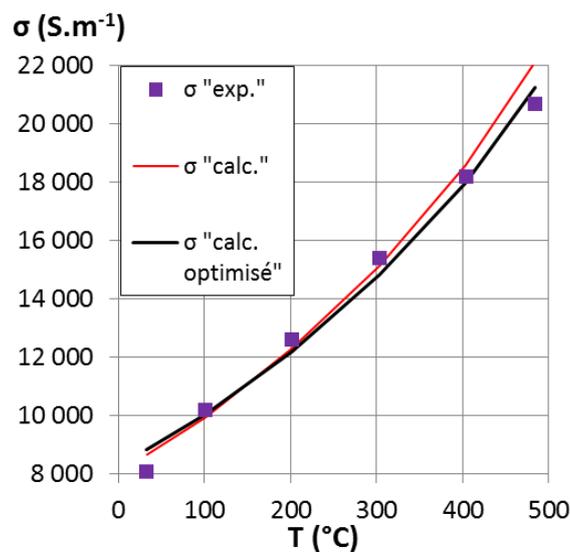


Figure IV.18 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour le matériau recuit à 600 °C pendant 14 jours (carrés violet) et la conductivité électrique calculée avant (courbe rouge) et après optimisation (courbe noire).

IV.3.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux et discussion

Le tableau IV.1 donne les paramètres et valeurs optimisées permettant à notre modèle de reproduire nos données expérimentales pour le matériau « as-sps » et l'ensemble des matériaux recuits.

La figure IV.19 présente l'évolution du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique en fonction de la température pour l'ensemble des matériaux as-SPS et recuits. On observe un excellent accord entre le calcul et l'expérience.

Tableau IV.1 : Ensemble des paramètres affinés afin de réduire l'écart quadratique entre les résultats expérimentaux et le modèle.

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0,3875}\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,0125}$	r	$\eta = E_F / (k_B T)$	m^*	a_n	a_p / a_n	b
"as-SPS"	0,5	-1,62	1,21	$5,3 \cdot 10^{-5}$	41,5	0,03
500 °C - 14 J	1,5	0,48	1,21	$7,6 \cdot 10^{16}$	181,2	0,67
500 °C - 28 J	1,5	0,99	1,21	$2,9 \cdot 10^{17}$	189,3	0,88
600 °C - 14 J	1,5	1,64	1,21	$2,5 \cdot 10^{18}$	196,0	1,21
600 °C - 28 J	1,5	2,96	1,21	$1,0 \cdot 10^{20}$	230,0	1,76
700 °C - 14 J	1,5	2,57	1,21	$8,8 \cdot 10^{20}$	193,2	2,14
700 °C - 28 J	1,5	1,6	1,21	$6,8 \cdot 10^{20}$	145,6	2,04

La variation des paramètres calculés (Tableau IV.1) confirme l'hypothèse que nous avons formulée au Chapitre III, à savoir que les évolutions observées des propriétés électroniques (σ et S) en fonction des traitements thermiques résultent de la variation du niveau de Fermi. Quand la température et/ou la durée du traitement thermique augmentent, le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction (en d'autres termes, il augmente) ce qui a pour conséquence d'augmenter la conductivité électrique et de diminuer le coefficient Seebeck (en valeur absolue). Ceci est concomitant à un grossissement granulaire. Par ailleurs, on confirme également que la détérioration des propriétés pour les recuits à 700 °C résulte de la diminution du niveau de Fermi. Ceci peut s'expliquer par la formation de lacunes de magnésium en raison de la grande volatilité de cet élément à cette température.

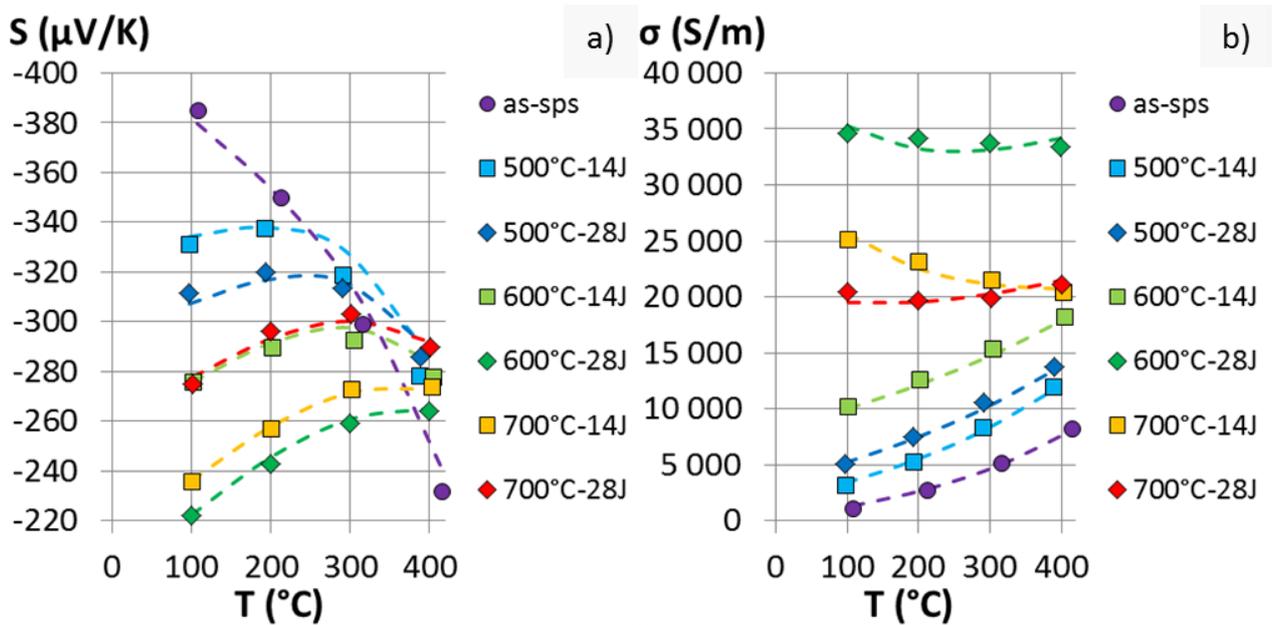


Figure IV.19 : Evolution en température du coefficient Seebeck a) et de la conductivité électrique b) en fonction de la température. Les marqueurs représentent les données expérimentales et les tirets les valeurs calculées. Le code couleur est indiqué en légende. Les marqueurs ronds représentent le matériau as-SPS, les marqueurs carrés les recuits pendant 14 jours et les marqueurs losanges les recuits pendant 28 jours.

La figure IV.20 donne le nombre de porteurs de charge et la mobilité calculés en fonction de la température pour les différents traitements thermiques. Ces calculs sont comparés aux résultats de la littérature pour un alliage de composition similaire [2]. On constate en premier lieu que les ordres de grandeur des valeurs calculées et mesurées sont respectés. Ces calculs montrent que le nombre de porteur de charge est plus faible dans les matériaux à petits grains (as-SPS et ceux recuits à 500°C) et qu'il augmente avec la taille des grains (matériaux recuits à 600°C). Ce résultats vient corroborer l'hypothèse que les joints de grains jouent le rôle de source de lacunes qui, en agissant comme donneurs de trous, entraînent une compensation électronique et donc une diminution de N .

On observe aussi que la mobilité diminue quand la taille des grains diminue. Cela montre que les électrons sont diffusés par les joints de grains.

La diminution de la conductivité électrique quand la taille moyenne des grains diminue résulte donc de deux effets concordants liés aux joints de grains.

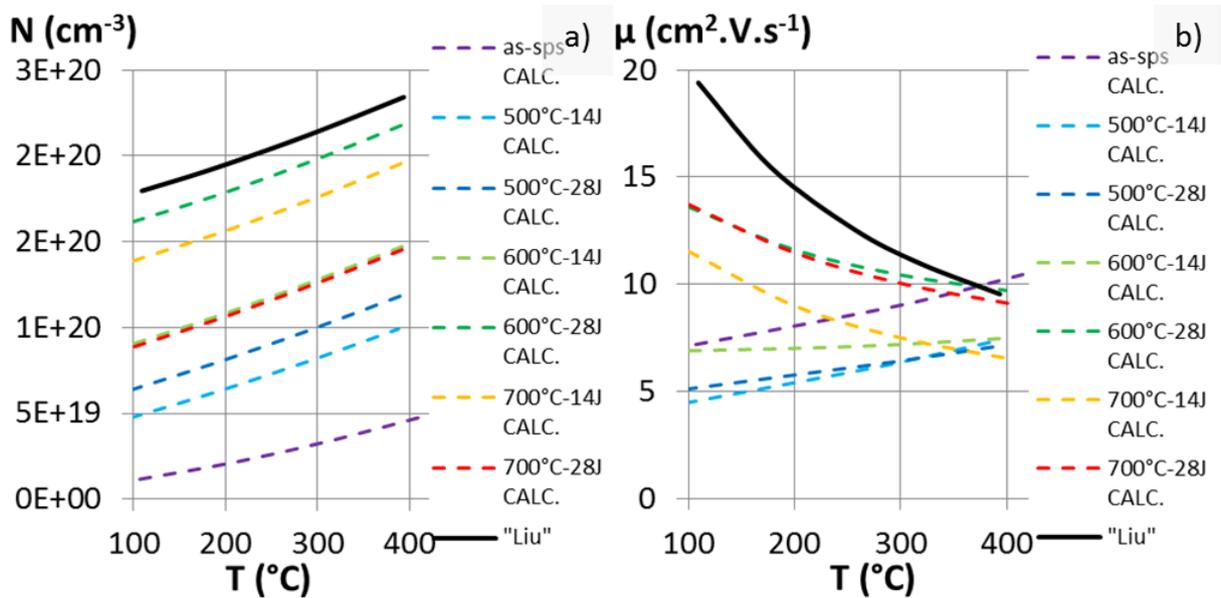


Figure IV.20 : Evolution en température du nombre de porteurs de charges N a) et de leur mobilité μ b) en fonction de la température. Le trait plein noir correspond aux résultats de la littérature pour l'alliage $Mg_2Si_{0.385}Sn_{0.6}Sb_{0.015}$ dont nous avons optimisé les paramètres et les tirets aux valeurs calculées sur nos matériaux recuits.

