



HAL
open science

Etude des propriétés thermoélectriques des revêtements de matériaux de type β -FeSi₂

Xiaohua Feng

► **To cite this version:**

Xiaohua Feng. Etude des propriétés thermoélectriques des revêtements de matériaux de type β -FeSi₂. Thermique [physics.class-ph]. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2016. Français. NNT : 2016BELF0288 . tel-01873483

HAL Id: tel-01873483

<https://theses.hal.science/tel-01873483>

Submitted on 13 Sep 2018

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.

SPIM

Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques

UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

Etude des propriétés thermoélectriques des revêtements de matériaux de type β -FeSi₂

 **Xiaohua FENG**

Université de Technologie de Belfort-Montbéliard
Ecole doctorale Sciences physiques pour
l'Ingénieur et Microtechniques

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en Sciences
pour l'Ingénieur

Etude des propriétés thermoélectriques des revêtements de
matériaux de type β -FeSi₂

Le 26 Mai 2016 par

Xiaohua FENG

Rapporteurs

Mr Nadjib SEMMAR, Professeur des Universités, Université d'Orléans

Mr Vincent GUIPONT, Docteur, HDR, MINES ParisTech

Examineur

Mr Frédéric BERNARD, Professeur des Universités, Université de Bourgogne Franche-Comté

Mr Dunpin HONG, Professeur des Universités, Université d'Orléans

Mr Bertrand LENOIR, Professeur des Universités, Université de Lorraine

Mr Hanlin LIAO, Professeur des universités, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Mme Marie-Pierre PLANCHE, Maître de Conférences-HDR, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

REMERCIEMENTS

Un jour, il y a trois ans et huit mois, je suis arrivée à Belfort, une petite ville dans le nord-est de la France, c'était la première fois que j'allais dans un pays étranger.

Le premier jour, je suis arrivée au laboratoire et un rire agréable est parvenu à mes oreilles. Cet homme amiable, modeste et patient était monsieur Hanlin Liao, mon superviseur. Je ne saurais jamais à quel point j'avais de la chance de l'avoir comme superviseur. Au cours des plus de trois années suivantes j'ai beaucoup travaillé avec lui, il m'a aidé et a répondu à toutes mes questions quel qu'ils soient : il m'a guidé dans le bon chemin de la recherche, il a corrigé tous les fichiers de mes articles et des diffusions en détail, il m'a appris à communiquer avec les autres partenaires. Il m'a influencé non seulement dans la recherche, mais aussi dans la vie de tous les jours.

Mon autre superviseur était Mme Marie-Pierre Planche, c'est une femme optimiste et dynamique, elle prend elle aussi toujours le temps de corriger que ce soit ma thèse, mes articles ou d'autres documents dans les moindres détails, la grammaire, l'utilisation des mots, elle m'a appris à lire en français, l'initiative d'emprunter des livres français etc... Je voudrais saisir cette occasion pour lui dire merci.

Dans la première année de ma thèse, j'ai rencontré le professeur Dunpin Hong à Orléans. C'est un homme brillant et sage. Ses compétences dans le domaine de l'électronique et du laser m'ont ouvert une autre porte sur mes recherches. J'ai beaucoup bénéficié de ses conseils instructifs ainsi que de son attitude toujours scientifique rigoureuse.

Je voudrais profiter de cette occasion pour exprimer ma profonde gratitude envers le professeur Frédéric Bernard et son assistant Foad Naimi pour leurs conseils et leurs soutiens continus sans faille, sans eux, je serais incapable de compléter mon travail. Ça a été pour moi un grand plaisir et une agréable expérience de travailler avec eux.

Je suis toujours reconnaissant au professeur Bertrand Lenoir, il m'a fourni beaucoup d'aides pour les mesures d'expérimentation quand je rencontrais des moments difficiles sur les tests, et heureusement qu'ensuite il est devenu mon jury !

Je souhaite également exprimer ma profonde reconnaissance aux professeurs Nadjib Semmar, et Vincent Guipont qui sont mes rapporteurs et m'ont donné beaucoup de propositions précieuses.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Christian Adam, Monsieur Christophe Verdy, Charle Bernage et Joël Chauvelot pour leur assistance lors des essais, et aux autres personnels techniques pour leur aide dans la plate-forme.

Pendant mon séjour à LERMPS, j'ai rencontré mes collègues sympathique et charmants dans le laboratoire. Avec eux, j'ai passé de très agréable moment. Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à tous mes collègues du le laboratoire, en particulier à mes officemates en S409.

Mes remerciements vont également au China Scholarship Council (CSC) pour le financement de mes travaux.

Je voudrais aussi remercier tout particulièrement mes parents, mon grand frère qui se tiennent toujours derrière moi fermement.

Enfin, je remercie mes frères et sœurs d'église pour leur aide, leur soutien et leur patience. Remercié et loué soit Dieu pour son grâce incomparable.

----- Xiaohua FENG

26 Mai, 2016

Sommaire

<i>Liste des Figures</i>	<i>IV</i>
<i>Liste des Tableaux</i>	<i>VIII</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
Chapitre I : Etude bibliographique	5
I. 1 Un peu d’histoire sur la thermoélectricité	5
I. 1.1 Effet SEEBECK.....	6
I. 1.2 Effet PELTIER.....	6
I. 1.3 Effet THOMSON.....	7
I. 1.4 Relations de KELVIN.....	8
I. 2 Efficacité par effet thermoélectrique	8
I. 2.1 Coefficient de Seebeck (S).....	11
I. 2.2 Conductivité électrique (σ).....	12
I. 2.3 Conductivité thermique (κ).....	14
I. 3 Matériaux thermoélectriques	15
I. 3.1 Matériaux thermoélectriques conventionnels.....	17
I. 3.2 Nouvelles formulations de matériaux thermoélectriques.....	19
I. 4 Application de matériaux thermoélectriques	29
I. 5 Composé β-FeSi₂	30
I. 5.1 Propriétés du composé β -FeSi ₂	31
I. 5.2 Etat de l’art sur le composé β -FeSi ₂	32
I. 5.3 Approches de fabrication du composé β -FeSi ₂	35
I. 6 Objectifs de la recherche	37
Chapitre II : Dispositifs expérimentaux pour la mise en forme et la caractérisation du matériau thermoélectrique β-FeSi₂	39
II. 1 Poudres employées pour la mise en forme de l’alliage β-FeSi₂	39
II. 2 Dispositifs pour la mise en forme de l’alliage β-FeSi₂	41
II. 2.1 Technologie SLM (Selective Laser Melting).....	41
II. 2.2 Broyeur planétaire-Retsch PM400.....	46
II. 2.3 Technologie SPS.....	48

II. 3 Procédé de projection plasma	51
II. 4 Méthodes de caractérisation.....	55
II. 4.1 La microscopie optique (MO).....	55
II. 4.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)	55
II. 4.3 La diffraction des Rayons X	56
II. 4.4 Les mesures thermoélectriques	57
Conclusion	68
<i>Chapitre III : Elaboration de l'alliage β-FeSi₂ par différentes techniques</i>	69
III. 1 Introduction à l'élaboration des revêtements par procédé LPPS.....	69
III. 2 Procédé SLM	74
III. 2.1 Expérience réalisée	74
III. 2.2 Fusion d'un mélange de poudres composé de Fe, Si et Co en additif.....	75
III. 2.3 Résultats expérimentaux.....	76
III. 2.4 Analyse de la composition des sphères de matière	84
III. 2.5 Essai avec une installation SLM de haute puissance	88
III. 2.6 Bilan	92
III. 3 Frittage au four des poudres mélangées	92
III. 3.1 Essai sans liant.....	93
III. 3.2 Essai avec un liant	94
III. 3.3 Essai à partir de poudres fines	97
III. 3.4 Frittage dans un tube sous vide.....	103
III. 3.5 Bilan	108
III. 4 Procédé SPS	108
III. 4.1 Paramètres opératoires.....	108
III. 4.2 Résultats des expériences No.5 et No.7	112
III. 4.3 Résultats des autres expériences (No. 0, 1, 2, 4, 6).....	116
III. 4.4 Bilan	118
III. 5 Performance thermoélectrique	119
III. 5.1 Performance thermoélectrique sur l'échantillon obtenu par frittage dans un four sous vide	119
III. 5.2 Performance thermoélectrique sur l'échantillon réalisé par SPS.....	122
III. 5.3 Bilan	124
Conclusion	125
<i>Chapitre IV : Elaboration de revêtements à partir de l'alliage FeSi₂.....</i>	127

IV. 1 Paramètres expérimentaux pour la réalisation des revêtements.....	127
IV. 1.1 Caractéristiques des poudres utilisées	127
IV. 1.2 Conditions expérimentales	130
IV. 2 Résultats des analyses sur les différents revêtements.....	130
IV. 2.1 Résultats sur les revêtements conduits par LP. 1.....	130
IV. 2.2 Résultats sur les revêtements élaborés avec la référence LP. 2.....	135
IV. 2.3 Résultats sur les revêtements élaborés avec la référence LP. 3.....	139
IV. 2.4 Calcul de la taille de grain.....	141
IV. 2.5 Mesure de la conductivité électrique des revêtements.....	142
Conclusion	143
<i>Conclusion générale et perspectives.....</i>	145
<i>Références</i>	149
<i>Abstract</i>	159
<i>Résumé.....</i>	160

Liste des Figures

Figure I. 1 Effet SEEBECK	6
Figure I. 2 Effet PELTIER	7
Figure I. 3 Effet THOMSON.....	8
Figure I. 4 Exemple de module thermoélectrique [7].	9
Figure I. 5 Efficacité de la production d'énergie en fonction de la température de la partie chaude, la température de la partie froide T_F étant supposée égale à la température ambiante	10
Figure I. 6 Variations du coefficient de SEEBECK, de la conductivité électrique et du facteur de puissance en fonction de la concentration d'électrons dans différents matériaux [15].	15
Figure I. 7 Ordre de grandeur de la conductivité thermique ($W/m\cdot K$) de différents matériaux [16].....	16
Figure I. 8 Facteur de mérite de matériaux semi-Heusler [54]	22
Figure I. 9 Structure de matériaux semi-Heusler	23
Figure I. 10 Structure cristalline du clathrate [58].....	24
Figure I. 11 Structure cristalline de la skuttérodite MX_3	25
Figure I. 12 Structure cristalline de la $Yb_{14}MnSb_{11}$	26
Figure I. 13 Dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel ZT de matériaux thermoélectriques conventionnels de type n et p [8].	27
Figure I. 14 Evolution du facteur de mérite adimensionnel (ZT) en fonction du temps pour les principaux matériaux thermoélectrique [72].....	28
Figure I. 15 Générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule [78].....	29
Figure I. 16 Cellule de l'unité de β - $FeSi_2$. Sphères en bleu représentant Fe et les sphères en rouge Si.....	32
Figure I. 17 Dépendances de ZT des composés β - $FeSi_2$ en fonction de la température : 1: $Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ [85], 2: $FeSi_{1.96}Al_{0.04}$ [85], 3: $Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ [115], 4: $FeSi_{1.92}Al_{0.08}$ [115], 5: $Fe_{0.93}Co_{0.07}Si_{1.99}Al_{0.01}$ [116].....	34
Figure II. 1 Morphologie et distribution de tailles de poudres utilisées pour la mise en forme de l'alliage β - $FeSi_2$	40
Figure II. 2 Illustration schématique du procédé de SLM	41
Figure II. 3 Machine MCP Realiser SLM 250 au LEMPRS	44
Figure II. 4 (a) Exemple de balayage laser, (b) Trajectoire de balayage au cours de la fabrication d'une pièce... ..	45
Figure II. 5 Broyeur Retsch PM 400	46
Figure II. 6 Principe de mise en rotation des jarres et mouvement des billes à l'intérieur des jarres.....	47
Figure II. 7 Boîte à gants sous atmosphère argon.....	48
Figure II. 8 (a) Schéma en coupe du montage classique dans une machine SPS. (b) Schéma de principe de l'ensemble d'une machine SPS.....	49
Figure II. 9 Schéma représentatif d'un essai de frittage instrumenté avec 6 thermocouples et 2 pyromètres [195]	49

Figure II. 10 Photo du dispositif utilisé au Laboratoire ICB.....	51
Figure II. 11 Schéma du procédé de projection par plasma d'arc soufflé.....	52
Figure II. 12 Images du jet de plasma sous différentes pressions :	53
Figure II. 13 Equipement complet du procédé LPPS au laboratoire LERMPS [199]	54
Figure II. 14 Instrument de mesure Bruker - AXS-D8 Focus DRX	56
Figure II. 15 Dispositif de mesure de la diffusivité thermique (méthode LFA 427 - Netzsch)	59
Figure II. 16 Schéma de principe et thermogramme type obtenu lors d'une mesure de diffusivité thermique. ...	60
Figure II. 17 Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique (LFA 427 Netzsch).....	61
Figure II. 18 Dispositif de mesure de la chaleur spécifique (DSC 404 F3 Pegasus Netzsch).....	63
Figure II. 19 Evolution en température de la capacité calorifique à pression constante C_p du composé β -FeSi ₂ . 64	
Figure II. 20 Température de Debye pour le composé β -FeSi ₂	64
Figure II. 21 Coefficient de dilatation thermique des matériaux de type FeSi ₂ en fonction de la température.....	65
Figure II. 22 Dispositif de mesure de la conductivité électrique et du coefficient de SEEBECK (ZEM-3 ULVAC-RIKO)	66
Figure II. 23 Schéma d'un échantillon enserré dans l'étai en alumine dans le dispositif ZEM 3	67
Figure III. 1 Poudre mélangée et collée avec le liant PVA.....	70
Figure III. 2 Photo par microscopie optique du revêtement sur substrat inox.....	71
Figure III. 3 Analyses DRX du mélange initial de poudres et des revêtements	72
Figure III. 4 (a) Analyses DRX du revêtement obtenu par LPPS après recuit à 800°C pendant 16H sur substrat céramique et Si.....	72
Figure III. 5 (b) Analyses DRX du revêtement obtenu par LPPS après recuit à 800°C pendant 16H sur inox.....	73
Figure III. 6 Echantillon craquelé	77
Figure III. 7 Etat de frittage du mélange de poudres Fe, Si, Co (a) surface verticale de l'échantillon (b) surface horizontale de l'échantillon (c) support métallique.....	79
Figure III. 8 Microstructure des échantillons obtenus avec une puissance de 100 W	79
Figure III. 9 Comparaison des analyses DRX des échantillons réalisés par SLM sans et après recuit de 8h en 850°C	80
Figure III. 10 Analyses MEB des échantillons réalisés par SLM avec différents temps d'exposition laser et comparaison des échantillons sans et après recuit à 850 °C pendant 8h	81
Figure III. 11 Diagramme de phases du système Fe-Si	83
Figure III. 12 MEB du composé β -FeSi ₂ avec la puissance 100W, temps d'exposition 400 μ s	84
Figure III. 13 Phénomène de sphéroïdisation	85
Figure III. 14 Analyses MEB et EDS des sphères de matière	86
Figure III. 15 Analyses DRX sur les sphères.....	87
Figure III. 16 Analyses DRX des sphères de petit et grand diamètres après recuit à 850°C pendant 4h	88
Figure III. 17 Echantillons obtenus avec la machine à haute puissance.....	89
Figure III. 18 Microstructure des échantillons No.3 et No.13 fabriqués par la machine à haute énergie	90

Figure III. 19 Analyse MEB de l'échantillon No.13 fabriqué par la machine à haute énergie	90
Figure III. 20 Analyse EDS de l'échantillon No.13	91
Figure III. 21 Photo de la machine utilisée pour le mélange.....	93
Figure III. 22 Photos de la machine de compression et du moule utilisé.....	94
Figure III. 23 Photo du bloc de poudre obtenu avec addition de PVA	95
Figure III. 24 Photos du four sous vide, contrôleurs de température et pression.....	96
Figure III. 25 Analyses DRX des blocs frittés.....	96
Figure III. 26 Analyses DRX après broyage à faible vitesse de rotation.....	98
Figure III. 27 Analyses MEB après broyage à faible vitesse de rotation (150 tr/min)	98
Figure III. 28 Analyses DRX après broyage à forte vitesse de rotation (400 tr/min)	99
Figure III. 29 Analyses MEB après broyage à forte vitesse de rotation (400 tr/min)	100
Figure III. 30 Analyses DRX après broyage à forte vitesse de rotation et addition de solvant	101
Figure III. 31 Analyses MEB après broyage à forte vitesse de rotation et addition de solvant	101
Figure III. 32 Séquences du procédé de broyage amélioré.....	102
Figure III. 33 Analyses DRX du bloc après frittage.....	102
Figure III. 34 Changement de taille échantillon après frittage.....	103
Figure III. 35 Tube sous vide et four à haute température	103
Figure III. 36 Dilatation du tube en quartz après frittage jusqu'à 1150°C pendant 7H et à 800°C pendant 5H..	104
Figure III. 37 Changement du volume de l'échantillon avec l'augmentation de la température de frittage	105
Figure III. 38 Analyses DRX du bloc fritté sous différentes conditions.....	106
Figure III. 39 Analyses DRX du bloc fritté.....	107
Figure III. 40 Evolution de la température, du retrait et de la dérivée du retrait en fonction du temps sur l'échantillon No.5.....	112
Figure III. 41 Microscopie optique et la densité des échantillons.....	113
Figure III. 42 Analyses DRX de l'essai No.5 avant et après recuit.....	113
Figure III. 43 Analyses DRX de l'essai No.7 avant et après recuit.....	114
Figure III. 44 Analyse quantitative des phases	115
Figure III. 45 Analyses MEB de l'essai No.7.....	115
Figure III. 46 Analyses MEB et EDS de l'échantillon No. 4 après recuit à 850 °C pendant 6H	117
Figure III. 47 Conductivité thermique des échantillons	119
Figure III. 48 Conductivité électrique des échantillons.....	120
Figure III. 49 Coefficient de SEEBECK des échantillons	121
Figure III. 50 Figure du coefficient de mérite.....	121
Figure III. 51 Conductivité thermique de l'échantillon par SPS.....	122
Figure III. 52 Conductivité électrique de l'échantillon par SPS	123
Figure III. 53 Coefficient de SEEBECK de l'échantillon par SPS	123
Figure III. 54 Figure de mérite ZT de SPS	124