La figure IV.21 montre la dépendance thermique des contributions électroniques κ_{elec} , bipolaires κ_{bip} et de réseau $\kappa_{rés}$ à la conductivité thermique pour le matériau as-SPS et les matériaux recuits. Les contributions électronique et bipolaire sont calculées à l'aide du modèle que nous avons développé. La conductivité thermique de réseau est évaluée en retranchant les contributions électronique et bipolaire calculées de la conductivité thermique totale κ_{tot} mesurée : $\kappa_{rés} = \kappa_{tot} - \kappa_{elec} - \kappa_{bip}$.

On constate que la contribution bipolaire croît avec l'augmentation de la température et que son effet devient significatif à partir de 300°C.

Ces calculs montrent que la conductivité thermique totale est dominée par la contribution du réseau. En d'autres termes, dans l'alliage $Mg_2Si_{0.3875}Sn_{0.6}Sb_{0.0125}$ la chaleur est principalement transportée par les phonons. On observe que l'augmentation de la température et/ou de la durée du traitement thermique entraîne une augmentation de la conductivité thermique de réseau. Pour montrer que cette évolution résulte d'une modification de la microstructure au cours des traitements thermiques, nous allons évaluer quantitativement l'effet de la composition et des différents paramètres microstructuraux sur la diffusion des phonons.

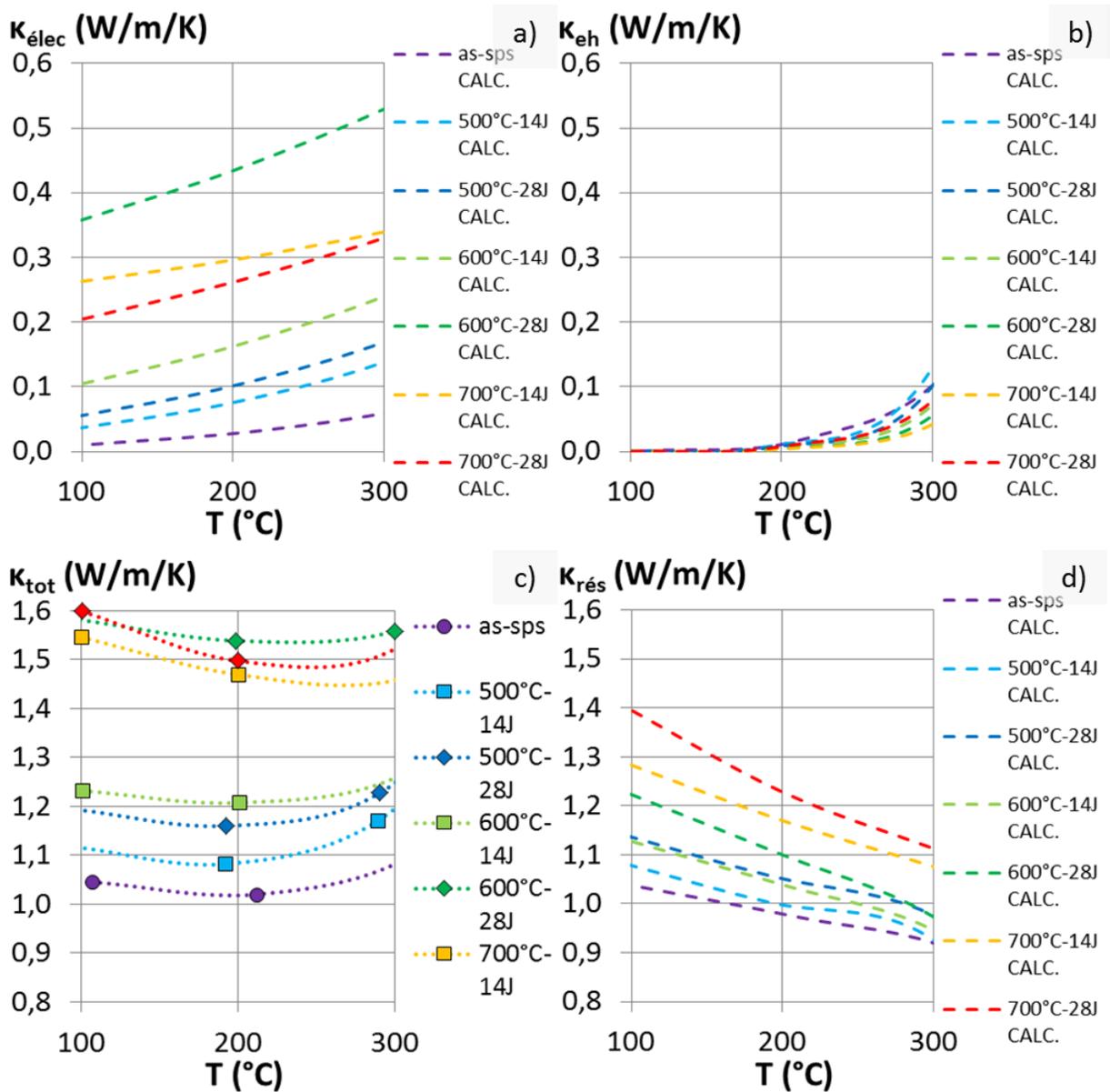


Figure IV.21 : Conductivité thermique électronique a), bipolaire b), totale c) et de réseau d) en fonction de la température pour l'ensemble des matériaux as-SPS et recuits. Les tirets sont les résultats issus du calcul tandis que les pointillés-marqueurs sont les résultats expérimentaux.

IV.4. Modélisation de la conductivité thermique de réseau

IV.4.1. Développement du modèle

Cette section décrit un modèle simple qui prend en compte les différentes contributions à la diffusion des phonons provenant des paramètres nano/microstructuraux dans le but de

reproduire la dépendance thermique de la conductivité thermique de réseau des alliages nanostructurés $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$.

Les valeurs de la conductivité thermique de réseau de ce matériau sont extraites des mesures de conductivité thermique totale en retranchant les contributions électronique et bipolaire calculées, respectivement, à partir des mesures de conductivité électrique et de la loi de Wiedemann-Franz, et du modèle développé au §IV.3.

Le traitement de la conductivité thermique de réseau est basé sur la théorie cinétique en considérant la dépendance en fréquence du libre parcours moyen des phonons [115] [122] [123] :

$$\kappa_{rés} = \frac{1}{3} \sum_{\lambda} \int C v \Lambda_{eff} d\omega \quad (\text{IV.13})$$

avec C la capacité calorifique volumique, v la vitesse de groupe, ω la fréquence, Λ_{eff} est le libre parcours moyen effectif et λ est la polarisation des phonons. Cette expression, obtenue à partir de la théorie cinétique des gaz, montre l'importance de la capacité calorifique des pseudo-particules transportant la chaleur, de leur vitesse et de leur libre parcours moyen effectif. La capacité calorifique est estimée via le modèle de Debye. Dans cette approximation du milieu continu, le cristal se comporte comme une boîte contenant un gaz de phonons. L'anharmonicité est prise en compte en considérant que les phonons se comportent comme des pseudo-particules qui subissent des collisions caractérisées par un temps de relaxation.

Nous suivons les traitements de Callaway [122], Holland [123] et Wang [60] en faisant les hypothèses suivantes : (1) nous considérons un spectre de phonons de Debye dans lequel la relation de dispersion est linéaire, (2) on inclut une fréquence de coupure, et (3) on utilise l'expression $\frac{3\omega^2}{2\pi^2 v^3}$ pour la densité d'états. La distribution des phonons est donnée par la statistique de Bose-Einstein. Avec ces hypothèses, la capacité calorifique et la conductivité thermique sont :

$$C = 3 \sum_{\lambda} \int_0^{\omega_{\lambda}^c} \frac{k_B \omega^2}{2\pi^2 v_{\lambda}^3} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2} d\omega \quad (\text{IV.14})$$

et

$$\kappa = \sum_{\lambda} \int_0^{\omega_{\lambda}^c} \frac{k_B \omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2} \frac{\Lambda_{eff}}{v_{\lambda}^2} d\omega \quad (\text{IV.15})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, \hbar la constante de Planck réduite, T est la température absolue, ω_λ^c et v_λ sont respectivement la fréquence maximale et la vitesse de groupe pour la branche λ des phonons acoustiques (une longitudinale et deux transverses).

Tous les processus de diffusion des phonons sont représentés par des libres parcours moyens qui sont fonction de la fréquence et de la température, et pour certains d'entre eux de la composition et des paramètres microstructuraux. En supposant que les processus de diffusion sont indépendants, les probabilités de diffusion sont additives. En d'autres termes, l'inverse du libre parcours moyen des phonons est la somme de l'inverse de tous les libres parcours moyens associés aux différents processus de diffusion (loi de Matthiessen) : (a) umklapp Λ_{um}^{-1} , (b) les atomes de solutés Λ_{ss}^{-1} , (c) les nanoparticules Λ_p^{-1} et (d) les joints de grains Λ_{gb}^{-1} :

$$\Lambda_{eff}^{-1} = \Lambda_{um}^{-1} + \Lambda_{ss}^{-1} + \Lambda_p^{-1} + \Lambda_{gb}^{-1} \quad (IV.16)$$

Cette relation, dans laquelle l'influence des processus normaux de diffusion ne sont pas pris en compte car ils contribuent de façon négligeable au transport de chaleur, indique que l'effet combiné des différents mécanismes de diffusion conduit à un libre parcours moyen plus petit que le plus petit d'entre eux.

- **Contribution Umklapp**

Pour la diffusion Umklapp, on utilise la forme la plus répandue [124] :

$$\Lambda_{um}^{-1} = A_1 T \omega^2 e^{-A_2/T} / v \quad (IV.17)$$

avec A_1 et A_2 qui sont deux paramètres ajustables.

- **Contribution de la solution solide**

Pour la contribution de la solution solide, la diffusion par l'atome du soluté est prise en compte en utilisant une expression de type Rayleigh comme décrit par Klemens [125] :

$$\Lambda_{ss}^{-1} = \frac{\omega^4 \delta^3}{4\pi v^4} \Gamma_s \quad (IV.18)$$

où δ est le rayon de l'atome de soluté dans la matrice ($\sqrt{3}/4$ fois le paramètre de maille dans la structure antifuorite), et Γ_s caractérise la section de diffusion efficace de l'atome de soluté. Abeles [63] a dérivé une expression de Γ_s qui prend en compte la diffusion par fluctuation de masses et l'effet des déformations induites par la présence de l'atome de soluté. Dans le cas d'un

mélange entre deux types d'atomes (dans le cas présent, Si et Sn se mélangent dans le même sous-réseau), la section efficace de diffusion est :

$$\Gamma_s = x(1-x)\{[\Delta M/M]^2 + \epsilon[\Delta\delta/\delta]^2\} \quad (IV.19)$$

M est la masse atomique de la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$, ΔM est la différence de masse molaire et $\Delta\delta$ la différence de rayon entre les atomes mélangés et ϵ est un paramètre ajustable.

- **Contribution de la diffusion par les nanoparticules**

Dans les traitements de la diffusion des phonons par les particules, le libre parcours moyen Λ_p est calculé à partir de la distance moyenne parcourue par les phonons entre deux collisions :

$$\Lambda_p = (\Gamma_{eff}N)^{-1} \quad (IV.20)$$

où Γ_{eff} est la section de diffusion efficace due aux particules et N est le nombre de particules par unité de volume (la densité des centres diffuseurs).

L'effet de nanoparticules sphériques a été investigué par Majumdar [126] qui a proposé une expression simple pour la section efficace de diffusion prenant en compte à la fois le régime de Rayleigh et le régime géométrique, à basse et haute fréquences, respectivement :

$$\Gamma_{eff}^{-1} = \Gamma_{Rayleigh}^{-1} + \Gamma_{geo}^{-1} \quad (IV.21)$$

où Γ_{geo} est la section efficace de diffusion dans la limite géométrique, elle est égale au double de l'aire projetée d'une particule sphérique et est indépendante de la fréquence des phonons ; $\Gamma_{Rayleigh}$ est la limite de Rayleigh dans laquelle la section efficace de diffusion dépend du rayon de la particule et de la fréquence du phonon, et qui prend en compte les effets des différences de masses et de constantes de force entre les particules de seconde phase et la matrice [127] :

$$\Gamma_{Rayleigh} = \frac{4\pi^2 R^2}{9} \left(\frac{\omega R}{v}\right)^4 \left[\left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 \right] \quad (IV.22)$$

$$\Gamma_{geo} = 2\pi R^2 \quad (IV.23)$$

où R est le rayon de la particule et ΔM et ΔK représentent, respectivement, les différences de densité et de constante de force. La constante de force K est prise proportionnelle au module d'Young [113].

- **Contribution de la diffusion par les joints de grains**

Il est bien connu que la conductivité thermique peut être affectée significativement par la taille des grains parce qu'elle limite le libre parcours moyen des phonons. Par conséquent, dans le traitement de la diffusion due aux joints de grains, le libre parcours moyen est une fonction du diamètre des grains et l'expression la plus répandue pour calculer le libre parcours moyen effectif des phonons est [128] :

$$\Lambda_{gb} = D_{moy} \quad (IV.24)$$

où D_{moy} est le diamètre moyen des grains.

IV.4.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Le modèle de conductivité thermique de réseau comprend plusieurs paramètres ajustables que nous avons optimisés par étapes :

- Les vitesses de groupe $v_\lambda(Mg_2Si, Mg_2Sn)$ ont été prises dans la littérature, alors que les fréquences de coupures $\omega_\lambda^c(Mg_2Si, Mg_2Sn)$ ont été optimisées afin de reproduire les mesures de capacité calorifique volumique [129] [60] des composés binaires (Fig. IV.22).
- Les paramètres de la solution solide $Mg_2(Si,Sn)$ ont été calculés via une moyenne arithmétique pondérée des paramètres utilisés pour les binaires. Comme le montre la figure IV.22, le modèle semble décrire correctement la capacité calorifique de la solution solide $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$.
- Les paramètres $A_{1,2}(Mg_2Si, Mg_2Sn)$ décrivant le libre parcours moyen des phonons pour les interactions de type Umklapp ont été optimisés afin de reproduire les données de la littérature (mesures et calculs *ab-initio*) pour la conductivité thermique de réseau des composés binaires [85] [120] [73] [112] [130]. La figure IV.23 montre un très bon accord entre l'expérience et le calcul.
- Le paramètre ϵ intervenant dans l'expression de la section efficace de diffusion des phonons (Eq. IV.19) par les atomes de soluté est ajusté pour décrire les variations de la conductivité thermique en fonction de la composition à travers la zone d'interdiffusion des couples de diffusion Mg_2Si/Mg_2Sn (Fig. IV.24). Là encore, le modèle prédit correctement la dépendance en composition de la conductivité thermique (Fig. IV.25).
- Les valeurs ajustées des paramètres sont données dans le tableau IV.2.

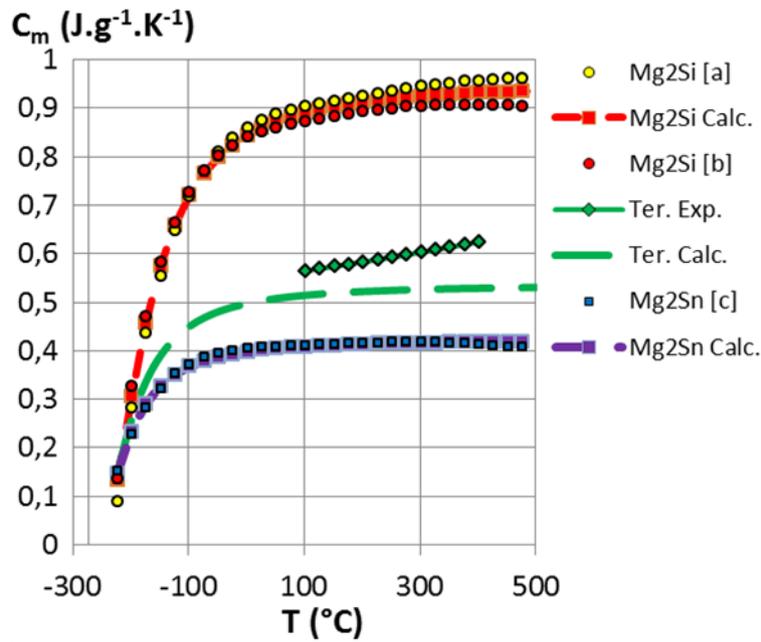


Figure IV.22 : Evolution thermique de la capacité calorifique massique des composés binaires tirés de la littérature ([a] [112], [b] [113] et [c] [113]), du composé ternaire mesuré au chapitre III « Ter. Exp. » et des valeurs calculées pour ces trois matériaux (« Mg₂Si Calc. », « Mg₂Sn Calc. » et « Ter. Calc. »).

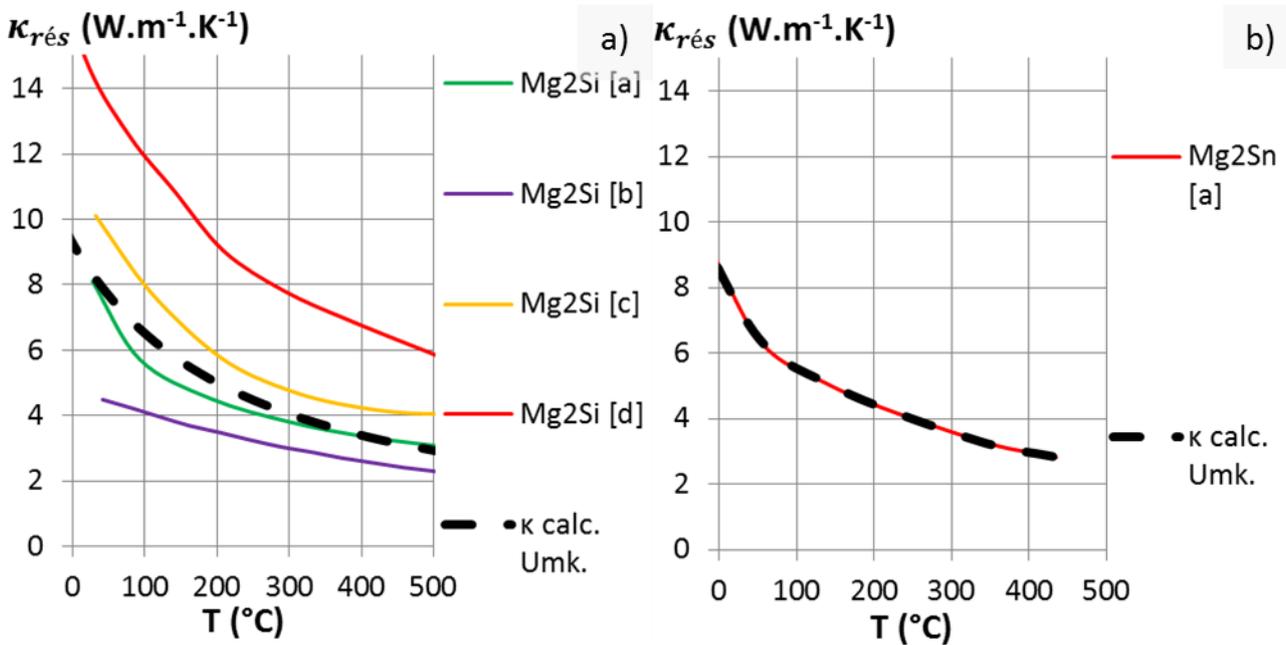


Figure IV.23 : Evolutions thermiques des conductivités thermiques de réseau calculées (tirets noirs) et tirées de la littérature (traits pleins). Mg₂Si [a] [85], [b] [120], [c] [73], [d] [112] et Mg₂Sn [a] [130].