<i>Figure IV. 1 Caractéristiques de la poudre utilisée pour la projection (LP. 1).....</i>	<i>128</i>
<i>Figure IV. 2 Caractéristiques de la poudre utilisée pour la projection (LP. 2).....</i>	<i>129</i>
<i>Figure IV. 3 Caractéristiques de la poudre utilisée pour la projection (LP. 3).....</i>	<i>129</i>
<i>Figure IV. 4 Analyse par MO du revêtement élaboré avec la référence LP. 1</i>	<i>131</i>
<i>Figure IV. 5 Analyses DRX de revêtements projetés avec la référence LP. 1</i>	<i>131</i>
<i>Figure IV. 6 Pourcentages massiques de chaque phase présente dans les dépôts projetés sur substrat inox et céramique avec la référence LP. 1.....</i>	<i>132</i>
<i>Figure IV. 7 Photo par microscopie optique du revêtement déposé sur substrat céramique et substrat inox après recuit à 800°C pendant 1h.....</i>	<i>133</i>
<i>Figure IV. 8 Analyse DRX des revêtements projetés sur substrat céramique et inox après recuit à 800°C pendant 1h</i>	<i>133</i>
<i>Figure IV. 9 Analyse MEB du revêtement projeté sur substrat inox après recuit à 1073 K pendant 1h</i>	<i>134</i>
<i>Figure IV. 10 Analyses EDS du revêtement projeté sur substrat inox après recuit à 1073 K pendant 1 h</i>	<i>134</i>
<i>Figure IV. 11 Pourcentages massiques de chaque phase dans le dépôt après préchauffage du substrat céramique avec la référence LP. 1.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure IV. 12 Photo par microscopie optique du revêtement élaboré avec la référence LP. 2.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure IV. 13 Analyses DRX du revêtement avec la référence LP. 2.....</i>	<i>136</i>
<i>Figure IV. 14 Pourcentages massiques de chaque phase présente dans les dépôts projetés sur substrat inox (a) et céramique (b) avec la référence LP. 2</i>	<i>137</i>
<i>Figure IV. 15 Analyses DRX des revêtements projetés sur substrats céramique et inox après recuit à 800°C pendant 1h.....</i>	<i>137</i>
<i>Figure IV. 16 Analyses MEB et EDS de revêtement projeté sur substrats céramiques après recuit à 800°C pendant 1h</i>	<i>138</i>
<i>Figure IV. 17 Analyses MEB et EDS du revêtement projeté sur substrat inox après recuit avec la référence LP. 2</i>	<i>139</i>
<i>Figure IV. 18 Analyse par MO du revêtement élaboré avec la référence LP.3</i>	<i>140</i>
<i>Figure IV. 19 Analyses DRX du revêtement avec la référence LP. 3.....</i>	<i>140</i>
<i>Figure IV. 20 Pourcentages massiques de chaque phase présente dans les dépôts projetés sur substrat inox et céramique avec la référence LP. 3.....</i>	<i>141</i>

Liste des Tableaux

<i>Tableau I. 1 Propriétés thermoélectriques de nanoparticules céramiques</i>	<i>35</i>
<i>Tableau II. 1 Relation entre densité d'énergie du laser et certains phénomènes thermiques provoqués au cours du chauffage du matériau par le laser.....</i>	<i>46</i>
<i>Tableau II. 2 Diffusion thermique - équipement de la Société Netzsch</i>	<i>62</i>
<i>Tableau III. 1 Constitution du mélange de poudres et substrats utilisés.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau III. 2 Paramètres utilisés pour l'élaboration des dépôts d'alliage FeSi₂.....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau III. 3 Quelques propriétés physiques de la poudre utilisée pour la mise en forme de l'alliage β-FeSi₂.....</i>	<i>74</i>
<i>Tableau III. 4 Principaux paramètres expérimentaux.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau III. 5 Expériences réalisées en fonction d'un temps d'exposition et d'une puissance du laser.....</i>	<i>77</i>
<i>Tableau III. 6 Paramètres testés pour le frittage du mélange de poudres</i>	<i>78</i>
<i>Tableau III. 7 Résultats des analyses EDS.....</i>	<i>82</i>
<i>Tableau III. 8 Densités de puissance et densités d'énergie déduites des paramètres de fonctionnement testés .</i>	<i>85</i>
<i>Tableau III. 9 Paramètres testés avec la machine SLM à haute puissance</i>	<i>89</i>
<i>Tableau III. 10 Caractéristiques des poudres.....</i>	<i>93</i>
<i>Tableau III. 11 Forces appliquées et durées de compression</i>	<i>94</i>
<i>Tableau III. 12 Paramètres opératoires considérés pour l'obtention des blocs de poudre.....</i>	<i>95</i>
<i>Tableau III. 13 Paramètres de broyage à faible vitesse de rotation.....</i>	<i>97</i>
<i>Tableau III. 14 Paramètres de broyage à forte vitesse de rotation.....</i>	<i>99</i>
<i>Tableau III. 15 Paramètres de broyage à forte vitesse de rotation et ajout de solvant</i>	<i>100</i>
<i>Tableau III. 16 Densités des échantillons en fonction des paramètres opératoires de frittage</i>	<i>105</i>
<i>Tableau III. 17 Paramètres de référence pour l'obtention du matériau β-FeSi₂ par SPS.....</i>	<i>109</i>
<i>Tableau III. 18 Paramètres testés pour notre étude.....</i>	<i>110</i>
<i>Tableau III. 19 Pourcentage atomique des éléments</i>	<i>116</i>
<i>Tableau III. 20 Proportions massiques des phases présentes dans les échantillons (Essai No.0 à 6) sous différentes conditions de recuit.....</i>	<i>117</i>
<i>Tableau IV. 1 Paramètres expérimentaux utilisés pour l'élaboration des dépôts.....</i>	<i>130</i>
<i>Tableau IV. 2 Taille de cristallite moyenne sur le procédé LPPS.....</i>	<i>141</i>
<i>Tableau IV. 3 Conductivité électrique des revêtements sur substrat céramique</i>	<i>142</i>

Introduction générale

L'incertitude pesant sur les besoins croissants en énergie dans le monde déclenche la recherche de technologies de conversion d'énergie à haut rendement. Dans ce contexte, les systèmes thermoélectriques par leur fiabilité et leur simplicité, peuvent jouer un rôle particulièrement important dans la collecte et la récupération d'énergie. Par exemple, dans un environnement de non équilibre thermique, un taux non négligeable de la chaleur est perdu et une des solutions consiste aujourd'hui à utiliser les dispositifs thermoélectriques pour convertir directement la chaleur en électricité. Ce type de dispositifs est employé pour la charge de batteries permettant de fournir de l'électricité à de petits appareils qui, d'une part, ne consomment pas énormément et qui, d'autre part se situent dans des endroits assez inaccessibles des véhicules terrestres ou spatiaux. Cependant et jusqu'à maintenant, les applications industrielles de tels dispositifs sont limitées en raison de leur faible efficacité de conversion. Ces applications prennent place dans les domaines tels que ceux de l'automobile, du spatial, des systèmes de refroidissement, de la recharge de téléphone mobile ou de montres. L'efficacité de tout matériau thermoélectrique est évaluée en mesurant son facteur de mérite ZT , défini par l'équation $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$, avec S le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique, κ la conductivité thermique, et T la température absolue. La principale amélioration obtenue sur la valeur ZT a été atteinte grâce à la réduction de la conductivité thermique par la mise en forme d'un matériau nano-structuré. Les recherches en ce sens sont à ce jour concentrées sur le développement de méthodes expérimentales de mise en forme des matériaux et sur le rôle du transport des photons pour diminuer la conductivité thermique.

Un nouvel espoir apparaît aujourd'hui pour augmenter cette efficacité de conversion basé sur la nanotechnologie et le génie des procédés. Selon les dernières recherches menées sur les matériaux thermoélectriques en effet, il convient de s'orienter vers le développement de matériaux thermoélectriques à structure ultra fine et il convient d'utiliser les technologies de pointe qui offrent la possibilité de concevoir et de fabriquer des pièces aux architectures complexes et aux microstructures contrôlées. Dans ce sens, il a été démontré que les matériaux thermoélectriques à structure nanométrique sont capables d'augmenter de 2 à 13 fois les performances thermoélectriques.

Cependant, bien que ces résultats soient avérés reste le souci de leur développement à grande échelle impensable actuellement pour des raisons de coûts économiques liés aux procédés de

fabrication, procédés de dépôt par couches atomiques. En utilisant cette technique, la fabrication du produit fini nécessite en effet un temps trop long, coûte trop cher et conduit à de très fortes restrictions dans la quantité de matériau devant être produit.

Ainsi, l'identification de nouvelles familles de matériaux thermoélectriques est un véritable challenge pour aboutir à l'élaboration d'une nouvelle structure de dispositif thermoélectrique rentable, structure complexe présentant deux types de matériaux semi-conducteurs et un connecteur.

Basé sur ces constats et afin de provoquer une rupture technologique, le contexte de cette thèse est d'étudier les performances thermoélectriques d'un revêtement obtenu par projection thermique. En effet, ce procédé qui peut intégrer, sans difficulté, des zones de masquage pourrait s'avérer une solution séduisante pour la fabrication d'un dispositif thermoélectrique. Prenant en compte la plage de température de fonctionnement (de 300 à 1200 °C dans le cas d'une utilisation sur tuyau d'échappement automobile) ainsi que les considérations économiques de respect de l'environnement, d'abondance, de non toxicité, de stabilité chimique et de résistance à l'oxydation, le candidat retenu pour cette étude est le semi-conducteur de type β -FeSi₂. Des poudres de Fe et Si seront donc utilisées comme matières premières.

En 1964, Ware et McNeil publient pour la première fois leurs travaux sur les propriétés thermoélectriques des matériaux semi-conducteurs de type β -FeSi₂. Ils démontrent que les propriétés thermoélectriques de ce matériau sont particulièrement intéressantes surtout lorsque sa structure est nanométrique et que, selon le matériau de dopage, il peut former soit un semi-conducteur de type p soit un semi-conducteur de *type n*. Au cours de ces dernières années, les chercheurs se sont donc naturellement intéressés aux performances thermoélectriques du matériau β -FeSi₂ déposé en film mince par différents procédés comme les procédés PVD, CVD, pulvérisation cathodique ou la technique d'épitaxie. Cependant, comme signalé jute avant, ces technologies sont généralement coûteuses et difficiles à mettre en oeuvre pour des pièces de grande dimension.

Grâce au premier chapitre qui dresse un état de l'art sur les matériaux thermoélectriques, leur mise en forme et leurs performances, avec une partie dédiée au matériau β -FeSi₂, il est démontré que le choix du procédé est critique pour obtenir la phase β intéressante pour la thermoélectricité. C'est pourquoi, de nouveaux procédés seront expérimentés dans cette thèse pour synthétiser le matériau β -FeSi₂. Le deuxième chapitre exposera donc les différentes techniques utilisées pour la mise en forme de l'alliage à savoir la fusion laser sélective (SLM), la mécano-synthèse avec frittage conventionnel, le frittage par spark plasma (SPS), toutes les

trois rendant possible la production d'un matériau thermoélectrique nano structuré. Ce chapitre se poursuivra par les moyens de caractérisation mis en œuvre pour mesurer les propriétés des échantillons produits et se terminera par une présentation du procédé de projection utilisé pour l'élaboration finale du revêtement.

Les résultats obtenus par chacune de ces techniques de mise en forme seront exposés dans le troisième chapitre. Différents rapports de composition atomique de Fe et Si seront étudiés pour quantifier les phases présentes dans les échantillons. Les paramètres de chaque procédé et les paramètres de recuit y seront également analysés pour évaluer les avantages / inconvénients de chaque méthode.

En utilisant les résultats de ce troisième chapitre, des essais de projection plasma sous faible pression seront réalisés en utilisant, comme matières premières, l'alliage fabriqué et différentes natures de substrats. Un recuit pourra être considéré pour augmenter les performances thermoélectriques du revêtement. L'ensemble de ces résultats sera donné au chapitre IV.

Dans l'objectif d'une application à grande échelle, ces travaux devraient permettre de fournir un ensemble de données empiriques fiables.

Chapitre I : Etude bibliographie

Ce chapitre présente une revue bibliothèque des différents sujets traités dans le cadre de cette thèse ainsi qu'un panorama concernant les progrès les plus récents en matière de matériaux à effet thermoélectrique. Ce chapitre inclut notamment : l'histoire de la thermoélectricité, son principe, ses progrès en terme de matériaux, les applications de matériaux thermoélectriques et notamment celles du matériau β -FeSi₂. Il contient aussi les procédés de mise en forme de ces matériaux.

I. 1 Un peu d'histoire sur la thermoélectricité

Les différentes manifestations de l'effet thermoélectrique, telles que celles découvertes par SEEBECK en 1821 et PELTIER en 1834, révèlent que l'effet thermoélectrique est un phénomène physique présent dans certains matériaux [1, 2].

En 1851, THOMSON établit la relation entre l'effet de SEEBECK et PELTIER, et montre de plus que l'effet thermoélectrique peut survenir dans un conducteur homogène unique [3].

En 1911, le scientifique ALTENKIRCH propose la théorie de la génération et du refroidissement thermoélectriques [4], permettant une conversion directe de l'énergie électrique en énergie thermique, et réciproquement. Cette théorie est alors en rupture avec celles en vigueur : ainsi, l'effet JOULE n'admet pas de réciproque. Il apparaît donc clairement que les effets thermoélectriques offrent beaucoup plus de flexibilité que l'effet JOULE et donc plus d'applications potentielles.

Malheureusement, ces effets thermoélectriques possèdent un inconvénient majeur: ils ne se produisent qu'au sein de matériaux spécifiques, dits thermoélectriques. Or, comme il sera vu à la suite de cette étude, pour obtenir un « bon » matériau thermoélectrique, il est nécessaire de remplir plusieurs conditions antagonistes, l'origine de cet antagonisme résidant dans le lien très fort qui existe entre le transport électronique et le transport thermique. Ainsi, l'enjeu des thermo électroniciens consiste à décorrélérer au maximum ces deux phénomènes.

Outre la nature du matériau et dans le cas des effets SEEBECK et PELTIER la qualité des jonctions, la structure des matériaux influent sur le phénomène. Par exemple, une fine structure de taille nanométrique favorise les effets thermoélectriques tout comme les matériaux ayant une forte électronégativité qui possèdent aussi les meilleures propriétés thermoélectriques.

I. 1.1 Effet SEEBECK

En 1821, le physicien allemand Thomas Johann SEEBECK démontre qu'une différence de température entre deux soudures de deux métaux différents soudés ensemble génère un courant électrique [1]. Comme le montre la Figure I.1, si deux matériaux différents (A et B) sont connectés à leurs extrémités, généralement par soudage, de manière à former en circuit fermé sur lequel un gradient thermique existe au niveau de leurs jonctions (respectivement de températures T_1 et T_2), ces deux matériaux peuvent générer un courant électrique. De façon identique, si une différence de température est maintenue entre ces jonctions, il délivre alors une force électromotrice.

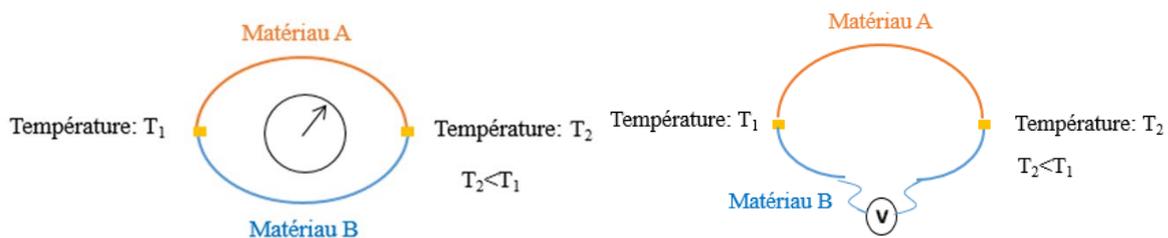


Figure I. 1 Effet SEEBECK

La relation entre la différence de températures entre les deux jonctions ΔT [K] et la différence de potentiel électrique généré ΔV [V] est donnée par l'équation E.1:

$$\Delta V = S_{AB} \cdot \Delta T \quad (\text{E. 1})$$

où S_{AB} est le facteur de proportionnalité de la jonction [$\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$], appelé également coefficient de SEEBECK du couple de matériaux A et B.

Dans le cas particulier d'une faible différence de température ΔT , inférieure généralement à moins de 5 K, le coefficient de SEEBECK est considéré constant.

I. 1.2 Effet PELTIER

En 1834, en complément de l'effet SEEBECK, le physicien français Jean-Charles-Athanase [2] PELTIER démontre que le courant qui parcourt deux métaux différents soudés ensemble bout à bout, génère pour l'un d'entre eux une élévation de température, et à l'inverse pour l'autre une baisse de température. Les explications proposées par PELTIER sur ce phénomène restent imprécises et ce n'est qu'en 1838 que le physicien Heinrich LENZ justifie cette découverte en démontrant que la chaleur est soit absorbée, soit libérée, à une des jonctions thermoélectriques, en fonction du sens du courant électrique [5].

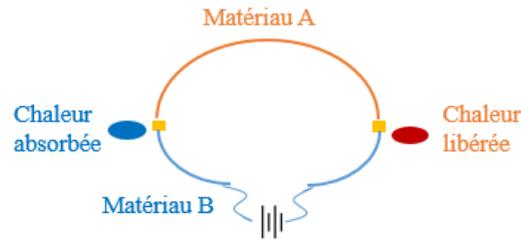


Figure I. 2 Effet PELTIER

Comme illustré sur la Figure I. 2, le passage d'un courant au travers d'une jonction entre deux matériaux A et B différents va s'accompagner d'une libération ou d'une absorption de chaleur Q [J] suivant le sens du courant d'intensité I [A], la somme des échanges d'énergie sous forme de chaleur restant nulle au total.

Le coefficient de PELTIER, noté π_{AB} , est alors défini suivant l'équation E.2 :

$$\pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad (\text{E. 2})$$

I. 1.3 Effet THOMSON

En 1851, le physicien anglais, William THOMSON (plus tard connu sous le nom de Lord KELVIN) prouve que les effets SEEBECK et PELTIER sont intimement liés [3]. Il démontre ainsi qu'un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur.

La différence fondamentale entre l'effet THOMSON et les deux précédents effets thermoelectriques (*i.e.*, SEEBECK et PELTIER) réside dans le fait que l'effet THOMSON existe pour un matériau unique, sans présence nécessaire d'une jonction.

L'équation E. 3 décrit, dans une configuration monodimensionnelle parcourue par un courant d'intensité I [A] détaillée dans la Figure I. 3, la quantité de chaleur $\delta Q(x)$ produite:

$$\frac{\delta Q(x)}{dx} = I \times \tau \times \frac{dT(x)}{dx} \quad (\text{E. 3})$$

où x est la coordonnée spatiale, τ le coefficient de THOMSON du matériau [$V \cdot K^{-1}$]. A une valeur positive du coefficient de THOMSON correspond un dégagement de chaleur, à une valeur négative une absorption.

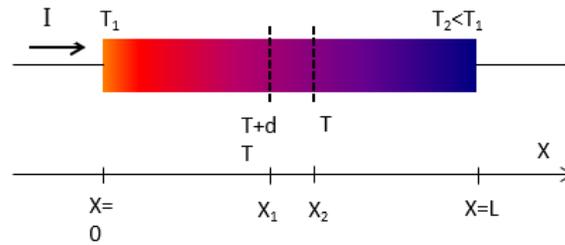


Figure I. 3 Effet THOMSON

I. 1.4 Relations de KELVIN

A partir des relations de réciprocity d'ONSAGER [4, 6] et du principe de conservation de l'énergie, il est possible de relier les coefficients de SEEBECK, PELTIER et THOMSON entre eux et d'aboutir aux relations dites de KELVIN :

$$S_{AB} = \frac{\pi_{AB}}{T} \quad (\text{E. 4})$$

$$\frac{dS_{AB}}{dt} = \frac{\tau_A - \tau_B}{t} \quad (\text{E. 5})$$

où S_{AB} représente le coefficient de SEEBECK [$\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$], π_{AB} celui de PELTIER [$\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$], T la température de la jonction [K] et où t représente le temps [s].