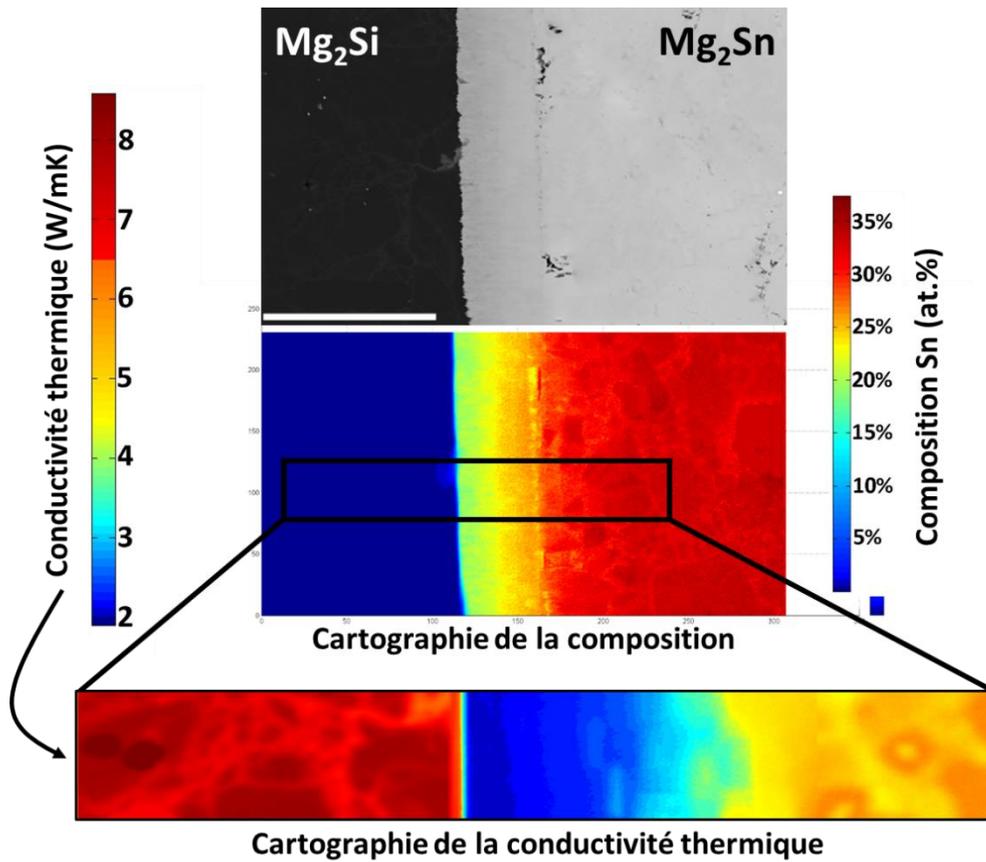


Figure IV.24 : Cartographies en composition chimique et en conductivité thermique de réseau réalisée sur le couple de diffusion Mg_2Si - Mg_2Sn recuit à 600 °C pendant 10h.

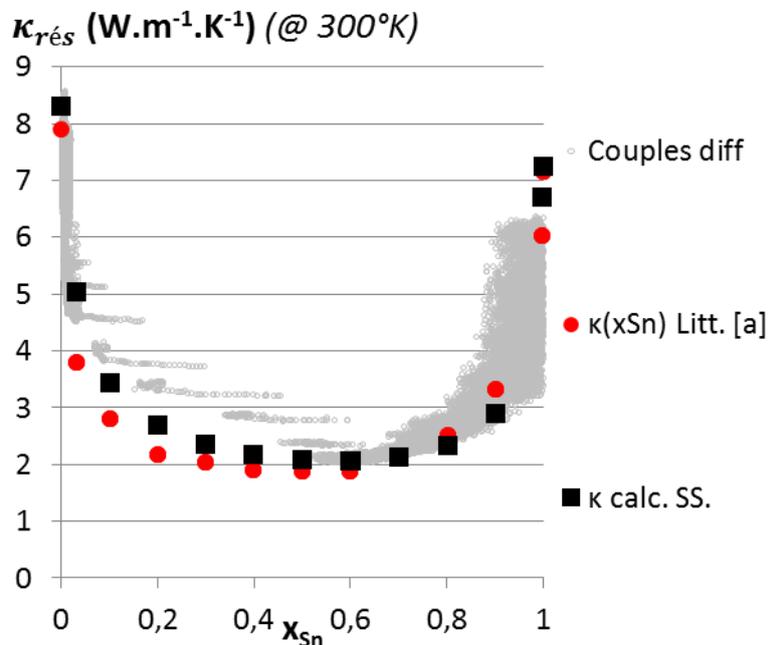


Figure IV.25 : Evolution en fonction du taux de soluté en Sn de la conductivité thermique de réseau du matériau $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$. Les carrés noirs sont les valeurs calculées, les points rouges les résultats issus de la littérature [131] et les points gris l'ensemble des valeurs mesurées sur le couple de diffusion Mg_2Si - Mg_2Sn présenté à la figure IV.24.

Tableau IV.2 : Ensemble des paramètres affinés afin de réduire l'écart quadratique entre les résultats expérimentaux et le modèle. [a] : [60] et [b] : [129].

	v_{TA}/v_{LA} (km.s ⁻¹)	Ref.	$\omega^c_{TA}/\omega^c_{LA}$ (THz)	Ref.	A_1 (10 ⁻¹⁸ K.s)	A_2 (K)	ϵ
Mg ₂ Si	4,9/7,7	[a]	47,1/69,6	[b]	9,5	70,4	1040
Mg ₂ Sn	3,0/4,9		24,8/49,0		9,9	51,6	

- Pour prédire la conductivité thermique des alliages nanostructurés nous devons prendre en compte la taille moyenne des grains, ainsi que les paramètres métallurgiques décrivant l'état de précipitation (déterminés au § IV.2) : la moyenne arithmétique simple des tailles des précipités est de 10 nm (Fig. IV.26), la composition des précipités, Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} et de la matrice, Mg₂Si_{0,36}Sn_{0,64}. La taille moyenne des grains est calculée comme une moyenne arithmétique simple. Compte tenu de l'incertitude sur la mesure de la fraction volumique des précipités qui a été réalisée à partir de clichés MET, nous l'avons libéré pour la considérer comme un paramètre ajustable. Comme le montre la figure IV.27, la conductivité thermique de réseau est correctement prédite pour une fraction volumique de précipités de 3,8 % alors qu'expérimentalement nous avons obtenu une valeur de 8 %. Le fait que nous ayons surestimé la fraction volumique des précipités peut s'expliquer par la méthode employée : en comptant le nombre de précipités sur une micrographie MET, on prend également en compte tous les précipités visibles y compris ceux situés sous la surface.

Après ce processus de validation et d'optimisation des paramètres, la figure IV.28 montre que le modèle que nous avons développé est capable de décrire l'évolution thermique de la conductivité thermique de réseau en fonction de la microstructure des alliages Mg₂Si_{0,3875}Sn_{0,6}Sb_{0,0125}. Nous pouvons maintenant évaluer quantitativement la contribution des paramètres métallurgiques sur la réduction de la conductivité thermique de réseau.

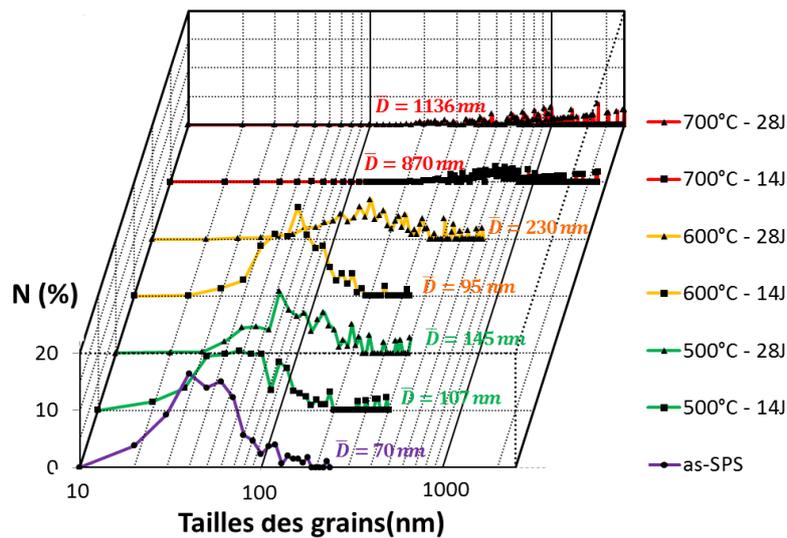


Figure IV.26 : Histogrammes pour les matériaux « as-SPS » et recuits représentant le pourcentage en nombre de chaque classe de grains en fonction de leur diamètre. Il est également annoté la moyenne arithmétique \bar{D} de ces tailles de grains au sein des matériaux. La courbe violette correspond au matériau « as-SPS », les courbes verte aux recuits effectués à 500 °C, les courbes orange aux recuits effectués à 600 °C et les courbes rouge aux recuits effectués à 700 °C.

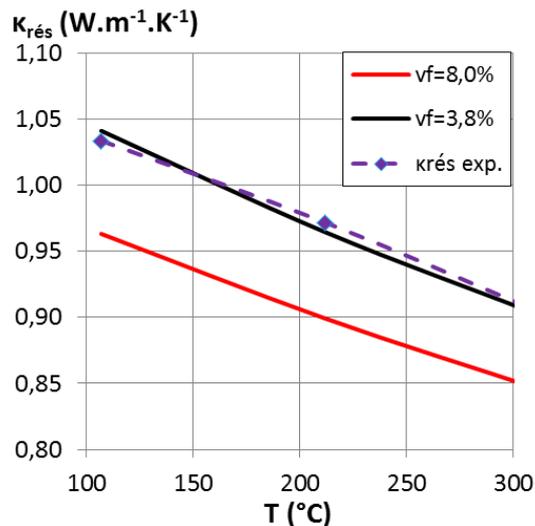
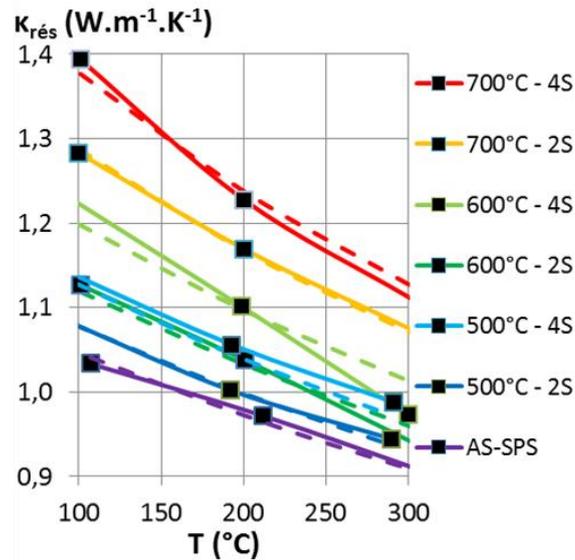


Figure IV.27 : Conductivité thermique de réseau du matériau « as-SPS » en fonction de la température. Les valeurs expérimentales sont représentées en tirets violets. Les valeurs issues de la modélisation sont représentés en traits pleins avec en rouge un calcul réalisé en prenant une fraction volumique de 8 % et en noir une fraction volumique de 3.8 %. Les autres données des paramètres microstructuraux : composition chimique de la matrice ($Mg_2Si_{0.36}Sn_{0.64}$); composition chimique des précipités ($Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$); taille moyenne des précipités (10 nm) et taille moyenne des grains (70 nm).



		500 °C		600 °C		700 °C	
Recuit	"as-SPS"	14 Jours	28 Jours	14 Jours	28 Jours	14 Jours	28 Jours
D_{moy} retenue (nm)	70	95	180	160	250	870	2000

Figure IV.28 : Ensemble des conductivités thermiques de réseau des matériaux « as-SPS » et recuits en fonction de la température. Les valeurs expérimentales sont représentées en tirets. Les résultats théoriques sont présentés en lignes pleines. Les tailles moyennes recalculées des grains sont données dans le tableau en fonction de l'histoire thermique du matériau. Les paramètres métallurgiques sont : composition chimique de la matrice ($\text{Mg}_2\text{Si}_{0.36}\text{Sn}_{0.64}$) ; composition chimique des précipités ($\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$) ; taille moyenne des précipités (10 nm) et fraction volumique (3,8 %).

IV.4.3. Contributions relatives des différents paramètres microstructuraux

Les effets des différents paramètres métallurgiques sur l'évolution en température de la conductivité thermique de réseau de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,3875}\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,0125}$ sont représentés aux figures IV.29.a)-c) pour trois différentes conditions : as-SPS, recuit 500 °C pendant 2 semaines et pendant 4 semaines. Sur chaque figure, sont représentées en trait plein les conductivités thermiques de réseau calculées et, en pointillés, la conductivité thermique de réseau extraite des mesures réalisées sur l'alliage nanostructuré. Pour le matériau as-SPS (Fig. IV.29.a)), les observations sont les suivantes :

- La courbe bleu marine correspond à la conductivité thermique calculée en prenant seulement en compte l'effet de la solution solide (diffusion des phonons par les atomes de soluté). On constate que la prise en compte de ce seul mécanisme de diffusion ne permet pas de reproduire la conductivité thermique de réseau de l'alliage nanostructuré. En fait, ce calcul prédit la conductivité thermique d'un alliage dépourvu de nanoprecipités de seconde phase et présentant des grains micrométriques.

- La prise en compte d'une distribution de nanoprécipités, telle que nous l'avons déterminée plus haut, donne la conductivité thermique représentée par la courbe en orange. On constate que la formation de 3,8 %vol. de nanoprécipités de 10 nm de diamètre et de composition $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.8}$ entraîne une diminution de 30% de la conductivité thermique à 300 °C. Cependant, leur seule présence ne permet pas d'expliquer la très faible conductivité thermique observée expérimentalement.
- La courbe rouge montre l'effet des joints de grains sur la conductivité thermique de la solution solide pour des grains de 70 nm de diamètre (Fig. IV.28.a)). On remarque que les joints de grains diffusent plus efficacement les phonons que les nanoparticules, et entraînent donc une diminution de la conductivité thermique plus importante que pour ces derniers.
- Enfin, la courbe violette montre que pour reproduire correctement la conductivité thermique de réseau de notre alliage nanostructuré, il est nécessaire de prendre en compte tous les mécanismes de diffusion des phonons induits par les paramètres métallurgiques décrivant le taux de soluté, l'état de précipitation et les grains.

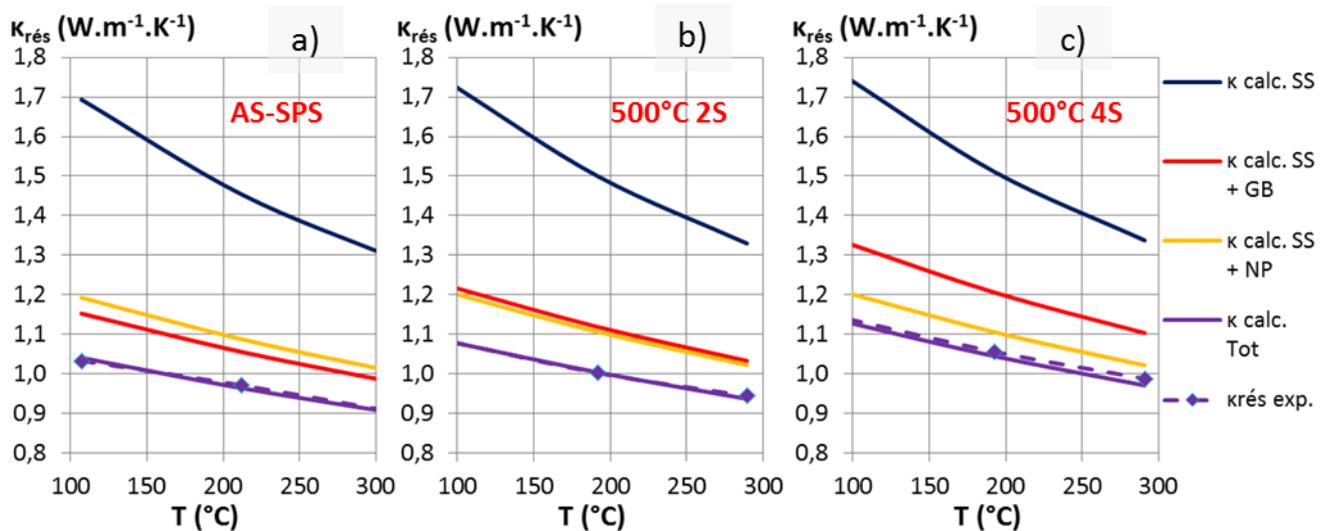


Figure IV.29 : Conductivités thermiques de réseau des matériaux « as-SPS », recuits à 500 °C pendant 14 et 28 jours. Calcul en fonction de la température de la conductivité thermique du matériau dans le cas où il n'est pas nanostructuré (κ calc. SS, courbe bleue), dans le cas où il est seulement nanostructuré par nos nanoprécipités (κ calc. SS + NP, courbe orange), dans le cas où il est seulement nanostructuré par les nano-micro-grains (κ SS + Grains, courbe rouge) et dans le cas expérimental où ces deux nanostructures sont présentes (κ SS + G + NP, courbe violette). Il est également présenté les résultats expérimentaux en tirets violets. Les autres données des paramètres microstructuraux sont : composition chimique de la matrice ($Mg_2Si_{0.36}Sn_{0.64}$); composition chimique des précipités ($Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$); taille moyenne des précipités (10 nm) et fraction volumique (3,8 %).

Le modèle prédit que le grossissement granulaire induit par le traitement de maintien à 500 °C aura pour conséquence de diminuer la capacité des joints de grains à diffuser les phonons. Il en résulte une augmentation de la conductivité thermique de réseau avec le temps de maintien à haute température, comme observée expérimentalement (Fig. IV.29.b) et c)). Bien que les joints de grains jouent un rôle prépondérant, on remarque que l'augmentation de la conductivité thermique avec le grossissement des grains est limitée par la stabilité des précipités de seconde phase.

IV.5. Conclusion

Deux modèles physiques ont été développés pour expliquer les propriétés des semi-conducteurs $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$ élaborés et caractérisés au cours de cette étude.

Le premier est un modèle qui permet de prédire la dépendance thermique des propriétés électroniques (conductivité électrique, coefficient Seebeck, et contributions électronique et bipolaire à la conductivité thermique) de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$. Il montre que les évolutions observées des propriétés en fonction des traitements thermiques appliqués à l'alliage résultent de la variation du niveau de Fermi. Il met aussi en évidence l'effet de la taille des grains sur les propriétés électroniques. Ainsi, l'augmentation de la conductivité électrique et la diminution du coefficient Seebeck (en valeur absolue) observées quand la taille des grains augmente au cours du maintien à haute température, sont attribuées à une modification de la concentration relative des électrons et des trous participant à la conduction. Ce phénomène peut être expliqué par la formation de lacunes de magnésium au niveau des joints de grains qui agissent comme des donneurs de trou. La diminution du nombre de joints de grains avec le grossissement des grains, réduit la compensation électronique et rapproche le niveau de Fermi de la bande de conduction. Une autre conséquence de ce phénomène est que la nanostructuration de l'alliage (l'affinement granulaire) entraîne une dégradation des propriétés et du facteur de mérite car alors la compensation électronique par les trous est favorisée.