I. 2 Efficacité par effet thermoélectrique

L'effet thermoélectrique peut être mis en œuvre suivant trois modes distincts :

- Le mode générateur électrique, dans lequel un travail électrique est fourni à partir d'une quantité de chaleur fournie ;
- Le mode réfrigérateur, dans lequel une quantité de chaleur est extraite de la source froide en échange d'un travail électrique ;
- Le mode chauffage, dans lequel une quantité de chaleur est fournie à la source chaude en échange d'un travail électrique. Ce dernier mode, ne donnant lieu à aucune application pratique, puisque le chauffage par effet Joule lui est toujours privilégié en raison d'une efficacité supérieure, celui-ci ne sera pas détaillé à la suite de ce document.

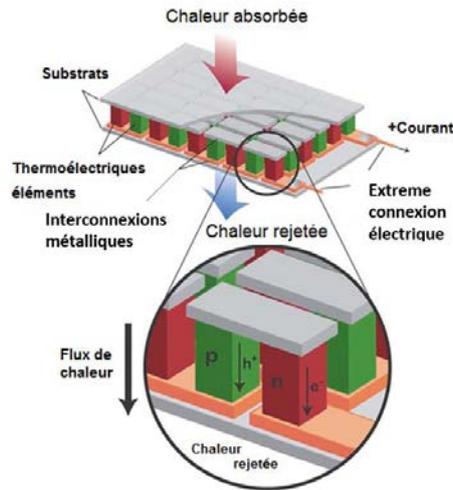


Figure I. 4 Exemple de module thermoélectrique [7].

L'efficacité de tout matériau thermoélectrique est déterminée par une mesure de son facteur de mérite adimensionnel, ZT , défini ainsi :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (\text{E. 6})$$

Où T désigne la température absolue du système. σ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$] est conductivité électrique qui est en relation avec ρ ($\Omega\cdot\text{m}$) : $\sigma = \frac{1}{\rho}$, $S^2\sigma$ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$] représente le facteur puissance. κ [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$] est conductivité thermique.

Cette approche vis-à-vis du matériau, symbolisée par le facteur de mérite, est très intéressante car elle permet d'aborder le problème simplement et sans se préoccuper de l'application visée (génération électrique ou réfrigération). L'objectif est en effet réduit à trouver des matériaux possédant simultanément un coefficient Seebeck élevé, une conductivité thermique faible et une conductivité électrique forte.

Ainsi, pour obtenir une efficacité importante, il est nécessaire d'avoir à la fois une différence de température la plus grande possible et un facteur de mérite le plus important aussi.

La Figure I. 5 présente la variation de l'efficacité effective en fonction de la température de la source chaude, lorsque T_F la température de la source froide, est supposée égale à la température ambiante [8].

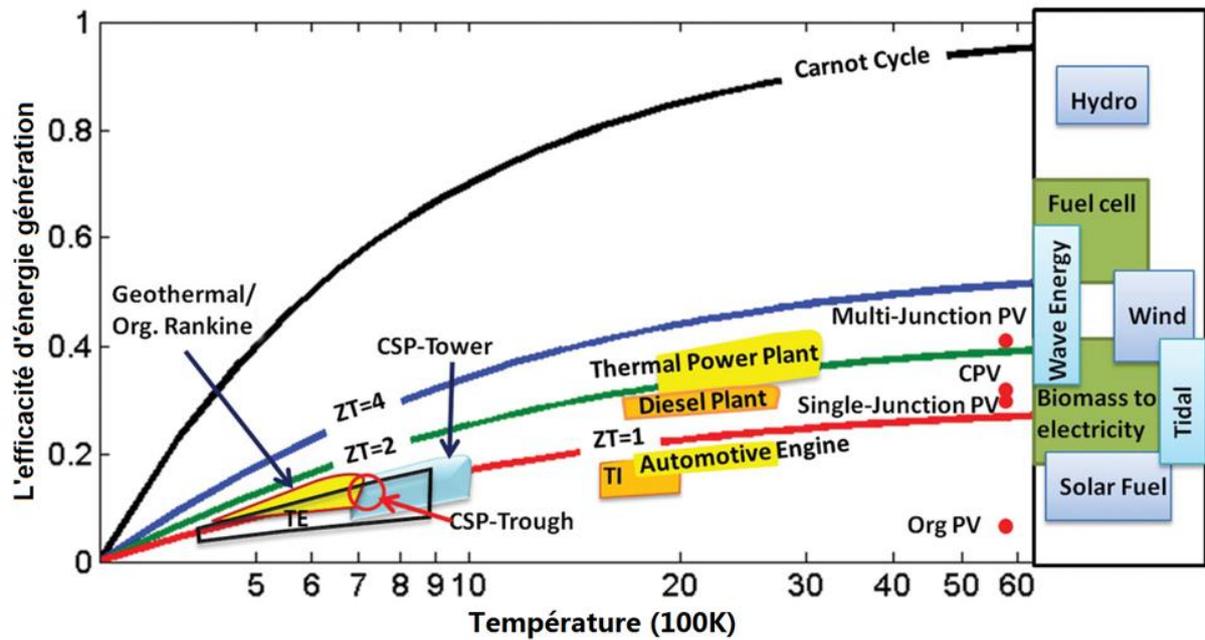


Figure I. 5 Efficacité de la production d'énergie en fonction de la température de la partie chaude, la température de la partie froide T_F étant supposée égale à la température ambiante

Les efficacités d'autres technologies de production d'énergie sont indiquées sur la droite du graphique avec les acronymes suivants PV: photovoltaïque, CSP : énergie solaire concentrée, Org :photovoltaïque organique, TE : thermoélectrique et TI : thermoionique.

Comme on peut le constater sur Figure I. 5, plus le facteur de mérite ZT augmente et plus l'on se rapproche de l'efficacité maximale donnée par Carnot. Ce facteur nous permet donc de qualifier l'efficacité d'un matériau thermoélectrique. Il compare l'efficacité des générateurs de puissance thermoélectriques avec d'autres types de techniques de conversion de l'énergie. Bien qu'il n'y ait pas de limite théorique d'accord sur ZT , il est généralement reconnu que les progrès dans les valeurs ZT sont lents. En fait, avec une ZT de 1 et en fonction des différences de température, les dispositifs thermoélectriques peuvent avoir une efficacité comparable à plusieurs autres technologies renouvelables, y compris celle de certaines cellules jonctions PV simples.

L'évaluation des matériaux thermoélectriques doit être faite selon le facteur de mérite comme mentionné précédemment : $Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa}$. Mais plus significatif est la relation entre les paramètres naturels du matériau et Z , cette équation peut fournir une orientation théorique pour trouver les matériaux avec un grand facteur de mérite. Les trois paramètres S , σ , κ sont retenus comme les propriétés importantes.

I. 2.1 Coefficient de Seebeck (S)

Selon la définition précédente, S est proportionnel au potentiel électrodynamique généré par effet Seebeck et lié au gradient de température. Le coefficient de Seebeck correspond à l'entropie transportée par un porteur de charge divisée par la charge de ce porteur. Il est utile de distinguer l'entropie transportée en deux composantes :

- La première composante est le changement de l'entropie nette d'un solide sur l'ajout de porteur de charge.
- La seconde composante est l'énergie transportée dans le processus de transfert divisée par la température absolue.

Ainsi, le coefficient Seebeck est la somme des contributions associées à la présence de porteurs de charge et de leur mouvement.

$$S = S_{pr\u00e9sence} + S_{transport} \quad (\text{E. 7})$$

L'expression du coefficient de Seebeck, donnée par Motte [9] indique qu'il est proportionnel à la dérivée logarithmique de la conductivité électrique σ calculée à un niveau d'énergie de Fermi $E=E_F$.

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \times \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (\text{E. 8})$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et e la charge d'un électron.

D'après Mahan et al [10], le coefficient Seebeck est proportionnel à la dérivée de la densité d'état électronique (DOS) au voisinage du niveau de Fermi.

$$S \propto \frac{1}{DOS(E)} \times \left. \frac{dDOS(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (\text{E. 9})$$

Comme la conductivité électrique $\propto DOS(E)|_{E=E_F}$, donc toute augmentation en σ s'accompagnera d'une diminution du coefficient de Seebeck S .

L'explication d'un tel phénomène nécessite des études de la structure électronique du cristal, en particulier la forme des bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi.

Dans le modèle du gaz d'électrons libres (un solide peut être considéré approximativement comme un gaz d'électrons libres), l'énergie électronique E est proportionnelle au carré du vecteur d'onde κ par,

$$E = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{8\pi^2 m^*} \quad (\text{E. 10})$$

Avec \hbar la constante de Planck et m^* la masse effective des porteurs de charge .

Dans un cristal, les porteurs de charge, électrons et trous, deviennent sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique des particules libres dans le vide, mais avec une masse différente, appelée masse effective. La dérivée de E en fonction de k représente alors la dispersion spectrale de l'électron libre et est inversement proportionnelle à m^*

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{4\pi^2 m^*} \quad (\text{E. 11})$$

L'électron dans un état \vec{k} est représenté par un paquet d'ondes centré autour de la pulsation ω_k . Sa vitesse est égale à la vitesse du groupe du paquet d'ondes, soit $= \frac{p}{m^*}$, où p est la quantité de mouvement de l'électron dans le cristal qui peut être obtenue grâce à l'équation de Broglie $p = \frac{\hbar k}{2\pi}$. Nous en déduisons alors la nouvelle expression de la vitesse du groupe, à savoir $v = \frac{\hbar k}{2\pi m^*}$.

Finalement, en insérant l'expression de v dans l'équation 1.36, nous obtenons la vitesse du groupe, qui exprime la mobilité du porteur, en fonction de la dérivée de E par rapport à k , soit :

$$v = \frac{2\pi}{\hbar} \times \left(\frac{dE}{dk} \right) \quad (\text{E. 12})$$

Une large dispersion spectrale d'électrons libres entraînera une grande mobilité des porteurs et donc une conductivité électrique élevée, alors qu'une faible dispersion induit une mobilité plus faible et donc une conductivité électrique plus petite. La coexistence des deux types de bandes d'énergie autour du niveau de Fermi permettra d'obtenir un optimum de la conductivité électrique et du coefficient de SEEBECK.

I. 2.2 Conductivité électrique (σ)

L'expression mathématique de la conductivité électrique des matériaux est :

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{E. 13})$$

Avec n la concentration des porteurs de charge, e la charge du porteur égale $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ et μ la mobilité des porteurs de charges exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

La mobilité peut, quant à elle, être donnée en fonction de e , m^* et du temps de relaxation des porteurs de charge, τ :

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad (\text{E. 14})$$

Les matériaux contenant des éléments ayant une électronégativité similaire ont vraisemblablement un temps de relaxation plus élevé et il en résulte une conductivité

électrique plus élevée [11]. La masse effective a un rôle important pour la mobilité du porteur et est donc responsable des propriétés de transport dans un cristal. Elle peut être exprimée en fonction de la dérivée seconde de l'énergie E par rapport à k :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \times \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (\text{E. 15})$$

La masse effective m^* dépend de la largeur de la bande d'énergie [12]. Les bandes larges ont une masse m^* plus faible ce qui se traduit aussi par une mobilité et une conductivité électrique plus élevées en comparaison avec les bandes étroites.

Il est important de noter que la conductivité électrique σ dépend de la température. Dans les métaux, σ diminue quand la température augmente parce que la mobilité diminue en raison de l'augmentation des vibrations du réseau (phonon) et de la diminution du temps de relaxation. Mais dans les semi-conducteurs, l'augmentation de la température conduit à l'accroissement du nombre des porteurs de charge mobiles et finalement à l'augmentation de la conductivité électrique. Le nombre de porteurs dans les semi-conducteurs intrinsèques varie exponentiellement avec le gap de la bande d'énergie et de la température par $\left(\exp(-E_g/2kT)\right)$.

En raisonnant sur des paramètres microscopiques régissant la propagation des porteurs de charges dans un matériau, il est également possible de montrer qu'un ZT élevé peut être obtenu en optimisant le paramètre, défini tel que :

$$Z \propto \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu}{\kappa_r} \quad (\text{E. 16})$$

Où m^* est la masse effective des électrons ou des trous, m_0 la masse de l'électron dans le vide, μ la mobilité des porteurs de charges et κ_r la conductivité thermique de réseau (ce terme sera discuté au paragraphe suivant). L'équation E. 16 montre que pour atteindre un facteur de mérite optimal, il est important d'améliorer aussi bien la mobilité des porteurs de charge que leur masse effective. Cependant, un compromis doit à nouveau être trouvé pour réussir à optimiser, une forte mobilité étant associée à une faible masse effective (μ diminue quand m^* augmente).

I. 2.3 Conductivité thermique (κ)

La conductivité thermique exprime la chaleur transférée par les porteurs de charge et les vibrations du réseau (phonons) à travers un matériau. Elle est donc la somme de ces deux contributions :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \quad (\text{E. 17})$$

Dans les métaux, la conductivité thermique électronique κ_e est prédominante et la contribution des phonons κ_r a un effet beaucoup plus faible.

La loi de Weidemann-Franz [13] met en évidence la dépendance entre κ_e et la conductivité électrique, σ à l'aide de la relation suivante :

$$\kappa_e = L \times \sigma \times T \quad (\text{E. 18})$$

Où T est la température en K et L le nombre de Lorentz exprimé en $V^2 \cdot K^{-2}$.

Pour les métaux, L est une valeur constante définie dans le modèle des électrons libres par la relation $L = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi \cdot \kappa_B}{e} \right)^2$ et égale à $2.45 \times 10^{-8} (V/K)^2$. Pour les semi-conducteurs, L est fonction de l'énergie des porteurs E et de la conductivité électrique $\sigma(E)$ comme il est exprimé par Whitlow [14] :

$$L = \frac{\kappa_B^2}{e^2} \left(\frac{\int E^2 \sigma(E) \partial E \times \int \sigma(E) \partial E - (\int E \sigma(E) \partial E)^2}{(\int \sigma(E) \partial E)^2} \right) \quad (\text{E. 19})$$

En utilisant l'expression du facteur de mérite ZT (E. 6) et la loi de Weidemann-Franz, nous pouvons écrire :

$$ZT = \left(\frac{S^2}{L} \right) \left(1 + \frac{\kappa_r}{\kappa_e} \right)^{-1} \quad (\text{E. 20})$$

Cette expression montre clairement que les matériaux ayant un fort coefficient de Seebeck S , une conductivité électronique κ_e élevée et une faible conductivité du réseau κ_r peuvent atteindre des valeurs très intéressantes de ZT . En revanche, les métaux ayant κ_e élevée et S très faible font d'eux des matériaux inappropriés pour des applications thermoélectriques. Par ailleurs, les semi-conducteurs possèdent des coefficients S plus élevés, une faible contribution électronique κ_e à la conductivité thermique, il faut donc chercher à réduire la contribution des phonons κ_r afin d'améliorer le facteur de mérite ZT .

Nous concluons alors que l'augmentation de la conductivité électrique est corrélée à une diminution du coefficient de Seebeck, mais il est possible de baisser κ_r sans affecter les autres propriétés de transport du matériau.

La conduction thermique est généralement définie comme un transfert d'énergie au sein d'un système sans transport macroscopique de la matière. Elle est représentée à l'échelle moléculaire par deux mécanismes prépondérants : le mécanisme de type électronique et le mécanisme de type vibratoire.

I. 3 Matériaux thermoélectriques

Un matériau thermoélectrique performant, donc présentant un facteur de mérite élevé, doit présenter un fort coefficient de SEEBECK. Cependant, celui-ci nécessite aussi une faible quantité de porteurs de charge, qui provoque alors une conductivité thermique élevée. De telles propriétés, antinomiques a priori, sont rencontrées pour les matériaux semi-conducteurs fortement dopés, c'est-à-dire présentant une concentration de porteurs de l'ordre de 10^{18} à 10^{21} cm^{-3} , comme présenté sur la Figure I. 6.

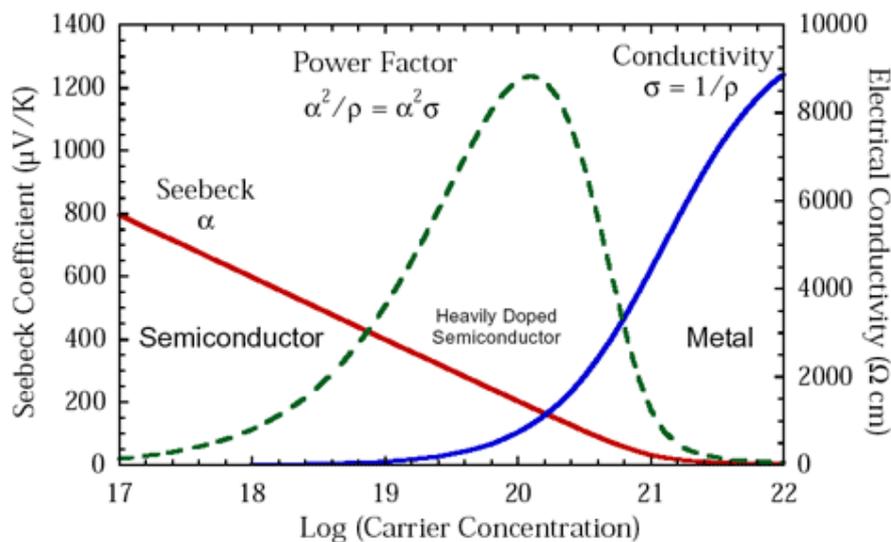


Figure I. 6 Variations du coefficient de SEEBECK, de la conductivité électrique et du facteur de puissance en fonction de la concentration d'électrons dans différents matériaux [15].

La Figure I. 7 rassemble les plages de conductivité thermique ($\text{W/m}\cdot\text{K}$) de différents types de matériaux. Les isolants et les verres présentent les structures atomiques les plus propices à l'obtention de conductivités thermiques faibles et par conséquent des facteurs de mérite importants.