Le second modèle permet d'évaluer de façon quantitative l'effet des paramètres métallurgiques sur la conductivité thermique de réseau. Il montre que, dans les gammes de tailles que nous avons obtenues pour les grains et les nanoprecipités, les joints de grains diffusent plus efficacement les phonons que la seconde phase, et donc contribuent le plus à la minimisation de la

conductivité thermique. C'est pourquoi, le grossissement granulaire que nous avons observé au cours des traitements de maintien à haute température entraîne une augmentation de la conductivité thermique.

D'une manière générale, ce chapitre souligne l'intérêt de la modélisation en complément des observations et mesures pour comprendre et quantifier le rôle des différents paramètres microstructuraux sur les propriétés électroniques et thermiques et la performance des matériaux thermoélectriques.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur la mise au point et l'étude des semiconducteurs $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$ pour la fabrication des branches n de générateurs thermoélectriques développés par le CEA-TECH/LITEN et la société HotBlock OnBoard. Ces alliages ont été préparés par densification par frittage flash (SPS) de poudres nanométriques produites par mécanosynthèse. Nous avons montré que cette voie d'élaboration conduit à un matériau présentant des grains de taille nanométrique et une distribution de nanoparticules de seconde phase. La composition $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$ présente le facteur de mérite de plus élevé, proche de l'unité, ce qui en fait un matériau performant par rapport à l'état de l'art et adapté à l'application visée.

Nous avons ré-investigué expérimentalement le diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Si - Mg_2Sn et avons illustré l'intérêt de la métallurgie combinatoire basée sur l'analyse des couples de diffusion.

Nous avons dégagé l'influence des paramètres de densification SPS sur la microstructure et les propriétés thermoélectriques. Nous avons montré que des vitesses de chauffe importantes et des températures de frittage élevées conduisent à un matériau présentant des grains micrométriques, se comportant comme un semi-conducteur de type -n et possédant un facteur de mérite élevé. A l'inverse, les matériaux obtenus en appliquant des vitesses de chauffe lentes et de faibles températures de frittage présentent des grains nanométriques, une conduction de type -p, et un facteur de mérite dégradé.

Nous avons étudié l'évolution de la microstructure et des propriétés thermoélectriques au cours de maintiens thermiques du semi-conducteur $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3875}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.0125}$. Il s'avère que la nanostructure de l'alliage est métastable et évolue avec le temps de maintien d'autant plus vite que la température est élevée. Les grains de la matrice grossissent tandis que la structure de précipitation demeure inchangée. Il en résulte une modification importante des propriétés thermoélectriques révélant que le comportement du matériau est susceptible d'évoluer en service à haute température. Etonnamment, ce grossissement granulaire entraîne une amélioration du

facteur de mérite. Nous avons interprété cette évolution comme la conséquence de la compétition entre deux effets antagonistes liés aux joints de grains qui agissent à la fois comme sources de lacunes de magnésium et surface de diffusion pour les phonons. Le premier effet est préjudiciable car il entraîne une dégradation du facteur de puissance tandis que le second est bénéfique car il contribue à diminuer la conductivité thermique de réseau.

Afin d'évaluer l'influence des paramètres métallurgiques sur les propriétés thermoélectriques et la performance des semi-conducteurs $Mg_2Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$, et leurs évolutions aux cours de maintiens thermiques, nous avons développé deux modèles physiques. Le premier met en évidence l'influence de la taille des grains sur les propriétés électroniques. Le second modèle nous a permis de décorrélérer les différentes contributions à la diffusion des phonons et ainsi d'évaluer l'influence des paramètres métallurgiques sur la conductivité thermique de réseau de l'alliage $Mg_2Si_{0.3875}Sn_{0.6}Sb_{0.0125}$. Il montre que, dans les gammes de tailles que nous avons obtenues pour les grains et les nanoprécipités, les joints de grains diffusent plus efficacement les phonons que la seconde phase, et donc contribuent le plus à la minimisation de la conductivité thermique. C'est pourquoi le grossissement granulaire que nous avons observé au cours des traitements de maintien à haute température entraîne une augmentation de la conductivité thermique.

D'une manière générale, cette thèse souligne l'intérêt de la modélisation en complément des observations et mesures pour comprendre et quantifier le rôle des différents paramètres microstructuraux sur les propriétés électroniques et thermiques et la performance des matériaux thermoélectriques.

Des améliorations pourraient être apportées aux modèles. En caractérisant plus finement la microstructure et son évolution temporelle au cours de maintiens thermiques, il serait possible de déterminer plus précisément les différentes contributions des paramètres métallurgiques. Des techniques globales, comme la diffusion des rayons X aux petits angles, et locales, comme la tomographie atomique et la nanotomographie FIB, sont adaptées pour caractériser la distribution spatiale, la taille, la fraction volumique et la composition des précipités de seconde phase. Ces études sont en cours. La cartographie des orientations cristallographiques sur microscopes électroniques en transmission ainsi que la haute résolution sont à envisager afin d'acquérir une meilleure estimation de la taille des nanograins et caractériser la structure des joints de grains. Ces améliorations rendraient l'application des modèles aux alliages semi-conducteurs à base de siliciure de magnésium plus pertinente encore.

En effet, être capable de quantifier précisément les différentes contributions à la diffusion des phonons permet d'envisager de façon plus rationnelle l'optimisation des propriétés via le contrôle de la microstructure. Une telle compréhension quantitative est aussi importante pour décrire et prédire l'évolution temporelle des propriétés qui peut se produire en service à haute température en réponse à l'évolution microstructurale du matériau. Dans cette perspective, il serait intéressant de coupler nos deux modèles décrivant l'évolution des propriétés thermoélectriques à une description de la cinétique de croissance des grains, et si nécessaire des nanoprecipités. Le caractère prédictif de l'ensemble en serait alors grandement accru, et ouvrirait la voie au développement de matériaux thermoélectriques sur mesure.

Enfin, ces travaux ont permis de répondre à une question prégnante relative à la meilleure stratégie à suivre pour améliorer la performance des matériaux thermoélectriques. Il est communément admis que la nanostructuration (formation de nanograins) constitue une des principales réponses à cette question et qu'elle contribue à augmenter efficacement le facteur de mérite. Nous avons montré que ce n'est pas toujours le cas pour les semi-conducteurs de type -n. Autrement dit, sans pour autant totalement invalider cette approche, nous nuancions l'intérêt de la nanostructuration pour les matériaux de type -n car, si elle apporte une diminution bénéfique de la conductivité thermique, elle entraîne aussi une dégradation plus importante encore des propriétés électroniques en raison du rôle de donneur de trous joué par les joints de grains et conduisant par conséquent à une diminution du facteur de mérite. Par contre, nos résultats et interprétations suggèrent que la formation de nanograins serait favorable aux matériaux de type -p. Cette conclusion est corroborée par les résultats de la littérature relatifs aux phases Bi_2Te_3 ou PbTe de type -p, pour lesquelles une amélioration de la performance est observée lorsqu'ils présentent des grains nanométriques.

Références

- [1] Q. Zhang, J. He, T. Zhu, S. Zhang, X. Zhao, T. Tritt. *Applied Physics Letters*, 2008. **93**, 102109
- [2] W. Liu, X. Tang, H. Li, K. Yin, J. Sharp, X. Zhou, C. Uher. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**, 13653
- [3] U. D. of Energy. Nuclear power in space.
http://web.archive.org/web/20070913094213/http://www.nuc.umd.edu/nuclear_facts/spacepower/spacepower.html
- [4] M. Barrett. *Low emission energy scenarios for the European Union*. Technical report, Swedish environmental protection agency, UCL, 2007
- [5] C. Hedegaard. *Proposal for a regulation to define the modalities for reaching the 2020 target for reducing CO2 emissions from new passenger cars*. Technical report, European Commission, 2012
- [6] HeatReCar. *Thermoelectric waste heat recovery in light duty trucks*. Technical report, Centro Ricerche Fiat, ROM Innovation et Stratégie, Siemens AG, Robert. Bosch GmbH, ThermoGen, Fraunhofer IPM, Valeo, 2010-2013
- [7] B. Mazar. *State of the art prototype vehicle with a thermoelectric generator. The application workshop, Baltimore*. Technical report, BMW Group, 2012
- [8] T. Seebeck. *Proceedings of Prussian Academy of Sciences*, 1822. pp. 265–373
- [9] J. Peltier. *Ann. Chem.*, 1834. **LVI**, 371
- [10] W. Thomson. *Proceeding of the Royal Society of Edinburgh*, 1851. pp. 91–98
- [11] E. Altenkirch. *Physikalische Zeitschrift*, 1909. **10**, 920
- [12] A. Ioffe, L. Stil'Bans, E. Iordanishvili, T. Stavitskaya. *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. Publishing House of the U.S.S.R. Academy of Sciences, 1957