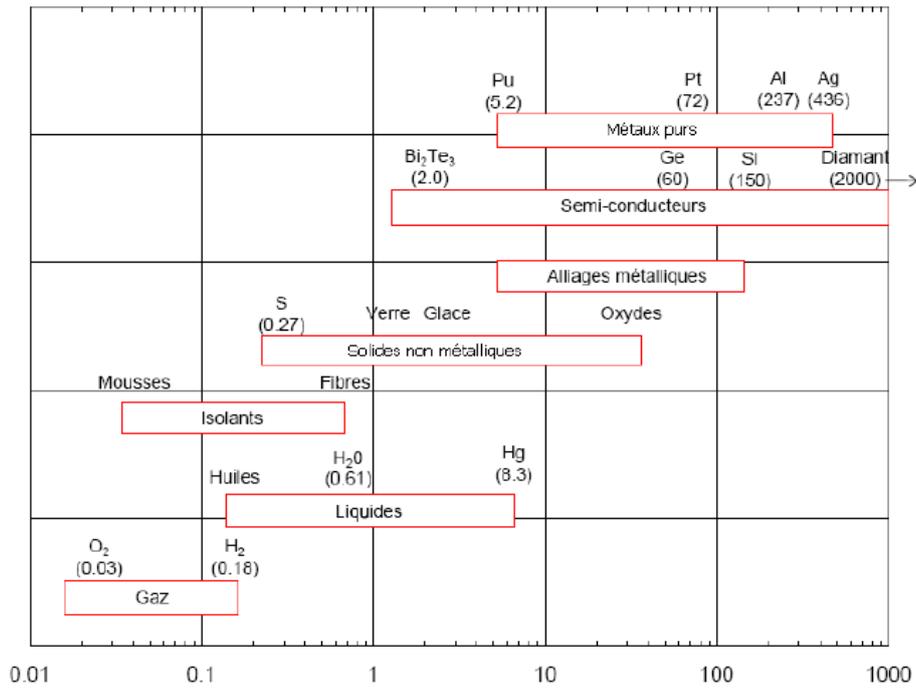


Figure I. 7 Ordre de grandeur de la conductivité thermique (W/m·K) de différents matériaux [16]

Bien que, comme montré précédemment, les facteurs qui interviennent dans l'optimisation de matériaux thermoélectriques tendent à être mutuellement antagonistes, certains critères de sélections ont été établis de manière empirique au cours des années. Ainsi, en examinant les tendances pour des classes données de matériaux, les travaux de Ioffe [17], Goodman [18], Goldsmid et Douglas [19], Slack [20], Mahan [21], ont permis d'obtenir la liste suivante :

- Obtention d'une concentration de porteurs de charges entre 10^{18} et 10^{21} cm⁻³ ;
- Obtention d'une largeur de bande interdite E_g comprise entre 5 et $10 k_B T$;
- Augmentation de μ/κ_r en réalisant des solutions solides présentant un désordre important qui peut induire une diffusion importante des phonons par un phénomène de fluctuations de masse, de volume ou de charges au sein du réseau ;
- Diminution de la conductivité thermique de réseau des composés multi-éléments de masse atomique élevée, avec une grande maille de réseau et une faible température de Debye ;
- Maximisation de $(m^*/m_0)^{3/2}\mu$ des composés à structure de bandes multi-vallées (structure cristalline de haute symétrie) ;
- Présentation d'une masse effective des porteurs de charge élevée et une forte variation de la densité d'états au niveau de Fermi pour maximiser le pouvoir thermoélectrique ;

- Augmentation de la mobilité des porteurs des composés constitués d'éléments ayant une faible différence d'électronégativité.

Comme il a été montré dans le paragraphe précédent, l'optimisation des matériaux thermoélectriques passe par l'amélioration de leur facteur de mérite ZT . Ainsi, le matériau thermoélectrique idéal doit posséder une bonne conductivité électrique, un pouvoir thermoélectrique élevé, et la conductivité thermique la plus faible possible. Ces termes pouvant chacun varier sur plusieurs ordres de grandeur, il est possible de conclure aux possibilités d'amélioration quasi infinie du ZT . Cependant, il est évident que l'alliance, pour un même matériau, d'une conductivité thermique faible (comme dans le cas d'un SiO_2 cristallisation) à une conductivité électrique élevée (comme pour un métal) est un défi important. Ces observations sont reprises dans les critères proposés par Slack, qui prédisent qu'un bon matériau thermoélectrique aura un comportement de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal) [20]. De plus, il est important d'ajouter qu'un bon matériau thermoélectrique doit également avoir une bonne tenue mécanique et une bonne stabilité thermique, afin qu'aucune dégradation ne s'opère pendant son utilisation.

I. 3.1 Matériaux thermoélectriques conventionnels

Il a été montré que chaque matériau thermoélectrique opère dans une gamme de température spécifique:

- Pour des applications à basses température (150-200 K), les matériaux les plus performants sont les alliages semi-conducteurs à base de bismuth (Bi) et d'antimoine (Sb) qui forment une solution solide avec des porteurs de type n dont le ZT , d'environ 0.4, peut être doublé lorsque le composé est soumis à un champ magnétique [22]. Cependant, jusqu'à ce jour, le meilleur composé de *type p* (opérant dans la même gamme de température) n'atteint qu'un ZT de 0.2 [23]. Les applications sont également fortement limitées par la très mauvaise tenue mécanique de ce matériaux.
- Pour des applications autour de la température ambiante, les meilleurs matériaux sont, à ce jour, les alliages de tellure et de bismuth (Bi_2Te_3). Bien que cet alliage soit un des premiers à avoir été découvert dans le domaine de la thermoélectricité, il reste encore parmi les plus étudiés. Ses propriétés sont fortement améliorées lorsqu'il forme une solution solide avec Sb_2Te_3 (*type p*) ou Bi_2Se_3 (*type n*) [24]. Dopés avec Sb, Pb, Cd, Sn, les composés du type Bi_2Te_3 peuvent former des semi-conducteurs de *type p* et dopés avec Te, Se, I, Br, Al, Li ou avec chlorure de type AbI_3 , AgI , BI_3 ils peuvent

former des semi-conducteurs de *type n* [25]. Dans les deux cas, des compositions idéales, permettent d'atteindre des facteurs de mérite proches de 1 [13]; ces bonnes valeurs de ZT étant principalement dues à la très faible conductivité thermique ($\kappa \sim 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de ce matériau. Si l'on considère le tableau périodique des éléments, on s'aperçoit que les éléments Sb et Bi appartiennent au Groupe V, alors que les éléments Te et Se appartiennent au groupe VI. Les matériaux thermoélectriques de ces éléments sont similaires, cette structure peut réduire la conductivité thermique du réseau pour améliorer la performance thermoélectrique. Les résultats des recherches du Massachusetts Institute of Technology qui a élaboré un alliage $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ avec des propriétés et fonctions spéciales du graphène, par exemple, montrent que la vitesse de propagation des électrons dans ce nouveau matériau est des centaines de fois plus rapides que dans les matériaux à base de silicium. Cependant l'élément Te est rare donc cher, si bien qu'il faut chercher un autre l'élément pour le remplacer. Ce sont eux qui constituent, encore aujourd'hui et soixante ans après leur découverte, la partie active des modules commerciaux. Au delà de 450 K, les alliages à base de Bi_2Te_3 ne sont plus stables chimiquement.

- Les composés à base de tellure de plomb (PbTe) sont alors les meilleurs candidats dans la gamme 450-800 K. Sa bande interdite est 0.32 eV, avec une structure de cristalline de type NaCl. On constate que le générateur électrique dans les véhicules spatiaux est principalement fabriqué à partir des matériaux thermoélectriques de type Pb-Te. Ces alliages peuvent former des solutions solides isomorphes avec du séléniure de plomb ou du tellure d'étain, ce qui conduit à diminuer la conductivité thermique à la fois par fluctuation et par augmentation du désordre dans la maille. Les alliages AgSbTe_2 alliés avec du GeTe , nommés TAGS [26] (pour Tellure-Antimoine-Germanium-Argent) ont été développés pour pallier les problèmes de stabilité chimique des PbTe de type p et présentent un ZT de 0.8 et supérieur à l'unité à 700K uniquement en *type p*. Cependant, leur stabilité reste encore insuffisante. L'inconvénient de ce matériau est la volatilité de Pb et la pollution de l'environnement. Dans la même gamme de température, Mg_2Si et le disiliciure de fer ($\beta\text{-FeSi}_2$), qui présente de nombreux avantages en terme en particulier de stabilité en température, de son prix peu coûteux et de sa nontoxicité. Nous décrirons plus en détail leurs propriétés par la suite.
- Pour des température plus élevées encore, jusqu'à environ 1300 K, ce sont les alliages

Si-Ge et HMS (matériaux de silicium de manganèse) qui sont les plus utilisés. En exemple, le matériau thermoélectrique $Mn_{15}(Si_{0.92}Ge_{0.08})_{26}$ permet des applications sur une plage de température de 800 K à 1200 K avec une valeur du paramètre de mérite ZT de 0.7. Une fois encore, le coût du germanium est un facteur limitant pour des applications dans des domaines autres que le domaine spatial. Les matériaux HMS appartiennent à une famille de Nowotny chimney ladder phases (NCLs, composés intermétalliques de forme T_mE_m ; T, les groupes 4-9 ; E, des groupes 13 à 15) et en fait est structurellement lié à celles de $TiSi_2$ et $RuGa_2$ [27]. Au moins cinq phases, Mn_4Si_7 , $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$, $Mn_{26}Si_{45}$, $Mn_{27}Si_{47}$, ont été signalées comme des structures cristallines HMS [28]. Les valeurs typiques pour le coefficient de SEEBECK, la conductivité électrique et la conductivité thermique sont $S = 220 - 230 \mu V/K$, $\sigma = 250 - 300 S/cm$ et $\kappa = 2.5 - 3.0 W/K \cdot m$ à 800 K [29], conduisant à un maximum $ZT \sim 0.3-0.4$ à 800K.

Les différents exemples présentés ci-dessus montrent qu'à l'heure actuelle, les matériaux thermoélectriques conventionnels, bien qu'étendus sur une gamme de températures importante, présentent encore des facteurs de mérite relativement limités. A ces propriétés thermoélectriques relativement faibles s'ajoutent d'autres limitations telles que la toxicité (Pb) ou le coût élevé (Ge, Ag) des éléments employés. Ainsi, si cet équilibre inconvénients/-avantages est acceptable pour certaines applications, il reste néanmoins fortement limitant pour concurrencer les systèmes traditionnels, que ce soit en réfrigération ou en génération d'électricité. L'amélioration des matériaux existants et le développement de nouveaux matériaux sont donc primordiaux pour envisager des applications économiquement rentables.

I. 3.2 Nouvelles formulations de matériaux thermoélectriques

La thermoélectricité connaît, depuis le milieu des années 90, un fort regain d'intérêt, notamment en raison des problèmes environnementaux et énergétiques auxquels notre planète est confrontée. Les deux principaux axes de recherche actuellement explorés s'intéressent en premier lieu à la mise en place de systèmes de faible dimension (au moins une dimension ne doit pas être beaucoup plus grande que la constante du réseau), mais également à l'identification de nouveaux matériaux, présentant généralement une complexité structurale importante.

I. 3.2.1 Structures de faible dimension

Les travaux théoriques de Hicks et Dresselhaus présentés en 1993 ont montré qu'il est possible d'améliorer fortement les valeurs du facteur de mérite des matériaux conventionnels massifs (3 D) si ceux-ci sont préparés sous forme 2 D (puits quantique), 1 D (fils quantiques) voire même 0 D (plots quantiques) [30, 31]. Les deux principaux effets expliquant cette augmentation de ZT sont une forte diffusion des phonons par les interfaces induisant une diminution de la conductivité thermique de réseau, et des effets de confinement des porteurs de charges qui modifient fortement les propriétés de transport électrique.

De nombreuses équipes de recherche ont tenté de vérifier ces prévisions et des résultats spectaculaires ont ainsi été établis. Citons entre autres, des composés de PbTe/PbEuTe constitués d'une alternance de couches PbTe et PbEuTe d'épaisseurs différentes et dont le facteur de puissance peut être jusqu'à 5 fois plus élevé que celui de PbTe massif [32]. De même, la réduction par un facteur 100 de la conductivité thermique du silicium en passant du matériau massif à des nanofils, permet une amélioration importante du facteur de mérite qui avoisine alors l'unité à 200 K [32]. Dans le cas de structures multicouches (Bi_2Te_3), des valeurs très élevées de facteur de mérite, de l'ordre de 2.5, ont été également rapportées [33] mais ne jamais été reproduites par la suite [34]. Cependant, ce type de structure se cantonne pour l'instant au domaine de la recherche, notamment en raison de leur difficulté de l'intégration au sein de dispositifs miniaturisés, de leur faible stabilité en conditions réelles d'utilisation et de leur coût de fabrication élevé.

Les pertes irréversibles dues aux résistances de contact électrique et thermique deviennent des facteurs prédominants lorsque l'épaisseur du dispositif TE est généralement inférieure à 100 μm . Des super-réseaux à couches minces (produites par des techniques de dépôt sous vide en général de 5 à 20 μm d'épaisseur) ne sont pas favorables pour les applications pratiques, surtout lorsqu'on compare aux 200 μm d'épaisseur pour les plus minces des dispositifs thermoélectriques à base de matériaux en vrac [35]. En conséquence, les dispositifs fabriqués à partir des matériaux TE en vrac, ont montré une efficacité plus importante que celle obtenue sur des dépôts de couches minces.

La fabrication de modules TE de films minces aussi souffre encore d'un faible rendement en raison de la sensibilité à la variation de la hauteur des contacts électriques [36].

I. 3.2.2 Nouveaux matériaux et concept PGEC

Au cours des 30 dernières années, de nombreux travaux ont porté sur la recherche de matériaux les plus efficaces possibles d'un point de vue thermoélectrique en augmentant la

valeur ZT. Un certain nombre de candidats tels que $\text{Ca}_{0.18}\text{Ni}_{0.03}\text{Co}_{3.97}\text{Sb}_{12.4}$, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, Zn_4Sb_3 , Cu_{2-x}S , SnSe ont été recensés possédant des valeurs ZT élevées pour différentes températures [37-42]. A ce jour, les dispositifs disponibles dans le commerce ont une valeur de ZT de 0,8 et fonctionnent avec une efficacité d'environ 5-6% [43]. L'efficacité des appareils étant directement liée à la valeur du paramètre ZT, celle-ci pourrait atteindre 30% si la valeur du paramètre ZT était proche de 4. Les valeurs du paramètre ZT supérieures à 1 ont été obtenues dans des conditions de laboratoire à des températures supérieures à 600 K. Par exemple, pour le matériau $\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}$, ce paramètre atteint 1.3 à une température de 900 K et pour le matériau $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, il est égal à 1.32 à une température de 670 K. Bien que ces valeurs soient satisfaisantes pour des applications communes, certains de ces matériaux ne sont pas appropriés pour des applications à températures plus élevées (supérieures à 1000 K) en raison des phénomènes diffusion, de décomposition ou encore de vaporisation qui peuvent survenir. L'identification de ces nouveaux matériaux est basée en grande partie sur le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystals). L'idée globale de ce concept, énoncé par Slack [20] en 1995, consiste à fabriquer des matériaux dans lesquels, la diffusion des phonons (pour avoir une faible conductivité thermique de réseau) et la mobilité des porteurs de charge (pour avoir une faible résistivité électrique) seraient simultanément favorisées. Trois classes principales de matériaux ont émergés suite à ce concept :

- La première famille correspond aux composés de type semi-Heusler, de formule générale XYZ avec X et Y des métaux de transition et Z un métalloïde *sp* ou un métal, cristallisent dans une structure cubique à face centrée. L'absence d'une partie des atomes Y (phases d'Heusler : XY_2Z), remplacée par un sous-réseau ordonné de lacunes, permet d'obtenir des propriétés semi-conductrices, voir semi-métalliques [44]. Ces composés présentent ainsi des facteurs de puissance ($S^2\sigma$) relativement élevés, à la fois en *type n* et en *type p*. De plus, le nombre considérable de substitutions et/ou dopages possibles permet de moduler aussi bien les propriétés de transport que le type de conduction électrique. Aujourd'hui, la recherche est surtout concentrée sur deux systèmes basés sur NiTiSn pour les matériaux de *type n* et CoTiSb pour le *type p*. Pour matériaux NiTi(Sn, Sb), les facteurs de puissance peuvent atteindre jusqu'à $70 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ à 650K [45]. Néanmoins en raison de la conductivité thermique relativement élevée d'environ $10 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$, un facteur de mérite de seulement 0.45 à 650 K est obtenu. Un des plus hauts facteurs de mérite a été signalé à 1.5 à 700 K pour le cas du matériau Sb dopé avec NiTi_{0.50}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Sn [46, 47]. L'étude sur NiTi_{1-x}M_xSn (où M=Sc, V et $0 < x \leq 0.2$) et NiTi_{0.3-x}Sc_xZr_{0.35}Hf_{0.35}Sn (où $0 < x \leq 0.05$) a montré

une possibilité de créer de matériaux thermoélectricité de *type n* et *type p* d'un seul composé Heusler présentant des pouvoirs thermoelectriques et ZT élevés [48, 49]. Le principal défi pour ce type de composé est la réduction de la conductivité thermique [50]. Ceci peut être facilement réalisé par l'introduction des joints de grain dans le système, qui influencera considérablement la diffusion des phonons. Une méthode est basée sur la séparation de phase de la solution solide $\text{CoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ dans les composés CoTiSb et CoMnSb [51]. Une autre méthode est l'introduction de nanostructures en créant des nanopoudres par broyage des échantillons et enfin l'obtention de d'un bloc dense par frittage à chaud. Cela a conduit à une amélioration ZT plus de 60%, 0.8 à 973K pour le composé Heusler $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{CoSn}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ [52]. Les avantages des composés semi-Heusler sont les propriétés physique et chimique similaires aux composés du type n et p, qui sont attrayants pour les modules thermoélectriques [53]. Ces matériaux sont principalement des alliages composés de ZrNiSn , TiNiSn , HfNiSn . Les matériaux semi-Heusler peuvent être dérivés par combinaison d'un type de sel et un réseau de type de zinc mixé.

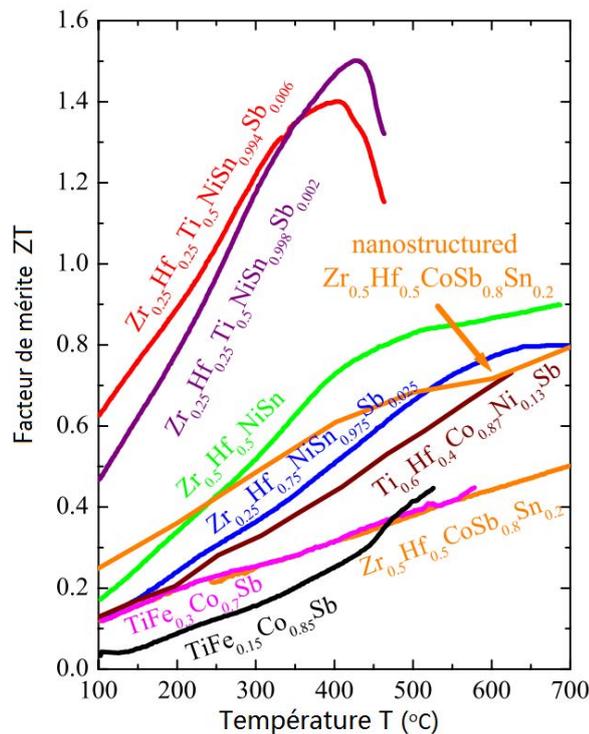


Figure I. 8 Facteur de mérite de matériaux semi-Heusler [54]

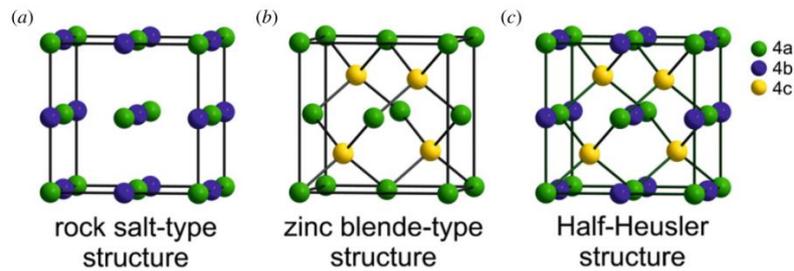


Figure I. 9 Structure de matériaux semi-Heusler

- La deuxième famille de composés est celle des clathrates (Figure I. 10). Le terme “clathrate” provient du latin “clathratus”, qui signifie “protégé par une enveloppe”. Ces matériaux sont, dans la plupart des cas, polyatomiques : les atomes qui les constituent forment des polyèdres complexes, à l’intérieur desquels peuvent se retrouver des atomes ou des molécules emprisonnés (on parle de cavités ou de cages). Les deux principales structures des clathrates sont les types I et II; ces deux structures diffèrent par le nombre et la taille de leurs cavités. Ces composés présentent généralement une faible conductivité thermique et un très grand nombre de variétés structurales. A l’heure actuelle, les composés les plus étudiés sont constitués d’un réseau Si, GaGe ou GaSn, formant les «cages», tandis que les atomes emprisonnés sont principalement des éléments de terre-rare ou d’alcalino-terreux [55]. Pour les clathrates et pour des températures proches de 800K, les coefficients de mérite ZT sont de l’ordre de 1,2 en *type p* et de l’ordre de 1,4 en *type n*, comme par exemple pour $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [55-58]. Néanmoins, ces matériaux sont des matériaux coûteux, du fait des éléments qui les composent (germanium, gallium). Les clathrates intermétalliques sont quant à eux classés en cinq types: I, II, III, VIII, et IX [53, 58, 59]. La structure de type I est affichée sur la Figure I. 10. Sur cette figure, les atomes signalés en jaune désignent les atomes des clients avec en jaune clair la position $6d$ et en jaune foncé la position $2a$. La structure hôte est également représentée avec plus ou moins d’intensité de couleur : $6c$ (bleu clair), $16i$ (bleu moyen), and $24k$ (bleu foncé). a) Une cellule de grande cage tetrakaidecahedrale (24-atome) en bleu et le dodécaèdre (20-atom) en rouge. b) L’agencement des liaisons des différents sites de la structure hôte. c) Les différents sites d’atomes d’hôtes à grande cage : $12h$ (rouge clair), $24j$ (rouge moyenne) et $24k$ (rouge foncé).

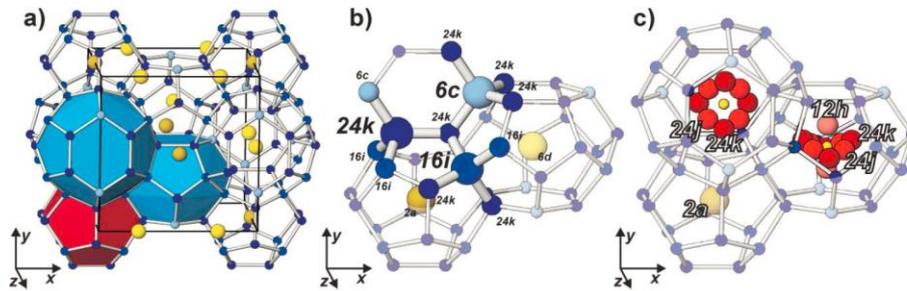


Figure I. 10 Structure cristalline du clathrate [58]

- La troisième grande famille de matériaux inspirée du concept PGEC est celle des skutterudites (Figure I. 11). La skutterudite est le nom d'un minéral de base de cobalt et d'arsenic qui a été largement exploité dans la région de Skutterud en Norvège. Ils font partie des matériaux les plus prometteurs pour des applications à température moyenne (600 K-900 K). Cette famille de matériaux regroupe des composés binaires de formule générale MX_3 , où M désigne un métal de transition (Fe, Co, Rh, Ir, Ni) et X un atome du groupe XV appelé pnictogène (P, As ou Sb). Ces matériaux possèdent de nombreuses possibilités de substitutions, aussi bien sur le site du métal que sur le site du pnictogène et ils offrent un très large éventail de propriétés physiques (thermoélectricité mais aussi propriétés magnétiques ou supraconductivité). Ces composés peuvent également être représentés sous la forme $@\text{M}_4\text{X}_{12}$ où $@$ représente une lacune. Les skutterudites peuvent alors être «remplies» lorsque ces cavités, caractéristiques de leur structure, sont occupées par des atomes tels que des alcalins, des alcalino-terreux ou encore des terres-rares. Parmi tous les composés de cette famille qui ont été synthétisés et étudiés, le composé CoSb_3 et ses dérivés possèdent à ce jour les meilleures performances thermoélectriques [60]. Ce composé est un semi-conducteur qui présente une mobilité de porteurs de charge très élevée, tout comme son pouvoir thermoélectrique. Cependant, ces avantages sont contrebalancés par une résistivité électrique trop importante, due à une faible concentration de porteurs de charge qui est couplée à une forte conductivité thermique et ceci ne permet pas d'en faire un matériau thermoélectrique attractif. La substitution sur le site du Co et/ou de Sb, ainsi que l'insertion d'atomes dans les cavités est nécessaire pour augmenter la concentration des porteurs de charge et/ou diminuer la conductivité thermique. Il est alors possible d'atteindre des valeurs de ZT supérieures à l'unité, que ce soit pour des matériaux de *type n* ou de *type p* [37, 61-65]. Sur la Figure I. 11, les atomes métalliques M (en bleu) forment un sous-réseau cubique simple. Les pnictogène X (en

Jaune) sont arrangés en rectangle dans des plans perpendiculaires entre eux. Deux des huit cubes formés par les atomes M sont vides et peuvent accueillir des atomes remplisseurs (en rose).

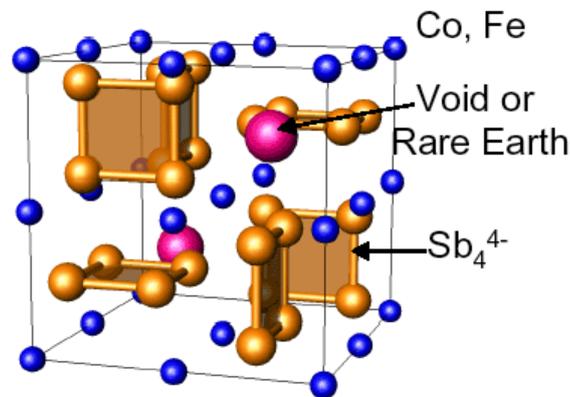
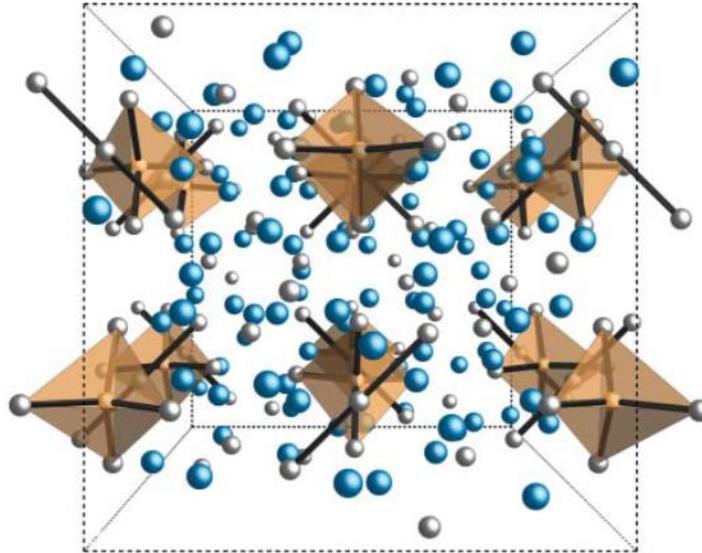


Figure I. 11 Structure cristalline de la skuttérodite MX₃.

Enfin, d'autres familles de matériaux ont également suscité un intérêt pour leurs propriétés thermoélectriques. Pour des applications à hautes températures, les phases Zintl, de formule générale A₁₄MPn₁₁ (A: élément divalent, M: métal de transition et Pn: pnictogène) telle que Yb₁₄MnSb₁₁ se positionnent parmi les meilleurs candidats opérant au dessus de 1000 K [66-70]. Ces polycristaux ternaires de *type p* possèdent une structure cristalline complexe, qui leur confèrent une conductivité thermique basse et une souplesse de composition chimique. Avec des coefficients de mérite ZT supérieurs à l'unité dans plusieurs composés ($ZT=1,3$ à 1223K [66]), ils se présentent comme les futurs remplaçants des composés SiGe au sein des RTGs, avec, une fois encore, une limitation au niveau du coût des matières premières (ytterbium). Un exemple de structures avec des anions complexes est présenté ci-dessous dans les phases Yb₁₄MnSb₁₁ (Figure I. 12) qui ne peut pas être associé avec Zintl pour des questions de règles sur le comptage électronique. Sur cette figure, les unités MnSb₄ sont indiquées par des polyèdres tétraédriques translucides [71], les sphères bleue, grise et marron représentent les atomes Yb, Sb et Mn respectivement.

Figure I. 12 Structure cristalline de la Yb₁₄MnSb₁₁

Les différentes familles de matériaux qui viennent d'être présentées sont inspirées du concept de PGEC décrit par Slack, et des critères de sélection évoqués au cours de ce chapitre également. Cependant, ces critères étant théoriques, ils ne doivent pas constituer une barrière dans l'exploration de nouveaux composés.

La Figure I. 13 représente les dépendances en température du facteur de mérite adimensionnel ZT des meilleurs matériaux thermoélectriques conventionnels de *type n* et de *type p*. Ce sont tous des semi-conducteurs à faible bande interdite qui possèdent pour la plupart les caractéristiques souhaitables d'un point de vue thermoélectrique.

La Figure I. 14 présente l'évolution du facteur de mérite adimensionnel (ZT) en fonction du temps pour les principaux matériaux thermoélectriques.

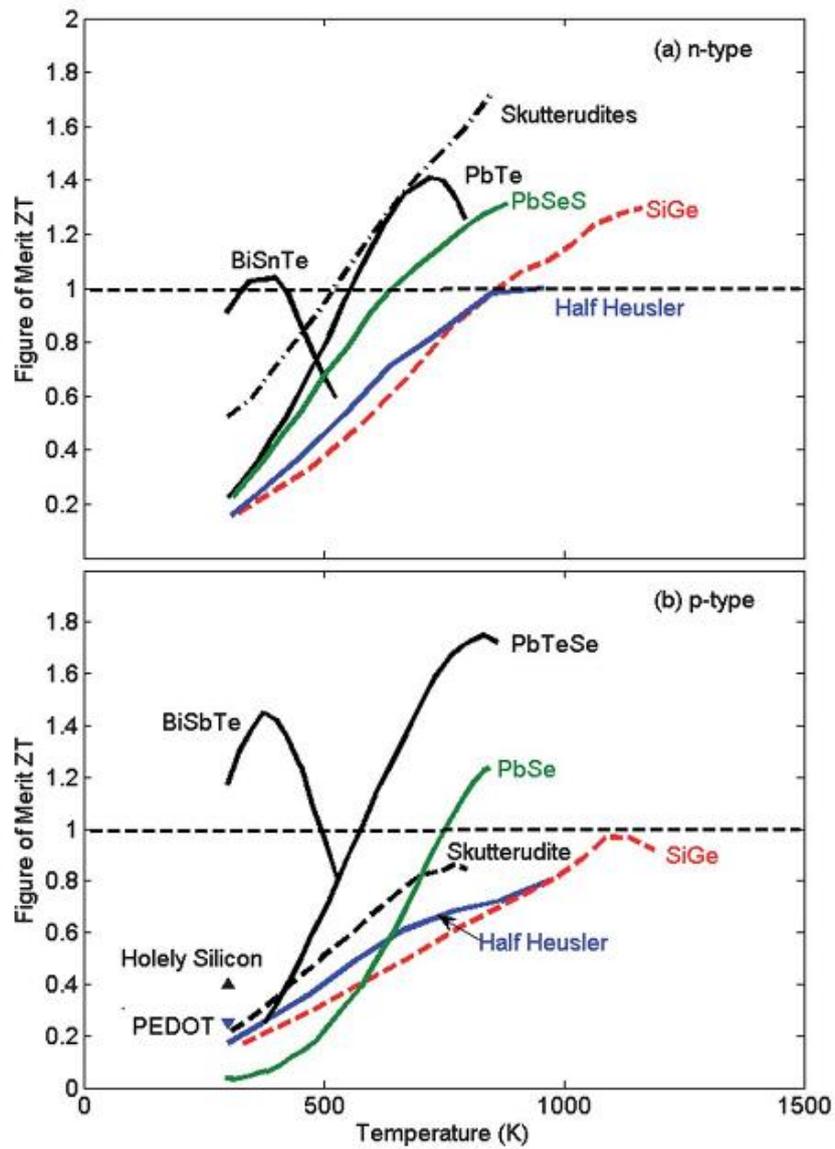


Figure I. 13 Dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel ZT de matériaux thermoélectriques conventionnels de type n et p [8].

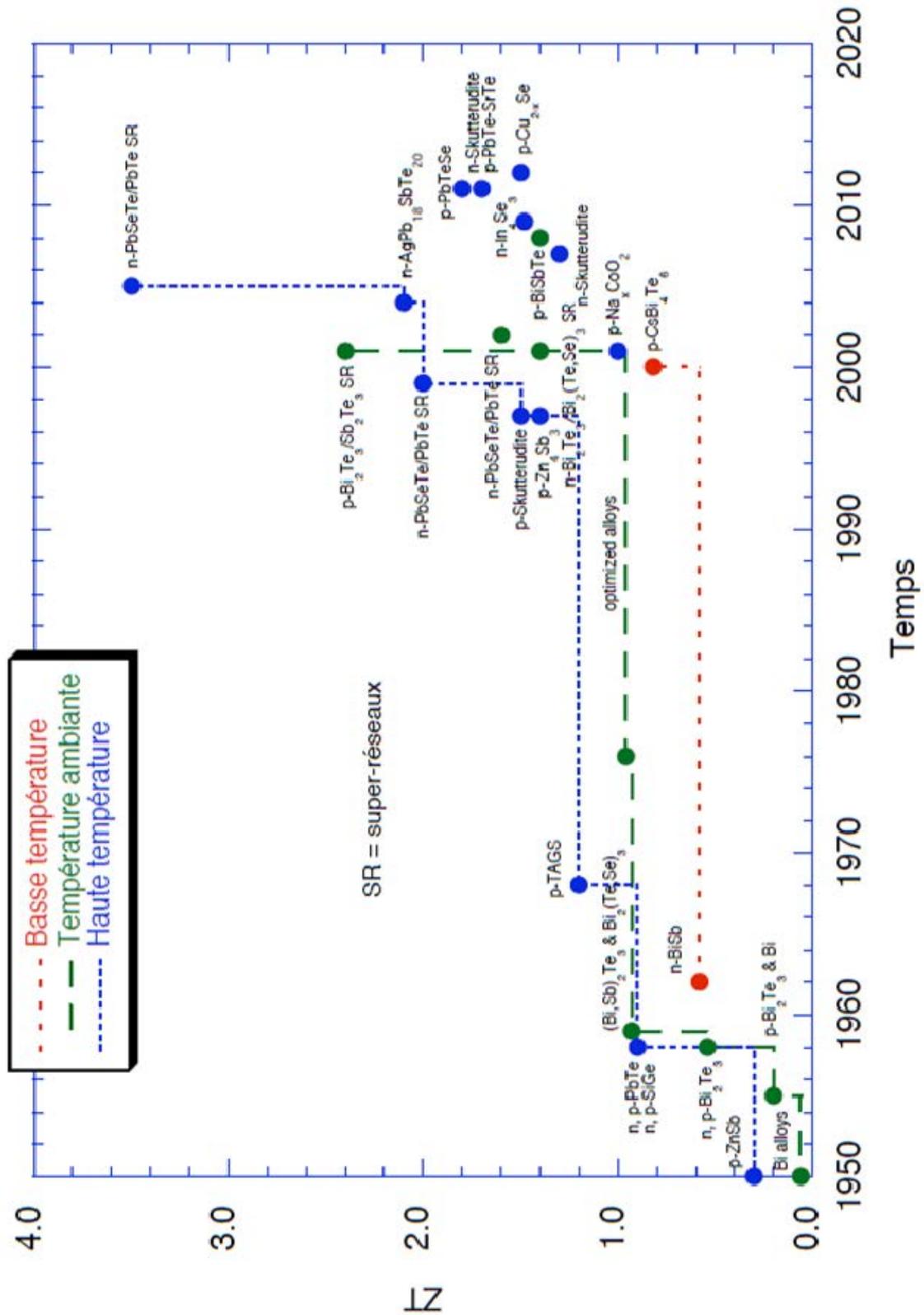


Figure I. 14 Evolution du facteur de mérite adimensionnel (ZT) en fonction du temps pour les principaux matériaux thermoélectrique [72]

I. 4 Application de matériaux thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont utilisés dans l'industrie depuis longtemps dans les domaines de l'automobile, du spatial, des systèmes de refroidissement, de la recharge de téléphone mobile ou de montres par exemple. Trois grands types d'application sur des dispositifs thermoélectriques sont à mentionner : la thermogénération d'électricité (TGE), la réfrigération thermoélectrique et la mesure de température.

La génération thermoélectrique est potentiellement intéressante pour tout ce qui produit de la chaleur. Ainsi, des industriels de l'automobile l'utilisent pour convertir de l'énergie thermique d'échappement directement à l'énergie électrique, permettant de diminuer la consommation de carburant. La première tentative d'appliquer un générateur thermoélectrique en utilisant le matériau FeSi_2 dans les voitures a été réalisée dans Université de Karlsruhe en Allemagne en 1988 [73]. Un générateur thermoélectrique utilisant du Bi_2Te_3 pour les moteurs de camion diesel a été construit et testé aux États-Unis, dans les années 1990, et un générateur de 1 kW a été expérimenté en 1995 [74]. General Motors aux USA, par exemple, s'engage sur un programme conjoint avec le laboratoire de Propulsion pour développer de nouveaux matériaux thermoélectriques avec des valeurs de facteur de mérite élevées dans le cadre du prochain programme véhicule génération (PNGV) [75, 76]. Depuis 1993, les voitures de tourisme avec un prototype TEG ont été développées et testées par plusieurs industries en liaison avec des universités japonaises [77]. Plusieurs grands constructeurs automobiles sont intéressés par la récupération de l'énergie à l'aide de TEG. Le constructeur BMW avait prévu d'intégrer dans la Série 5 des modèles 2011 des générateurs thermoélectrique capables de produire 750 W de puissance [78]. Par exemple, comme présenté sur la Figure I. 15, ils peuvent récupérer l'énergie thermique rejetée et fournir en retour une puissance électrique pour recharger la batterie.