- [13]A. Ioffe. *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 1952. **87**, 369
- [14]H. Goldsmid. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 1954. **67**, 360
- [15]H. J. Goldsmid, R. W. Douglas. *British Journal of Applied Physics*, 1954. **5(11)**, 386
- [16]T. Tritt, M. Subramanian. *MRS Bulletin*, 2006. **31**, 188
- [17]A. Ioffe, S. Airepetyants, A. Ioffe, N. Kolomoets, L. Stil'bans. *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 1956. **106**, 981
- [18]U. Birkholz. *Z. Naturforsch*, 1958. **13a**, 780
- [19]C. Bhandari, D. Rowe. *Handbook of thermoelectrics*. CRC Press, New York, 1995
- [20]H. Goldsmid. *Semiconductor and semimetals*. Academic press, New York, 2001
- [21]B. Abeles, D. S. Beers, G. D. Cody, J. P. Dismukes. *Phys. Rev.*, 1962. **125(1)**, 44
- [22]C. Wood. *Reports on Progress in Physics*, 1988. **51(4)**, 459
- [23]V. Zaitsev, M. Fedorov, E. Gurieva, I. Eremin, P. Konstantinov, A. Samunin, M. Vedernikov. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006. **74(4)**,
- [24]M. Akasaka, T. Iida, K. Nishio, Y. Takanashi. *Thin Solid Films*, 2007. **515**, 8237
- [25]E. Skrabek, D. Trimmer. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC, 1994
- [26]G. Slack. *Solid State Physics*, 1979. **34**, 1
- [27]D. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. Kanatzidis. *Science*, 2000. **287**, 1024
- [28]T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1997. **58**, 1119
- [29]Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, C. Uher. *Applied Physics Letters*, 2001. **79**
- [30]E. Toberer, P. Rauwel, S. Gariel, J. Tafta, G. Snyder. *J. Mater. Chem.*, 2010. **20(44)**, 9877
- [31]J. Sootsman, D. Chung, M. Kanatzidis. *Angewandte Chemie. International Edition*, 2009. **48**, 8616

- [32]L. D. Chen, T. Kawahara, X. F. Tang, T. Goto, T. Hirai, J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher. *Journal of Applied Physics*, 2001. **90**
- [33]G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman. *Applied Physics Letters*, 1998. **73**
- [34]N. Blake, S. Lattner, J. Bryan, G. Stucky, H. Metiu. *Journal of Chemical Physics*, 2001. **115**
- [35]G. Nolas, G. Slack, D. Morelli, T. Tritt, A. Ehrlich. *Journal of Applied Physics*, 1996. **79**
- [36]K. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. Polychroniadis, M. Kanatzidis. *Science*, 2004. **303**(5659), 818
- [37]P. Poudeu, J. D'Angelo, H. Kong, A. Downey, J. Short, R. Pcionek, T. Hogan, C. Uher, M. Kanatzidis. *Journal of American Chemical Society*, 2006. **128**, 14347
- [38]T. Harman, P. Taylor, M. Walsh, B. LaForge. *Science*, 2002. **297**(5590), 2229
- [39]T. Ikeda, L. Collins, V. Ravi, F. Gascoin, S. Haile, G. Snyder. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**, 763
- [40]S. Gorsse, P. B. Pereira, R. Decourt, E. Sellier. *Chemistry of Materials*, 2010. **22**, 988
- [41]S. Gorsse, P. Bellanger, Y. Bréchet, E. Sellier, A. Umarji, U. Ail, R. Decourt. *Acta Materialia*, 2011. **59**, 7425
- [42]Pei, al. *Advance Functional Materials*, 2011. **21**, 241
- [43]H. Li, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher. *Applied Physics Letters*, 2009. **94**
- [44]B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren. *Science*, 2008. **320**(5876), 634
- [45]M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna. *Adv Mater*, 2007. **19**(8), 1043
- [46]G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, al. *Nano Letters*, 2008. **8**, 4670
- [47]K. Biswas, J. He, I. Blum, C.-I. Wu, T. Hogan, D. Seidman, V. Dravid, M. Kanatzidis. *Nature*, 2012. **489**(7416), 414
- [48]K. Biswas, J. He, Q. Zhang, G. Wang, C. Uher, V. Dravid, M. Kanatzidis. *Nature Chemistry*, 2011. **3**, 160

- [49]M. Fedorov. *Journal of Thermoelectricity*, 2009. pp. 51–60
- [50]C. Website. Chemical datas, <http://www.chemicool.com/>
- [51]M. Fedorov, V. Zaitsev, I. Eremin, E. Gurieva, A. Burkov, P. Konstantinov. *Physics of the Solid State*, 2006. **48**, 1486
- [52]M. Yoshikura, T. Itoh. *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, 2009. **57**, 242
- [53]I. Ayyama, H. Kaibe, L. Rauscher, T. Kanda, M. Mukoujima, S. Sano, T. Tsuji. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005. **44**, 4275
- [54]Renoter. Récupération d'énergie sur un moteur thermique via la thermoélectricité. <Http://www.pole-moveo.org/pdf-projets-das/Renoter-F.pdf>
- [55]U. Winkler. *Helv. Phys. Acta.*, 1955. **28**, 633
- [56]H. Gao, T. Zhu, W. Liu, L. Chen, X. Zhao. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**, 5933
- [57]R. Saravanan, M. C. Robert. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **479**, 26
- [58]H. Baker, editor. *Alloy Phase Diagrams*. ASM International 3, 1992
- [59]E. Nikitin. *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, 1958. **28**
- [60]S. Wang, N. Mingo. *Applied Physics Letters*, 2009. **94**
- [61]M. Heller, G. Danielson. *Journal of physical chemistry solids*, 1962. **23**, 601
- [62]B. Lichter. *Journal of the electrochemical society*, 1962. **109**
- [63]B. Abeles. *Physical Review*, 1963. **131**, 1906
- [64]W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, L. Zhang. *Materials Science and Engineering B*, 2009. **157**, 96
- [65]E. Nikitin, V. Bazanov, V. Tarasov. *Soviet Physics of Solid State*, 1962. **3**, 2648
- [66]V. Zaitsev, M. Fedorov, A. Burkov, E. Gurieva, I. Eremin, P. Konstantinov, S. Ordin, S. Sano, M. Vedernikov. *Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT '02. Twenty-First International Conference on Thermoelectricity*, 2002. pp. 151–154

- [67]Y. Isoda, N. Shioda, H. Fuziu, Y. Imai, Y. Shinohara. In: *23rd International Conference on Thermoelectrics*. 2004
- [68]W. Liu, X. Tang, J. Sharp. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010. **43**, 1
- [69]W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, C. Uher. *Phys Rev Lett*, 2012. **108**(16),
- [70]Y. Pei, X. Shi, A. Lalonde, H. Wang, L. Chen, G. Snyder. *Nature*, 2011. **473**(7345), 66
- [71]X. Zhang, Q. Lu, L. Wang, F. Zhang, J. Zhang. *Journal of Electronic Materials*, 2010. **39**, 1413
- [72]Y. Isoda, T. Nagai, H. Fujiu, Y. Imai, Y. Shinohara. In: *International Conference on Thermoelectrics*. 2006
- [73]J. Tani, H. Kido. *Intermetallics*, 2007. **15**, 1202
- [74]G. Nolas, D. Wang, M. Beekman. *Physical Review B*, 2007. **76**, 235204
- [75]J. Tani, H. Kido. *Intermetallics*, 2008. **16**, 418
- [76]J. Tobola, S. Kaprzyk, H. Scherrer. *J Electron Mater*, 2010. **39**(9), 2064
- [77]X. Tan, W. Liu, H. Liu, J. S. X. Tang, C. Uher. *Physical Review B*, 2012. **85**, 205212
- [78]A. Kato, T. Yagi, N. Fukusako. *J Phys Condens Matter*, 2009. **21**(20),
- [79]W. Liu, X. Tang, H. Li, J. Sharp, X. Zhou, C. Uher. *Chemistry of Materials*, 2011. **23**, 5256
- [80]W. Liu, Q. Zhang, K. Yin, H. Chi, X. Zhou, X. T. C. Uher. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013. **203**, 333
- [81]M. Sondergaard, M. Christensen, K. Borup, H. Yin, B. Iversen. *Journal of Electronic Materials*, 2013. **42**, 1417
- [82]K. Kim, S. Choi, W. Seo. *Journal of the Korean Physical Society*, 2010. **Vol. 57**, 1072
- [83]C. Clark, C. Wright, C. Suryanarayana, E. Baburaj, F. Froes. *Materials Letters*, 1997. **33**, 71
- [84]J. Schilz, M. Riffel, K. Pixius, H. Meyer. *Powder technology*, 1999. **105**, 149
- [85]S. Bux, M. Yeung, E. Toberer, G. Snyder, R. Kaner, J.-P. Fleurial. *J. Mater. Chem.*, 2011. **21**(33), 12259

- [86]E. Savary, F. Gascoin, S. Marinel, R. Heuguet. *Powder Technology*, 2012. **228**, 295
- [87]M. Ioannou, K. Chrissafis, E. Pavlidou, F. Gascoin, T. Kyratsi. *J. Solid State Chem.*, 2013. **197**, 172
- [88]L. Chen, G. Jiang, Y. Chen, Z. Du, X. Zhao, T. Zhu, J. He, M. Tritt. *Journal of Material Research Society*, 2011. **26**, 3038
- [89]A. Samunin, V. Zaitsev, P. Konstantinov, M. Fedorov, G. Isachenko, A. Burkov, S. Novikov, E. Gurieva. *J Electron Mater*, 2013. **42**(7), 1676
- [90]N. Satyala, D. Vashae. *Journal of Applied Physics*, 2012. **112**, 093716
- [91]S. Muthiah, J. Pulikkotil, A. Srivastava, A. Kumar, B. Pathak, A. Dhar, R. Budhani. *Appl Phys Lett*, 2013. **103**(5),
- [92]T. Zhu, Y. Cao, Q. Zhang, X. Zhao. *Journal of Electronic Materials*, 2010. **39**, 1990
- [93]T. Ikeda, L. Haviez, Y. Li, G. Snyder. *Small*, 2012. **8**, 2350
- [94]E. Nikitin, E. Tkalenko, V. Zaitsev, A. Zaslavskii, A. Kuznetsov. *Neorganicheskiye Materialy*, 1968. **4**, 1956
- [95]S. Muntyanu, E. Sokolov, E. Makarov. *Materialy*, 1966. **2**, 740
- [96]I. Jung, D. Kang, W. Park, N. Kim, S. Ahn. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2007. **31**, 192
- [97]A. Kozlov, J. Grabner, R. Schmid-Fetzer. *J Alloys Compd*, 2011. **509**(7), 3326
- [98]D. Kevorkov, R. Schmid-Fetzer, F. Zhang. *J. Phase Equilib. Diffusion*, 2004. **25**, 140
- [99]S. Fries, H. Lukas. *J. Chem. Phys.*, 1993. **90**, 181
- [100]H. Lukas. *Thermochemical database for light metal alloys, Vol 2*. COST 507, European cooperation in the field of scientific and technical research, 1998
- [101]J. Kirkaldy, L. Brown. *Can. Metall. Q.*, 1963. **2**, 89
- [102]A. Smigelskas, E. Kirkendall. *Trans. AIME*, 1947. **171**, 130
- [103]R. Viennois, C. Colinet, P. Jund, J. Tédénac. *Intermetallics*, 2012. **N 31**, 145