Figure I. 15 Générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule [78]

L'application la plus célèbre reste néanmoins celle du générateur thermoélectrique à radio isotope (GTR) qui exploite le flux de chaleur radiatif issu d'une source radioactive, telle que celle du plutonium 238. Ce type de générateur a été et est encore utilisé dans de nombreuses sondes spatiales depuis le lancement de Pioneer 10 en 1972, jusqu'à New Horizon lancée en 2006.

La réfrigération thermoélectrique qui tire le profit du refroidissement par effet Peltier, en dépit de son faible rendement actuel, possède certains avantages par rapport à d'autres systèmes de réfrigération utilisant des cycles de compression- détente de gaz comme le fréon. Depuis 1999, Matsushita Refrigeration Company (National/Panasonic) a produit et vendu des produits TE en mode réfrigération de haute qualité, y compris des réfrigérateurs mini-bar, des refroidisseurs à vin, des réfrigérateurs de camions [79]. On note enfin, le refroidissement liquide dans l'ordinateur Apple company Powermac G5. Les TECs peuvent ainsi offrir un refroidissement supplémentaire finement contrôlée des composants électroniques [80].

La mesure de température au moyen de thermocouples a très longtemps été l'unique application de la thermoélectricité. Cette mesure exploite la tension obtenue par effet Seebeck aux bornes d'une chaîne ouverte de conducteurs A-B-A dont l'une des jonctions est à une température connue et l'autre à la température que l'on souhaite mesurer. L'avantage principal de cette technique est qu'elle peut être utilisée dans une très large gamme de températures. Des informations plus détaillées relatives aux applications de la thermoélectricité sont disponibles via plusieurs sources [126] dont Internet (<http://energiein.e-monsite.com/pages/p1-et-moi.html>).

I. 5 Composé β -FeSi₂

La demande mondiale d'énergie est à l'origine d'une augmentation importante des tensions sociales et politiques à travers les pays du monde industrialisé. Afin d'inverser l'impact environnemental du changement climatique et d'améliorer la durabilité du monde terrestre, de nouvelles sources d'énergie à faible émission de carbone doivent être développées, parmi lesquelles la conversion de la chaleur résiduelle en électricité avec des générateurs thermoélectriques provenant de diverses sources, comme le chauffage résidentiel, l'échappement automobile, les procédés industriels [7].

Pour parvenir à ces fins, certains de ces matériaux, en raison de la fusion, de décomposition ou vaporisation, doivent étendre leur utilisation sur des opérations à des températures élevées supérieures à 1000 K [81]. En outre, la quantité des coûts des matières premières et de leur

abondance reste l'un des paramètres essentiels pour sélectionner le matériau thermoélectrique le plus approprié pour une fabrication à grande échelle. Sur terre, douze éléments composent 99% de la croûte terrestre. Ces éléments sont l'oxygène (O), le silicium (Si), l'aluminium(Al), le fer(Fe), le calcium(Ca), magnésium(Mg), le sodium(Na), le potassium(K), le titane(Ti) ,l'hydrogène(H) ,le manganèse (Mn) et le phosphore (P) [82]. Pour des applications thermoélectriques de masse, comme la récupération des déchets issus de l'automobile, les matériaux thermoélectriques utilisés doivent être peu coûteux et abondants [83]. Ces matériaux thermoélectriques doivent être de plusieurs millimètres d'épaisseur dans un tel dispositif pour développer une différence de température importante requise pour produire des tensions utiles [84]. C'est dans ce contexte que nous avons cherché à étudier le semi-conducteur de type β -FeSi₂.

I. 5.1 Propriétés du composé β -FeSi₂

En 1964, Ware et NcNeil publient pour la première fois des travaux sur les propriétés thermoélectriques des matériaux semi-conducteurs de type β -FeSi₂. Les conclusions de leurs recherches font état de propriétés thermoélectriques très intéressantes. Indépendamment de ces avantages économiques (quantité importante, peu coûteux, non toxique et respectueux de l'environnement, dans la plage de température de 300 K-1200 K), il possède aussi une grande stabilité chimique et une grande résistance à l'oxydation. C'est pour cette raison que ces potentialités d'application sont importantes dans les domaines de la production d'énergie ou du refroidissement [85].

De façon plus détaillée, différentes études du coefficient de SEEBECK montrent que le composé β -FeSi₂ non dopé présente une valeur positive en mode de conduction de type *p* et une valeur négative en mode conduction de type *n*. Heinrich et al ont mis en évidence l'importance de la pureté de la matière originale [86] : Si la pureté Fe < 4N (99.99 %), le coefficient de SEEBECK est positif alors que si la pureté de la matière Fe atteint jusqu'à 5N, le coefficient de SEEBECK est négatif. Une autre explication provient de l'écart de stœchiométrie entre Fe et Si [87].

Le matériau β -FeSi₂ pur est un semi-conducteur intrinsèque. Dopé par Mn, Al, Cr, V, Ti, il forme un semi-conducteur de *type p*. Dopé par Co, Ni, B, Pd et Pt, il devient un semi-conducteur de *type n* [88]. Le *type n* de β -FeSi₂ a de bonnes propriétés thermoélectriques à haute température. La jonction *p* peut être directement associée avec la jonction *n*, de sorte

qu'il est possible d'éviter les pieds provoqués par les différents coefficients de dilatation thermique des composants.

Dusausoy et al ont publié sur la structure monocristalline du composé β -FeSi₂ qui correspond à un système orthorhombique base centrée (groupe d'espace : Cmca) ayant 48 atomes par cellule unitaire avec des constantes de réseau $a=0.9863$ nm, $b=0.7791$ nm, et $c=0.7833$ nm. La Figure I. 16 montre la cellule unitaire de β -FeSi₂. Il existe deux états cristallographiques des sites de Fe et Si (Fe I ,Fe II ,Si I ,Si II). La cellule unité contient 16 unités répartis sur 8 Fe I ,8 Fe II ,16 Si I et 16 Si II . Les deux types de sites Fe sont coordonnées par 8 atomes de silicium avec des distances légèrement différentes par rapport à Fe, et avec un point symétries 2 (C2) et m (Cs), respectivement [89].

Différents types sont évoqués : α - FeSi₂ est un métal de phase tétragonale, les constantes de réseau : $a=b=0.2694$ nm, $c=0.5136$ nm ; γ -FeSi₂ est une phase sub-stable de la structure fluorite (CaF₂) avec des constantes de réseau $a=0.5421$ nm ; la phase CsCl de FeSi₂ c'est un sub-stable structure de défauts [90].

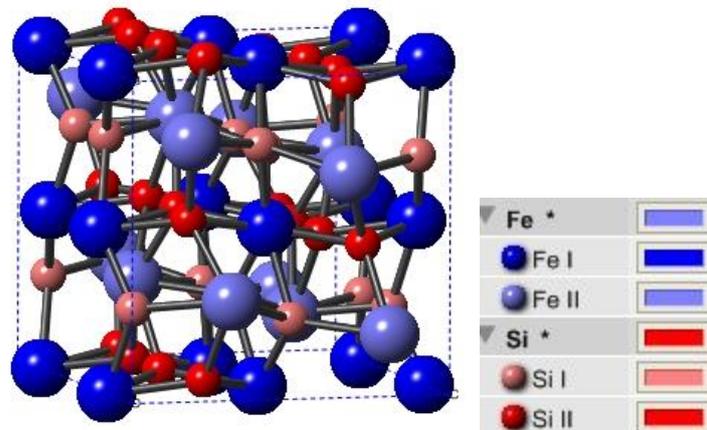


Figure I. 16 Cellule de l'unité de β -FeSi₂. Sphères en bleu représentant Fe et les sphères en rouge Si

I. 5.2 Etat de l'art sur le composé β -FeSi₂

La méthode traditionnelle de préparation du composé β -FeSi₂ est la mécano-synthèse mais l'efficacité faible reste un problème. Il faut attendre au moins 100 h pour obtenir la transformation de β -FeSi₂ à 1073 K. Par conséquent, l'un des paramètres les plus importants à étudier est comment augmenter la vitesse de transformation du composé initial en phase β [91]. I. Yamauchi et al ont ajouté quelques petites quantités de Cu pour augmenter la vitesse

de transformation. Ils ont trouvé que si FeSi₂ est remplacé par Fe₂Si₅ avec un peu de Cu, la vitesse de transformation est augmentée 50-100 fois [92-95]. Encore, les dopages par Al et Mn permettent d'accroître le taux de génération de la phase β [96].

La conductivité thermique de β -FeSi₂ est réduite de 30% par la méthode alliage mécanique, car cette méthode permet de réduire la taille des grains et avec une taille de grains plus fine, cela conduit à augmenter la région d'interface entre les grains et alors à augmenter la probabilité de diffusion due aux phonons en réduisant leur libre parcours moyen. La conductivité thermique de phonon est proportionnelle au libre parcours moyen du phonon [97, 98]. Les chercheurs mélangent les poudres Fe et Si (Fe₃₃Si₇₇) et au bout de 200 h de mécano-synthèse, la phase ϵ commence à se former, et après 500 h, la monophase apparaît permettant de former après recuit la phase β . Umemoto M et al ont employé les poudres Fe (150 μ m) et Si (10 μ m) et la méthode de mécano-synthèse pour une durée de 200 h, suivie d'un recuit de 10 minutes à 720 K pour obtenir le composé β -FeSi₂ [97].

D'autres méthodes existent encore pour la préparation de β -FeSi₂ : synthèse à haute température [99], frittage laser [100], refroidissement rapide [101]. Ces méthodes peuvent réduire la taille des grains de l'alliage, et réduire en conséquence la conductivité thermique de β -FeSi₂.

Pour éviter la présence résiduelle de la phase ϵ qui peut affecter les propriétés thermoélectriques, Ohanka et al ont étudié la réaction eutectoïde ($\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$) pour élaborer le composé β -FeSi₂ [93, 95]. La réaction eutectoïde est plus facile que la réaction péritectoïde, et avec un dopage Cu plus important, le temps de réaction eutectoïde peut être diminuer jusqu'à 100 fois.

Etant donnée que la conductivité thermique du bloc β -FeSi₂ est élevée, sa conductivité électrique est faible, si bien qu'il est difficile par des procédés classiques de réduire efficacement la proportion σ/κ . Pour des composés tels que β -FeSi₂ dopé Mn de *type p*, le rapport σ/κ est d'environ 2000V-2 K, et pour le composé β -FeSi₂ dopé Co de *type n*, ce rapport est d'environ 5000V-2 K [102], le rapport σ/κ est plus bas que la matériaux Bi₂Te₃ (qui est largement utilisés et mature) d'un ordre de grandeur, donc le facteur de mérite de β -FeSi₂ est plus faible, à savoir une valeur maximale $ZT_{max}=0.40$ à 700 K pour un dopage Co [103] en *type n*, et une valeur maximale $ZT_{max}=0.26$ à 750 K pour un dopage double Ru/Cr en *type p* [104].

Avec des composites nanostructurés, la relation entre la structure et les propriétés de la matière solide peuvent être plus facilement contrôlée et en conséquence permettre l'augmentation des propriétés de thermoélectricité. Au cours des dernières années, les

chercheurs ont étudié ce genre de matériaux en couches minces pour le composé β -FeSi₂. Les méthodes de préparation de β -FeSi₂ en couche mince reposent sur la synthèse par faisceau d'ions [105], par épitaxie par jets moléculaires [106], par dépôt chimique en phase vapeur [107], par dépôt par pulvérisation [108] ou par technique de dépôt par jet de particules ultrafines [109].

Selon Hicks qui établit un modèle de calcul théorique [30] du facteur de mérite, celui-ci peut dépasser l'unité si la taille moyenne des grains de β -FeSi₂ est inférieure à 100 nm [110].

Il existe deux façons d'élaborer le monocristal β -FeSi₂ : le transport chimique en phase vapeur (CVT) et l'évolution de la solution par gradient de température (TGSG). Bucher a employé la méthode CVT pour obtenir un monocristal β -FeSi₂ de taille 1×1×10 mm [111]. Uono a quant à lui utilisé la méthode TGSG pour former un monocristal β -FeSi₂ polyédrique [112-114]. Les propriétés sont très différentes comparées à celles du monocristal obtenu à partir d'un film ou bloc de frittage. En effet, sur le film ou le bloc fritté l'effet de surface ou de l'interface entre grains affectent la détermination précise de ses paramètres physiques.

La Figure I. 17 rapporte les différentes valeurs de ZT des composés FeSi₂ dopés données dans la littérature. On constate sur cette figure que le meilleur coefficient de mérite est obtenu pour un dopage au Co.

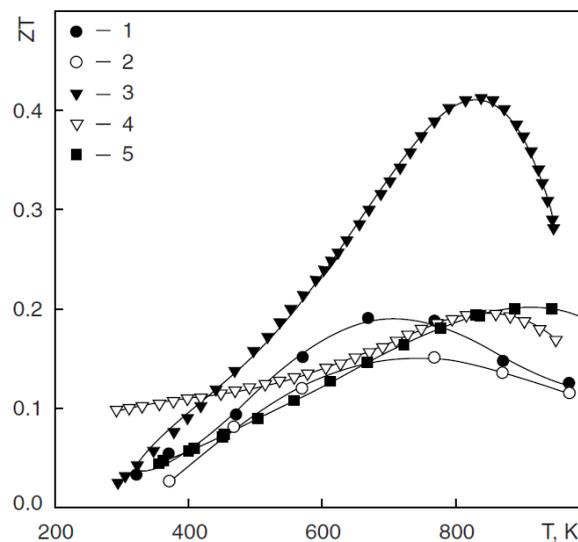


Figure I. 17 Dépendances de ZT des composés β -FeSi₂ en fonction de la température : 1: Fe_{0.95}Co_{0.05}Si₂ [85], 2: FeSi_{1.96}Al_{0.04} [85], 3: Fe_{0.95}Co_{0.05}Si₂ [115], 4: FeSi_{1.92}Al_{0.08} [115], 5: Fe_{0.93}Co_{0.07}Si_{1.99}Al_{0.01} [116]

Afin de réduire la conductivité thermique de β -FeSi₂, les chercheurs ont tenté d'ajouter des nanoparticules céramiques dispersées dans le composite.

Le Tableau I. 1 présente l'efficacité de ces ajouts en terme de facteur de mérite. Cependant, le niveau d'efficacité reste encore discutable.

Tableau I. 1 Propriétés thermoélectriques de nanoparticules céramiques dispersées dans β -FeSi₂

Matériaux		σ	S	κ	ZT_{\max}	Ref
		$10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$	$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$		
FeSi ₂	Y ₂ O ₃ 0 vol%	0.025	-180	5.7	0.04 à 380°C	[117]
	Y ₂ O ₃ 2 vol%	0.012	-320	4.6	0.06 à 420°C	
	SiO ₂ 0 vol%	0.025	-200	6.4	0.04 à 400°C	[118]
	SiO ₂ 4 vol%	0.025	-270	4.5	0.08 à 400°C	
	TiO 0 vol%	0.025	-200	6.4	0.04 à 400°C	
	TiO 4 vol%	0.033	-200	5.6	0.07 à 380°C	
	SiC 0 vol%	0.015	-120	4.9	0.035 à 400°C	[119,
	SiC 3 vol%	0.018	-140	4.1	0.07 à 400°C	120]
	BN 0 vol%	0.01	-250	7.8	0.003 à 380°C	[121]
	BN 1 vol%	0.009	-200	4.3	0.008 à 400°C	
	B4C 0 vol%	0.01	-250	7.8	0.003 à 380°C	
	B4C 1 vol%	0.008	-200	6.3	0.004 à 400°C	

I. 5.3 Approches de fabrication du composé β -FeSi₂

La conductivité thermique du matériau massif β -FeSi₂ est relativement élevée, son électroconductibilité est faible et son coefficient de mérite ZT loin d'être optimal. Aussi, les matériaux et les structures de faibles dimensions ont révélé avoir un facteur de mérite plus important que les matériaux en bloc en raison des effets de taille et des restrictions sur les puits quantiques. C'est pourquoi au cours des dernières années, certains chercheurs ont commencé à étudier les matériaux thermoélectriques à couches minces.

I. 5.3.1 Procédé de fabrication d'un film mince

Le film peut être obtenu par implantation ionique [122, 123], épitaxie par jets moléculaires [124-133], procédé HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) [84], dépôt par laser pulsé [134, 135], dépôt en phase vapeur chimique [136-139], procédé de pulvérisation cathodique magnétron

[105, 140-144], procédé de pulvérisation par faisceau ionique [145-148], dépôt par faisceau d'électrons [149, 150], plasma spraying [151, 152]. Avec des grains qui peuvent être inférieurs à 100 nm sur la moyenne des films de β -FeSi₂, le facteur de puissance est largement amélioré. Malgré tout, il s'avère difficile de mesurer la conductivité thermique de ces films minces, en raison des coûts expérimentaux toujours élevés, et donc toujours limités au espace de laboratoire. Dans ce contexte, il est difficile d'obtenir des informations sur leur utilisation en application réelle.

I. 5.3.2 Procédé de fabrication d'un bloc de matériaux

Des techniques de métallurgie des poudres [153-159], de procédé de frittage laser [100], de procédé SPS (Spark Plasma Sintering) [160-168], de méthode d'alliage mécanique [169-173], de technologie de pressage à chaud [118, 174-179] ou encore de frittage par impulsion de courant électrique [180] réussissent à obtenir le bloc de matière grâce à une surchauffe cyclique combinée avec le contrôle des processus de solidification et de refroidissement [181].

I. 6 Objectifs de la recherche

Sous le couvert de la protection de l'environnement, des économies d'énergie, le composé β -FeSi₂ répond à ces critères pour une plage d'utilisation en matériau thermoélectrique de 300-1200 K. Il présente par ailleurs une forte résistance à l'oxydation, il est non toxique, peu coûteux et facile à transformer en semi-conducteur de type n et p permettant d'éliminer aussi le problème des composants thermoélectriques difficiles à former à cause des différents coefficients de dilatation thermique.

Bien que le composé β -FeSi₂ présente aujourd'hui un coefficient de SEEBECK relativement élevé, et en revanche une conductivité électrique relativement faible avec une conductivité thermique élevée, il reste un candidat très intéressant à étudier en sachant toutefois que de nombreuses années de recherche concernant la préparation et l'optimisation des performances seront nécessaires avant d'envisager une application commerciale.

Le procédé de projection plasma permettent de produire des dépôts nanostructurés thermoélectriques avec des performances plus élevées et une plus grande flexibilité car exempte de restrictions géométriques en termes de taille, de forme et de matériaux. Cette technologie a été utilisée depuis des décennies pour fabriquer des revêtements de protection pour les composants d'ingénierie, récemment dans des applications non traditionnelles telles que les capteurs, les composants électroniques, les antennes, etc. Ce travail se poursuit dans cette thèse en explorant le potentiel de la projection plasma pour fabriquer des dispositifs thermoélectriques.