- [104]M. Suarez, A. Fernandez, J. Menendez, R. Torrecillas, H. Kessel, J. Henicke, R. Kirchner, T. Kessel. *Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, Sintering Applications*. Technical report, Intech, 2013
- [105]G. Delaizir, G. Bernard-Granger, J. Monnier, R. Grodzki, O. Kim-Hak, P. Szkutnik, M. Soulier, S. Saunier, D. Goeuriot, O. Rouleau, J. Simon, C. Godart, C. Navone. *Materials Research Bulletin*, 2012. **47**, 1954
- [106]T. Hungria, J. Galy, A. Castro. *Advanced Energy Materials*, 2009. **11**, 615
- [107]P. Gravereau. *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. ICMCB-CNRS, 2012
- [108]G. Williamson, W. Hall. *Acta Metallurgica*, 1953. **1**, 24
- [109]K. Kondoh, H. Oginuma, R. Tsuzuki, T. Aizawa. *Materials Transactions*, 2003. **44**, 611
- [110]W. Parker. *Journal of applied physic*, 1961. **32**
- [111]S. Perumal, S. Gorsse, U. Ail, M. Prakasam, B. Chevalier, A. Umarji. *J. Mater. Sci.*, 2013. **48**, 6018
- [112]H. Wang, H. Jin, W. Chu, Y. Guo. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **68**, 68
- [113]L. Na-Na, S. Ren-Bo, D. Da-Wei. *Chinese Physics B*, 2009. **18**, 1979
- [114]C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, Inc, 2004
- [115]J. Ziman. *Electrons and phonons*. Oxford at the clarendon press, 1960
- [116]K. Mars, H. Ihou-Mouko, G. Pont, J. Tobola, H. Scherrer. *Journal of Electronic Materials*, 2009. **38**, 1360
- [117]S. Huxtable, S. Cahill, D. Fauconnier, V. White, J. Zhao. *Nature Materials*, 2004. **3**, 298
- [118]J. Zhao. *Progress in Materials Science*, 2006. **51**, 557
- [119]J. Zhou, X. Li, G. Chen, R. Yang. *Physical Review B*, 2010. **82**, 115308
- [120]N. Satyala, D. Vashaee. *J Electron Mater*, 2012. **41**(6), 1785
- [121]C. Vining. *Journal of Applied Physics*, 1991. **69**, 331

[122]P. Klemens. *Solid State Physics*, 1958. **7**, 1

[123]M. Holland. *Physical review*, 1963. **132**, 2461

[124]M. Asen-Palmer, K. Bartkow, E. Gmelin, M. Cardona, A. Zhernov. *Physical review B*, 1997.

56

[125]P. Klemens. *Physical review*, 1960. **119**

[126]A. Majumdar. *Journal of Heat Transfer*, 1993. **115**

[127]W. Kim, A. Majumdar. *Journal of Applied Physics*, 2006. **99**

[128]A. Minnich, H. Lee, X. Wang, G. Joshi, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen, D. Washae. *Physical Review B*, 2009. **80**, 155327

[129]J. Martin. *Journal of physics and chemistry of solids*, 1972. **33**, 1139

[130]K. Dubey. *Journal of Thermal Analysis*, 1980. **18**, 35

[131]W. Li, L. Lindsay, D. Broido, D. Stewart, N. Mingo. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012. **86**(17)

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (CNRS, UPR 9048) et ont été cofinancés par le CEA-TECH LITEN de Grenoble. Bien qu'ils soient majoritairement le résultat d'un travail individuel, ceux-ci n'auraient pas pu être réalisés sans l'apport de diverses collaborations et le soutien d'un groupe et d'un cadre de travail propices au bon déroulement de cette thèse. Pour ces raisons, je tiens à remercier et mentionner les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'obtention de ces résultats ainsi que les membres de mon jury.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement les professeurs P. Jacques et A. Deschamps pour avoir rapporté en détail mes travaux et pour l'ensemble de leurs remarques pertinentes, M. Maglione pour avoir accepté de présider cette soutenance de thèse et sa direction de l'ICMCB, C. Navone pour son expertise sur ce projet et pour avoir rendu possible l'étroite collaboration entre le CEA-TECH LITEN et l'ICMCB, et enfin le professeur Y. Bréchet pour ses conseils avisés et pour avoir suivi avec intérêt cette thèse malgré un emploi du temps très chargé.

Je remercie également C. Delmas pour m'avoir non seulement accepté au sein du laboratoire lorsqu'il était à la direction de l'ICMCB, mais aussi de m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux de thèse. Ces remerciements sans oublier bien sûr S. Gorsse sans qui ce manuscrit n'aurait pu être autant synthétique, et de façon plus personnelle à l'enseignant, au maître de stage, au directeur de thèse et finalement au mentor et ami qu'il est successivement devenu au cours de ces quatre dernières années. Un grand merci à lui pour m'avoir transféré sa passion pour la recherche, pour sa confiance et son encadrement sans faille.

Je remercie ensuite l'ensemble de mes collaborateurs externes à l'ICMCB : A. Redjaimia, G. Bernard-Granger, P. Garetta et E. Sellier pour la microscopie électronique en transmission, L. Lyard pour les expériences d'analyse thermique différentielle, le Pr. J.C. Zhao pour les expériences de thermoréfectivité, M. Lahaye pour la microsonde ; les différents services collectifs de l'ICMCB : rayons X (Eric et Stan), mesures électriques (Rodolphe), mesures thermiques (Dominique), tomographie X (Ali et Dominique) et les différents centres de ressource (Alain,

Viraphong, U-Chan). Je tiens aussi à remercier les différents services techniques de l'ICMCB sans qui l'institut ne fonctionnerait pas de façon optimale et notamment Stéphane Toulin de la bibliothèque pour son aide toujours précieuse dans la recherche de documents.

Merci à M. Pollet, A. Largeteau et M. Gouné pour les nombreuses discussions scientifiques portant respectivement sur la thermoélectricité, le frittage flash SPS et la métallurgie.

Je remercie l'ensemble des groupes I et IV de l'ICMCB pour l'ensemble des bons moments que nous avons passé ensemble, pour les nombreuses pauses café à rigoler et pour les nombreux échanges (Tatia, Seb, Stéphane, Etienne, Jean-Louis, Bernard, Sophie, Jean-Claude, ...). Il ne faudrait pas oublier les anciens thésards qui m'ont intégré au sein du groupe I (Charlotte, Samuel, Alexis et Romain), les thésards actuels et notamment ceux du bureau Crazy 23 pour tous ces moments de joie (Soso, Madhu, Manu, ...).

Ils n'ont certes pas contribué à l'obtention de ces résultats mais ils ont largement contribué à mon épanouissement personnel et pour cela, je tiens à remercier grandement l'ensemble de mes amis de Nantes, de Bordeaux, du labo, de l'école d'ingé et de prépas, mais également ceux qui m'ont hébergé pendant les derniers mois de la thèse : Yann, Stéphanie, Jo, Gigi & Fred, Sylvain & Chloé et pour finir ma famille pour le soutien sans faille et sans qui je ne serais pas arrivé jusqu'ici !

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur l'étude de l'influence des paramètres nano et microstructuraux pour l'optimisation des propriétés thermoélectriques des siliciures de magnésium $Mg_2(Si,Sn)$ de type -n. Ces matériaux thermoélectriques ont été choisis pour leurs compatibilités avec une utilisation en génération de puissance dans le domaine de l'automobile.

Par une approche combinatoire utilisant les couples de diffusion, il est premièrement ré-investigué le diagramme de phase pseudo-binaire Mg_2Si-Mg_2Sn dans le but d'interpréter les microstructures observées. Il est ensuite présenté les effets expérimentaux des paramètres de densification par frittage flash (SPS) sur les microstructures et les propriétés thermoélectriques résultantes. Finalement, il est explicité à l'aide de la modélisation l'influence des paramètres microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques de l'alliage optimisé et nanostructuré $Mg_2Si_{0,3875}Sn_{0,6}Sb_{0,0125}$.

Mots clés :

-Thermoélectricité	-Siliciures de magnésium	-Approche combinatoire
-Couples de diffusion	-Diagramme de phase	-Nanostructures
-Spark Plasma Sintering	-Equation de Boltzmann	-Thermoréfectivité

Title :

Influence of nano and microstructural parameters on the thermoelectric properties of n-type magnesium silicides $Mg_2(Si,Sn)$.

Abstract :

This study presents the influence of nano and microstructural parameters to optimize thermoelectric properties of n-type magnesium silicides $Mg_2(Si,Sn)$. These thermoelectric materials are chosen for their compatibilities with power generation in automotive.

From a combinatorial approach using diffusion couples, it is first reinvestigated the pseudo-binary phase diagram Mg_2Si-Mg_2Sn to rationalize the observed microstructures. Then the experimental effects of sintering parameters (SPS) on resulting microstructures and thermoelectric properties are presented. Finally, the influence of microstructural parameters on the thermoelectric properties of optimized and nanostructured $Mg_2Si_{0,3875}Sn_{0,6}Sb_{0,0125}$ alloys are explained through modelling.

Keywords :

-Thermoelectricity	-Magnesium silicides	-Combinatorial approach
-Diffusion couples	-Phase diagram	-Nanostructures
-Spark Plasma Sintering	-Boltzmann equations	-Thermorefectivity