Le but de cette thèse est donc d'initier ce travail de recherche en utilisant le procédé LPPS (Low Pressure Plasma Spraying) pour élaborer des revêtements thermoélectriques β -FeSi₂ à partir d'un mélange de poudres.

Dans cette optique, différentes techniques de synthèse de poudres à savoir la fusion laser sélective (SLM), le frittage par spark plasma (SPS) et la mécano-synthèse avec frittage conventionnel seront employées pour aboutir à l'alliage requis pour la projection LPPS.

Le but ultime de ce travail est de préparer un revêtement approprié et d'en évaluer sa performance thermoélectrique.

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux pour la mise en forme et la caractérisation du matériau thermoélectrique β -FeSi₂

Ce chapitre présente les moyens utilisés lors de l'étude de matériau thermoélectrique β -FeSi₂. Ce chapitre est décomposé en trois parties à savoir : les poudres utilisées, les dispositifs expérimentaux de mise en forme de la poudre d'alliage de β -FeSi₂, le procédé de projection plasma pour l'élaboration du revêtement, les techniques de caractérisation des propriétés et les outils de calcul.

II. 1 Poudres employées pour la mise en forme de l'alliage β -FeSi₂

Disponibles dans le commerce, les poudres de fer (HOGANAS NC 100,24 ou HOGANAS MH 300-29) ; la poudre de silicium (NEYCON silicium-métal, KAIMAN BEIJING ou TEKNA Canada) et la poudre de cobalt (UMK cobalt) ont été utilisées comme matière première de l'alliage. Les morphologies de ces poudres ont toutes été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) (JEOL, JSM-5800 LV) comme illustré sur la Figure II. 1 ci-dessous. La distribution de la taille des poudres a été déterminée par le dispositif de granulométrie laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd. UK). Cet appareillage peut mesurer des tailles de particules dans la gamme de 0,04 à 500 μ m. Les mesures ont été effectuées par voie sèche. Quelques propriétés physiques de ces poudres sont aussi données dans la Figure II. 1.

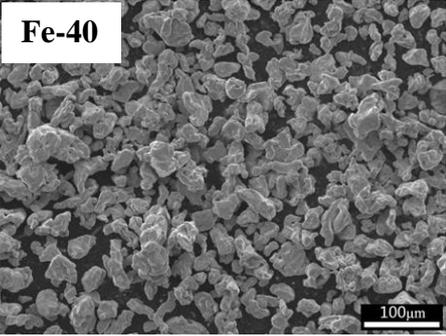
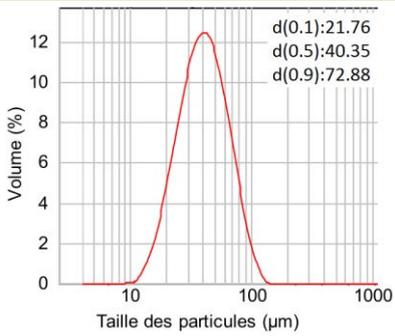
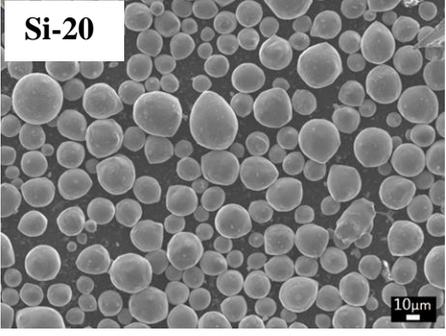
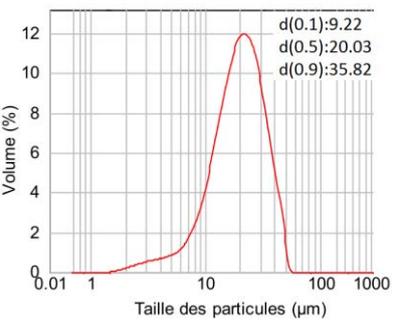
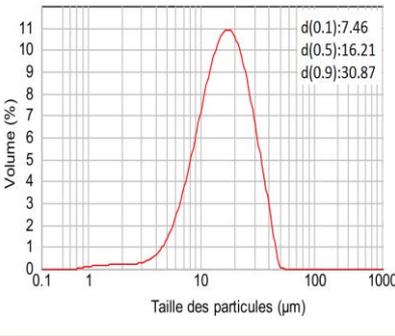
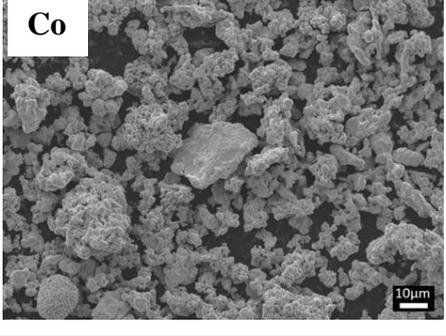
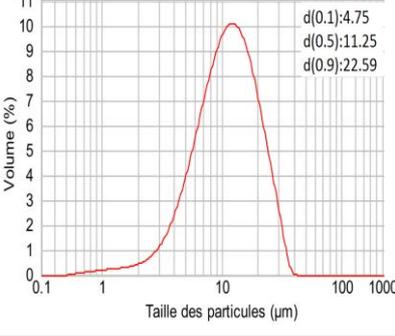
Matériau	Morphologie	Distribution de taille	Caractéristiques
Fe			$d_{50} = 40.35\mu\text{m}$ spongieuse
Si			$d_{50} = 20.03\mu\text{m}$ sphérique
Si			$d_{50} = 16.21\mu\text{m}$ anguleuse
Co			$d_{50} = 11.25\mu\text{m}$ spongieuse

Figure II. 1 Morphologie et distribution de tailles de poudres utilisées pour la mise en forme de l'alliage β -FeSi₂

II. 2 Dispositifs pour la mise en forme de l'alliage β -FeSi₂

II. 2.1 Technologie SLM (Selective Laser Melting)

Cette méthode a été développée par Carl Deckard au cours de sa thèse à l'Université du Texas, et elle a été brevetée en 1989 [182]. Le principe du procédé est présenté sur la Figure II. 2: La poudre, composée de divers matériaux : polymères, métaux, cermets ou céramiques, est fondue sélectivement par un faisceau laser pour former un objet solide. Les échantillons sont fabriqués sur une plate-forme située juste en dessous de la poudre thermo-fusible. Conformément à l'espacement des lignes, le laser balaie la direction horizontale et fond l'ensemble de la poudre suivant un motif prédéfini. Théoriquement, l'enceinte de fabrication est maintenue à une température légèrement inférieure au point de fusion du matériau, puis le laser permet d'augmenter la température de quelques degrés pour provoquer la fusion de la poudre. Ensuite, la plate-forme est abaissée d'une hauteur correspondant à l'épaisseur de couche de poudre à fondre de nouveau. Le processus est répété jusqu'à l'obtention de la pièce finale.

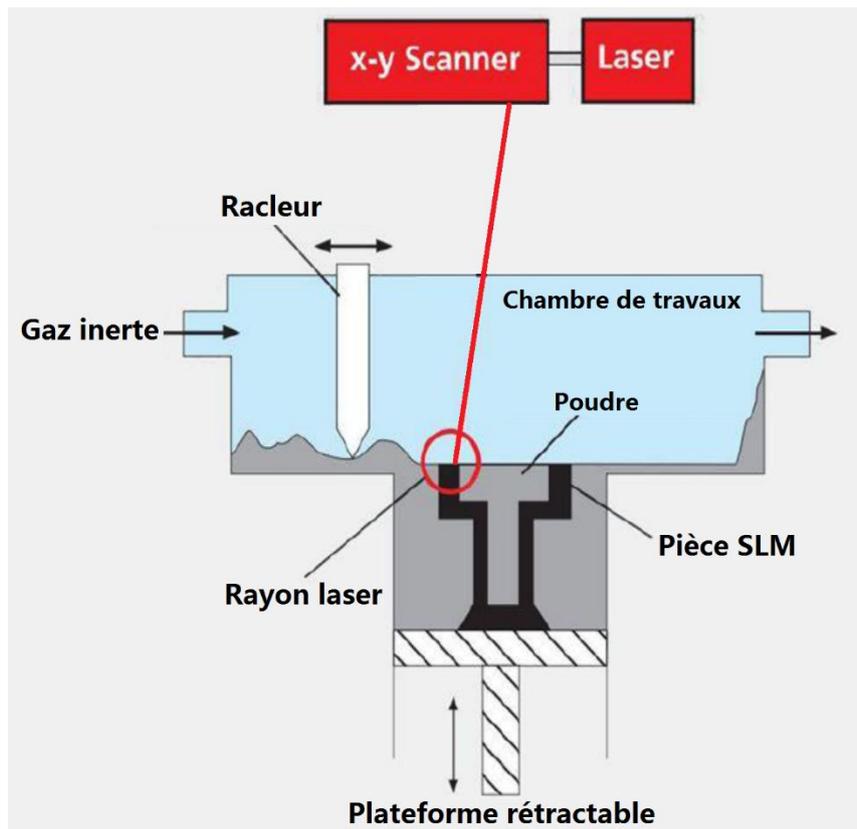


Figure II. 2 Illustration schématique du procédé de SLM

Parmi les nombreux fabricants d'équipements SLM, la société ReaLizer SLM utilise des poudres en tant que matériaux d'apport et un laser comme méthode de mise en forme. En

2004, le Dr. Fockele a fondé une nouvelle société, REALIZER GmbH, sur le développement et la production de machines SLM spécialement adaptées pour la fabrication de pièces métalliques.

Parmi toutes les technologies de fabrication rapide, les avantages de cette technologie de fusion sélective par laser résident dans :

- La grande variété de matériaux de fabrication qui peuvent être mis en forme par le procédé SLM. Par exemple, des matériaux à faible point de fusion tels que les polymères [183, 184] ou des matériaux à haut point de fusion tels que les matériaux céramiques [185, 186]. La plupart des matériaux d'apport se présentent sous forme de poudre et les pièces fabriquées peuvent être utilisées directement.
- Le procédé SLM peut fonctionner du début à la fin sans contrôle ou supervision d'un opérateur.
- Aucun matériel d'appui n'est requis car après le balayage par laser, la poudre non frittée fonctionne comme un support naturel. Parfois malgré tout, un soutien supplémentaire peut être plus propice pour augmenter la précision des pièces élaborées.
- La fabrication en série de pièces est possible compte tenu de leurs dimensions et de celle du plateau support. Ainsi, de nombreuses pièces peuvent être fabriquées ensemble.
- La résistance et la durabilité des pièces fabriquées sont excellentes comparativement à d'autres technologies en raison de la combinaison frittage et fusion des matériaux qui améliore la résistance de l'échantillon, qui est par exemple plus élevée qu'avec l'utilisation d'un liant ou d'une réaction chimique.
- Les déchets sont moins importants. En effet, les poudres qui ne participent pas à la fabrication de la pièce peuvent être recyclées et réutilisées, car leurs propriétés physiques et chimiques ne sont pas altérées.
- La précision et la finition de surface sont très hautes. La précision dépend de la taille des particules de poudre, de l'épaisseur de la couche, du diamètre du spot laser et l'interaction entre les matériaux et le laser ; ces paramètres peuvent être inférieurs à 50 μm [187, 188]. Pour certains matériaux métalliques, l'épaisseur de la couche peut atteindre 1 mm.
- Grâce au phénomène de surfusion apparaissant au cours du procédé de fabrication, les grains du matériau peuvent être affinés et ainsi permettre d'améliorer certaines propriétés.

- Le nettoyage facile des pièces pour lesquelles la poudre non frittée peut être enlevée facilement.

En opposition à cette liste d'avantages, certains inconvénients sont aussi à mentionner :

- La fusion par laser du matériau sous forme de poudre a besoin d'une énergie importante qui limite de fait l'utilisation de cette technologie à tous les matériaux.
- La sensibilité du matériau au facteur température: théoriquement, pour une fabrication optimale, la température de préchauffage du matériau doit être maintenue juste en dessous de son point de fusion. Ainsi, le préchauffage peut générer des déformations en raison du surchauffage local par le laser [189].
- L'exigence d'une faible rugosité de surface : pour améliorer l'état brut de la pièce, un ponçage est très souvent nécessaire après la fabrication [190].
- L'espace de fabrication est limité. Actuellement, cet espace peut atteindre au maximum 1,2 m×1,2 m.

A ma connaissance, la fusion directe d'un matériau thermoélectrique par technique SLM n'a jamais été rapportée dans la littérature car la stœchiométrie exacte et la structure cristalline adéquate de cet élément sont difficiles à contrôler. Basé sur ces constats, nous avons choisi de fabriquer l'alliage FeSi₂ dopé avec du cobalt puis d'effectuer un recuit des échantillons de manière à obtenir la phase β intéressante pour notre application.

En liaison avec les travaux de Wu Hao et al [139] qui ont réussi à élaborer l'alliage β -FeSi₂ par frittage laser et qui ont noté que la structure du matériau présentait des fissures et des pores importants, une répartition de la phase cristalline très inégale et une densité assez faible, il nous a semblé intéressant de travailler avec la technique SLM pour élaborer cet alliage directement aussi. Cependant, grâce à un chauffage et un refroidissement plus rapides que ceux fournis par frittage laser, cette méthode devrait permettre d'obtenir des nanograins qui seraient favorables pour les propriétés thermoélectriques.

La Figure II. 3 présente les principaux éléments du dispositif du laboratoire LERMPS. Ce dispositif comprend une plate-forme de fabrication, un système de contrôle et un système laser. Un logiciel CAO permet le pilotage du laser et la réalisation de modèles 3D. Les échantillons sont fabriqués couche par couche.



Figure II. 3 Machine MCP Realiser SLM 250 au LEMPRS

Indépendamment des paramètres directement liés au laser, différentes grandeurs doivent être ajustées comme en particulier le temps d'arrêt sur un point fixe de la surface, défini comme le temps d'exposition, l'espacement entre deux points d'arrêt du laser, et finalement la vitesse de déplacement du laser ou encore la trajectoire de balayage effectuée par le laser. La Figure II. 4 montre un exemple de cette trajectoire de balayage pendant le procédé SLM. Les directions X et Y correspondent aux directions perpendiculaires sur la surface d'une couche.

Cette méthode de balayage permet de réduire l'anisotropie de l'échantillon en favorisant une répartition plus uniforme de l'énergie de laser [191]. A partir du modèle de balayage laser proposé sur la Figure II. 4 (a), la vitesse de balayage du faisceau laser est calculée comme le rapport entre le «point distance» et le temps d'exposition, le «point distance» correspondant

aussi à l'espacement entre deux points d'arrêt successifs du laser. L'écart de numérisation indiqué sur la figure donne la distance entre deux lignes successives de déplacement du laser.

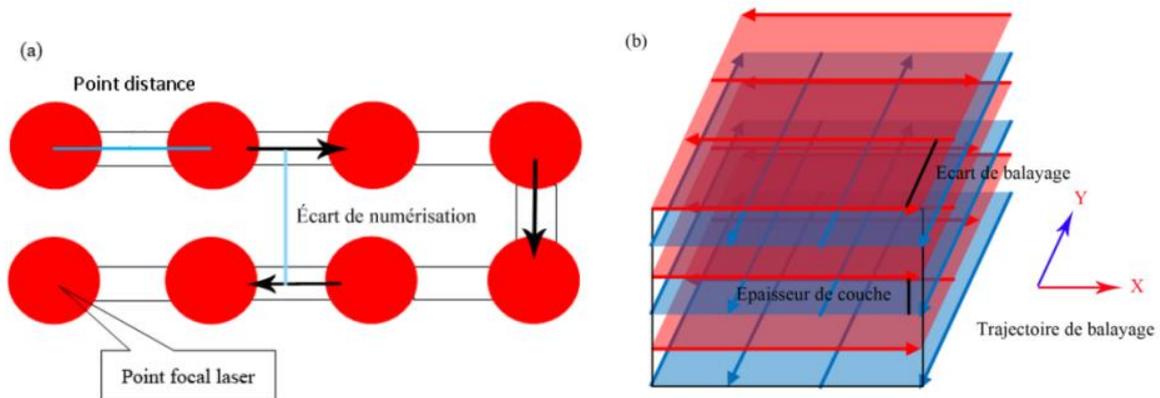


Figure II. 4 (a) Exemple de balayage laser, (b) Trajectoire de balayage au cours de la fabrication d'une pièce

D'autre part, l'épaisseur de chaque couche de poudre est un critère important principalement limité par la taille des particules de poudre [192]. Pour cette machine, l'épaisseur de la couche appropriée doit se situer entre 20 et 40 μm comme indiqué par le fournisseur [187]. Ceci va conditionner le refroidissement de la couche qui affecte directement la déformation de la surface fabriquée [188]. Il faut ainsi s'assurer qu'il existe au moins une particule dans une couche. Pour que la première couche fusionnée accroche au support de fabrication, une plaque d'acier préalablement sablée a été utilisée. Les dimensions de la plaque sont $15 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$. Pour cette étude, deux dimensions et morphologies des poudres ont été sélectionnées.

D'un point de vue théorique, l'échauffement d'un matériau par laser est constitué de deux étapes. Premièrement, l'énergie des photons est absorbée par le matériau, et est transformée en énergie thermique. Deuxièmement, la chaleur se répartit à l'intérieur du matériau à partir de sa surface par phénomène de conduction. Ainsi, le faisceau laser irradie la surface du matériau, l'énergie laser est alors absorbée par la surface générant une élévation de sa température de surface et provoque sa fusion, sa vaporisation et éventuellement des éclaboussures selon les paramètres du laser (puissance, durée d'impulsion, longueur d'onde, diamètre du point focal), les caractéristiques des matériaux et les conditions environnementales. Généralement, les phénomènes physiques se produisant à la surface des matériaux dépendent des densités d'énergie du laser. Le Tableau II. 1 synthétise les phénomènes physiques rencontrés dans le matériau en fonction des paramètres de puissance du laser.

Tableau II. 1 Relation entre densité d'énergie du laser et certains phénomènes thermiques provoqués au cours du chauffage du matériau par le laser

Densité de surfacique (W/ m ²)	10 ⁷ -10 ⁸	10 ⁸ -10 ¹⁰	10 ¹⁰ -10 ¹²	10 ¹² -10 ¹⁴
Phénomène rencontré	Chauffage	Fusion	Vaporisation	Ionisation

II. 2.2 Broyeur planétaire-Retsch PM400

Le broyeur planétaire de type Retsch PM400 est constitué d'un plateau et de quatre jarres qui tournent autour de leur propre axe et reposent sur un disque tournant dans le sens opposé. La force centrifuge créée par la rotation des jarres et du disque agit sur la poudre et les billes qui se trouvent dans les jarres (Figure II. 5).



Figure II. 5 Broyeur Retsch PM 400

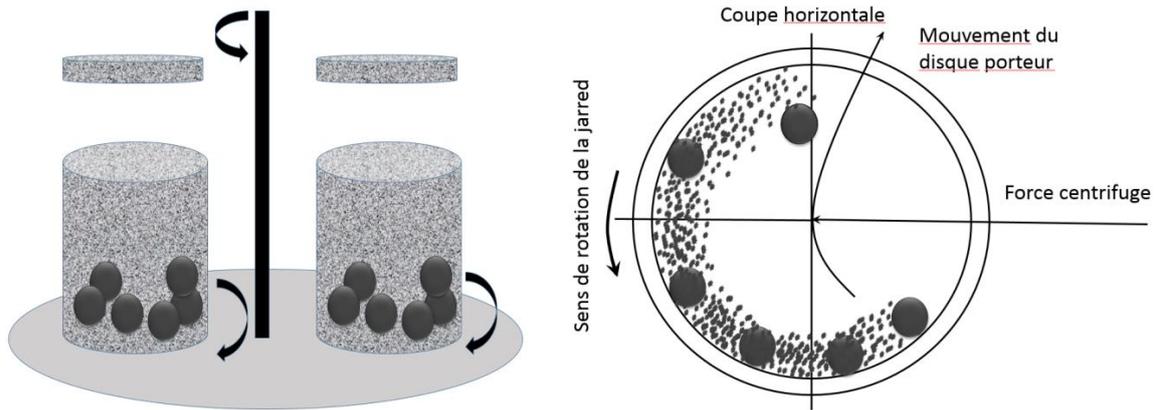


Figure II. 6 Principe de mise en rotation des jarres et mouvement des billes à l'intérieur des jarres

Le principe de cette machine est présenté en Figure II. 6. Dans le cas du broyage de poudres métalliques, l'affinement des poudres met en jeu la création de réseaux de dislocations dans des bandes de cisaillement, suivie de leur réorganisation en joints de grains à faible puis à forte désorientation. Dans leur état initial, les matériaux introduits dans le broyeur peuvent être des poudres de constituants élémentaires ou préalliés. Dans leurs états transitoires, ces poudres sont soumises aux chocs mécaniques. Cela conduit à la formation de lamelles formées par les constituants initiaux due à une succession de fractures et de soudures. Dans l'état stationnaire, c'est-à-dire en fin de broyage qui peut durer de quelques heures à quelques centaines d'heures, la nature du produit broyé n'évolue plus tant du point de vue de la nature des phases que leur distribution spatiale (microstructure) [193].

Dans le cadre de cette étude, les poudres élémentaires de Fe-40, Si-15 et de Co ont été placées dans les 4 jarres en acier avec différentes qualités de billes d'acier pour synthétiser l'alliage FeSi₂. D'autre part et afin d'éviter l'oxydation des poudres, les jarres ont été scellées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants (Figure II. 7). Et enfin, afin de minimiser l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage a été interrompu toutes les 30 min pendant 30 min.



Figure II. 7 Boîte à gants sous atmosphère argon

II. 2.3 Technologie SPS

La technologie SPS (Spark Plasma Sintering), combine un mode de chauffage “au plus proche du matériau” avec l’application d’une pression uniaxiale [194].

Un échantillon (en général cylindrique et sous forme de poudre mais aussi sous forme d’éléments massifs en cas d’assemblage) est confiné au sein d’une matrice à l’aide de deux pistons. L’outillage constitué de la matrice et des pistons contenant l’échantillon est placé entre les deux pistons de compression de la machine (Figure II. 8-a). La technologie SPS permet d’appliquer à l’ensemble simultanément ou séparément, un courant électrique et une contrainte uniaxiale (Figure II. 8-b) [194].

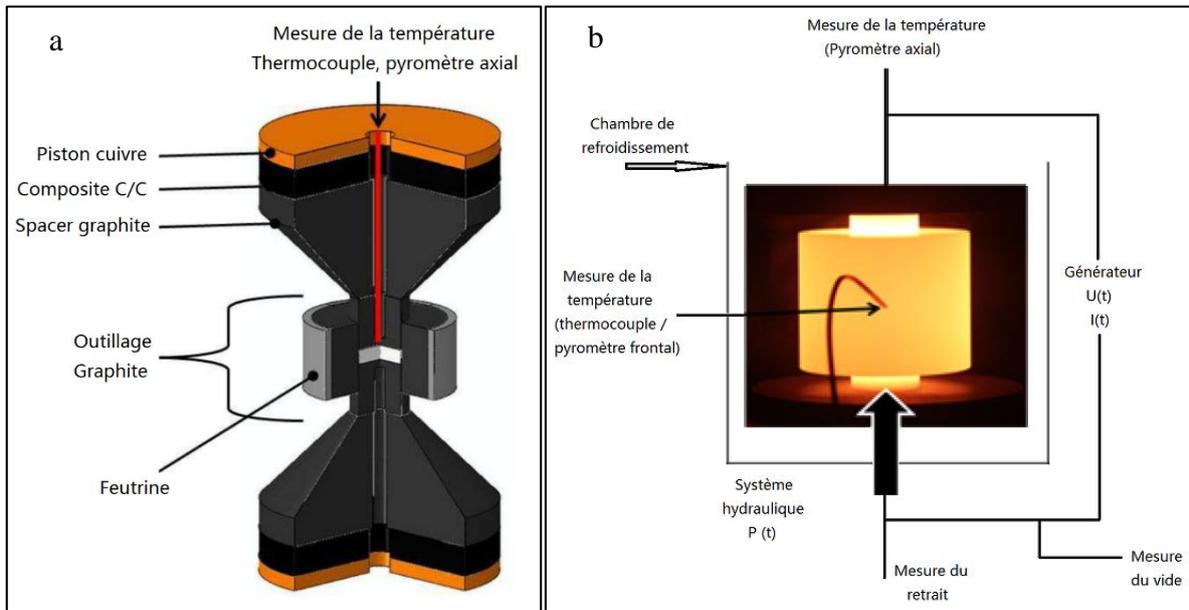


Figure II. 8 (a) Schéma en coupe du montage classique dans une machine SPS. (b) Schéma de principe de l'ensemble d'une machine SPS

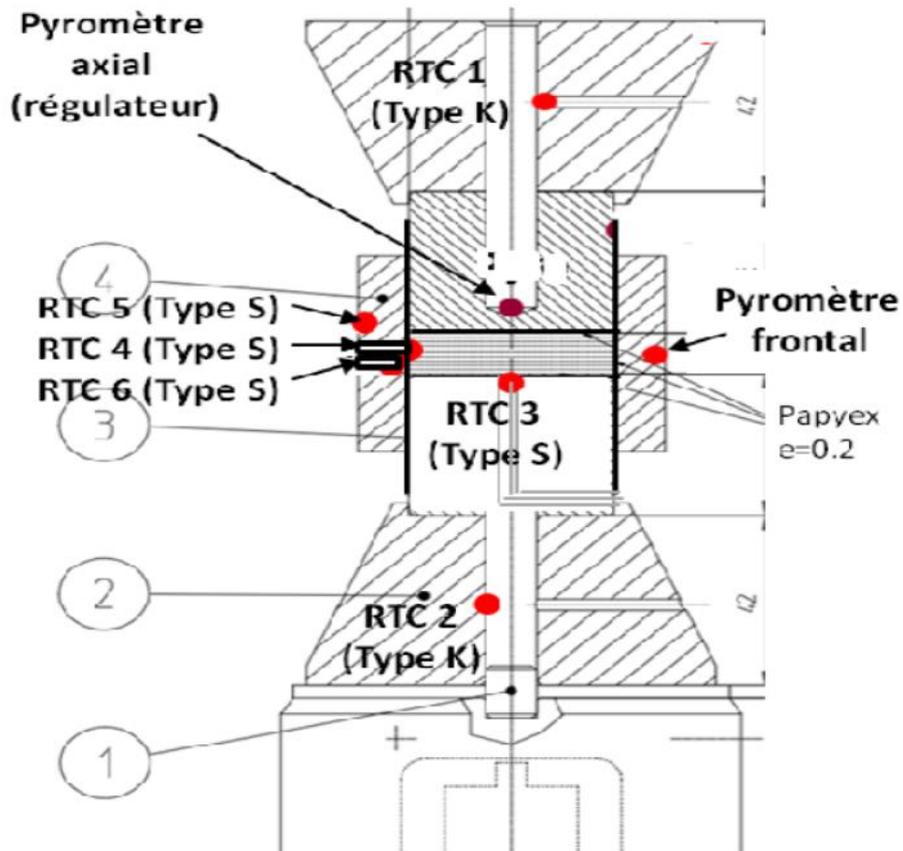


Figure II. 9 Schéma représentatif d'un essai de frittage instrumenté avec 6 thermocouples et 2 pyromètres [195]

Les pièces définies par respectivement 1, 2, 3 et 4 correspondant aux pièces de centrage, aux spacers, aux pistons et à la matrice. Le pyromètre axial permet la régulation en température de l'ensemble au niveau de la surface du trou du piston du haut. Le pyromètre frontal permet de mesurer la température, dans l'épaisseur et à mi-hauteur de la matrice à travers un trou, à environ 8 mm du bord de l'échantillon [195].

Les expériences ont été réalisées au sein du laboratoire ICB de Dijon qui dispose d'une machine de marque FCT System, de type HPD 125. Une photo du dispositif est présentée sur la Figure II. 10. Les montées en température peuvent être programmées sur cette machine et selon les dimensions des échantillons, il est possible d'atteindre des rampes allant jusqu'à 900 °C/min. Selon l'effet recherché une ou plusieurs rampes successives peuvent être aussi prévues. Une rampe rapide dans une gamme de température donnée peut être nécessaire, une rampe de montée en température réduite peut être indispensable pour obtenir une température homogène en tout point. La durée du palier de température est souvent ajustée afin d'atteindre l'équilibre thermique au sein de l'échantillon. Elle peut être allongée ou raccourcie pour améliorer le taux de densification et homogénéiser la microstructure. En fin de palier, la pression et/ou le chauffage peuvent être coupés, l'échantillon refroidit alors de façon naturelle. Toutefois, il est possible d'effectuer un refroidissement contrôlé, sous vide ou sous une atmosphère, en programmant la rampe souhaitée. L'application de la pression et le cycle de pression sont totalement indépendants du cycle de température. Toutefois, il faut se rappeler qu'une pression minimale est nécessaire pour entreprendre un quelconque cycle de température. La pression nominale peut quand à elle être appliquée à froid, par une pré-compaction avant le chauffage ou alors appliquée lors du cycle. Elle peut être appliquée lors d'un palier en température ou alors être augmentée en parallèle de la température. En effet, un relâchement de la pression à chaud permettra dans certains cas de libérer les contraintes et donc de limiter la fissuration des pièces et des outillages au cours du refroidissement. Après refroidissement total, l'échantillon est démoulé à l'aide d'une presse manuelle. Après un sablage et /ou un polissage, pour faire face au problème de collage du feutre graphite et à l'éventuelle fusion de l'un des constituant, une première mesure de la densité peut être réalisée.



Figure II. 10 Photo du dispositif utilisé au Laboratoire ICB

Les échantillons traités peuvent avoir un diamètre compris entre 30 et 160 mm. Dans le cas de petits échantillons (diamètre inférieur à 20 mm), la force minimale de 20 kN imposée par la machine ne permet pas de réaliser ce type de pièce dans une matrice en graphite. En effet, la pression correspondant à la force minimale appliquée dépasse alors la contrainte à la rupture de la matrice en graphite. Pour des échantillons de grand diamètre (supérieur ou égal à 100 mm), des limites en terme l'équipement peuvent apparaître car la masse thermique (échantillon + matrice) est alors très importante pour être chauffée. La puissance demandée à la machine est en conséquence importante aussi, ce qui peut limiter la rampe de montée en température voire ne pas permettre d'atteindre la température souhaitée. Cette forte puissance fournie par la machine induit parfois une surchauffe au niveau des pistons de compression et/ou des transformateurs et provoque un arrêt prématuré du cycle de frittage.

II. 3 Procédé de projection plasma

Le principe de la projection plasma arc soufflé est schématisé sur la Figure II. 11. Pour l'allumage, un arc haute-fréquence est initié entre la cathode en tungstène et l'anode concentrique [196] puis un courant continu entretient l'arc. Le gaz (Ar, He, H₂, N₂ ou en mélanges) s'écoule coaxialement entre les électrodes, il est partiellement ionisé sous forme de molécules, d'atomes, d'ions (dans différents états excités), d'électrons et de photons

produisant un jet de plasma de plusieurs centimètres de longueur. Le plasma ainsi généré est conducteur électriquement, la charge électrique globale étant toutefois neutre. La température d'un jet plasma peut atteindre 15000 K dans ces conditions en sortie de torche en fonction en particulier du type de gaz plasma utilisés.

En général, le matériau sous forme de poudre est injecté du haut vers le bas à la sortie de l'anode, il pénètre dans le plasma permettant la fusion et l'accélération des particules de poudre en direction de la surface de la pièce à revêtir (substrat). Un gaz vecteur permet de transporter ces fines particules de poudre dans le jet plasma, de taille comprise typiquement entre 5 et 100 micromètres jusqu'au substrat. La construction du dépôt est due à une succession d'impacts qui correspondent à l'écrasement et à la solidification sur la surface du substrat de gouttelettes préalablement fondues. L'empilement successif des lamelles individuelles forme le dépôt dont les propriétés sont directement liées à la nature du projectile et aux conditions de projection [197]. La faible dimension des particules écrasées (épaisseur de l'ordre de 10 μ m), les vitesses de refroidissement très élevées (10^6 K/s), les durées très courtes des phénomènes (environ 10^{-6} s) et la nature stochastique des impacts sont autant de caractéristiques liées à la technique de projection thermique [198].

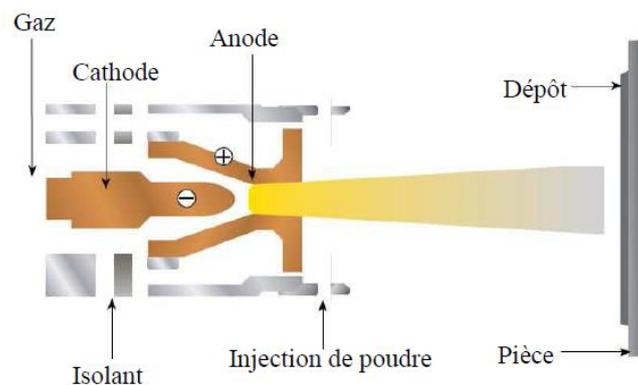


Figure II. 11 Schéma du procédé de projection par plasma d'arc soufflé

Trois atmosphères de projection peuvent être utilisées suivant les caractéristiques souhaitées du revêtement : L'air sous pression atmosphérique (APS), L'air sous faible pression (<200 mbar), l'air sous très basse pression (<10 mbar)

La Figure II. 12 montre le jet de plasma sous différentes pressions. En raison de la basse pression, le jet de plasma est plus large, de 200 à 400 mm de diamètre, et plus long : 2m.

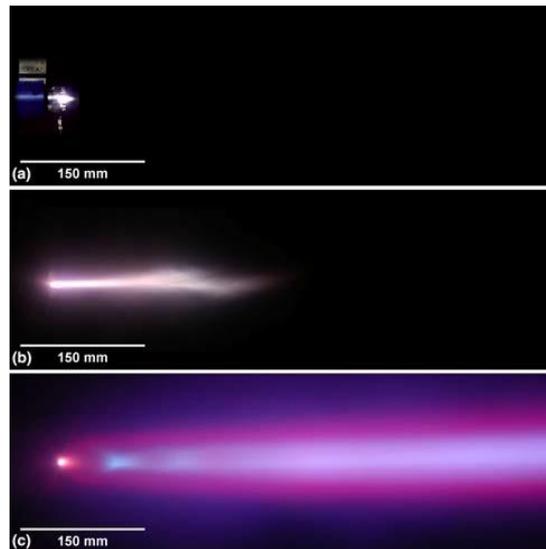


Figure II. 12 Images du jet de plasma sous différentes pressions :

(a) 950 mbar, (b) 50 mbar, (c) 1 mbar

Ces différentes techniques de revêtement sont utilisées selon le type de dépôts à obtenir en terme de matériaux mais aussi de propriétés. Ainsi, tous les matériaux peuvent être projetés à la condition qu'il possède un point de fusion bien défini, et qu'il ne se décompose pas ou ne se sublime pas pendant la phase de fusion.

Le détail complet de l'installation est donné sur la Figure II. 13, avec des photos de la torche, de l'enceinte de projection, de la console de commande et du tube de protection permettant les mesures spectroscopiques.

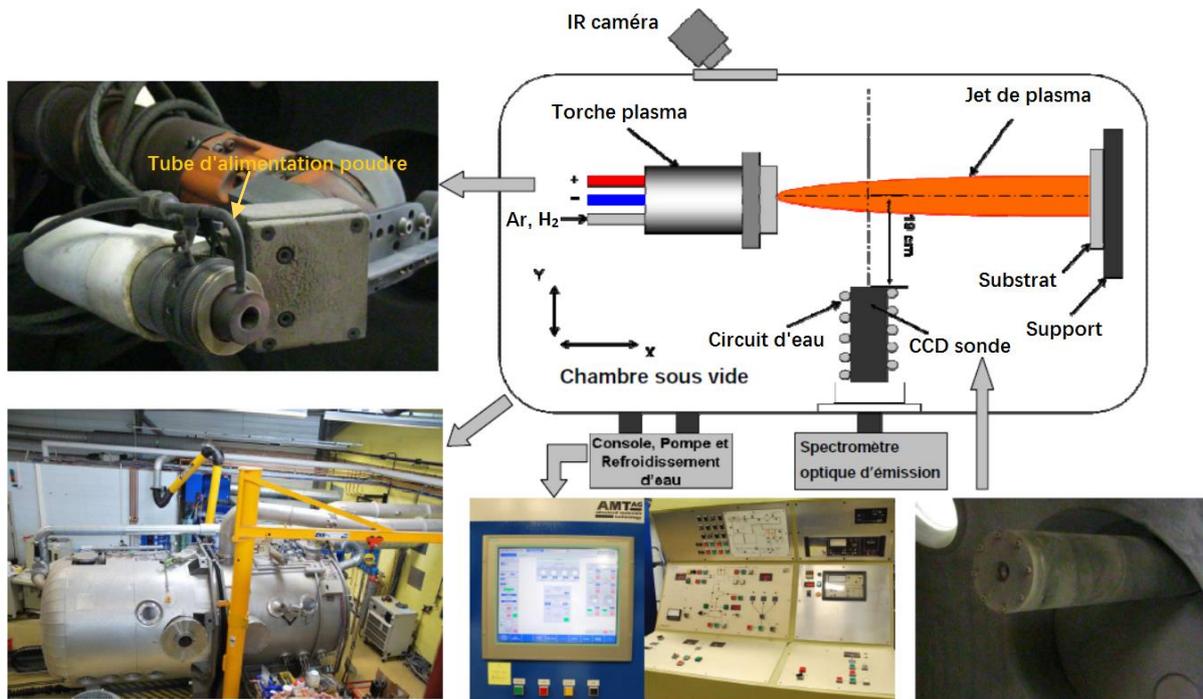


Figure II. 13 Equipement complet du procédé LPPS au laboratoire LERMPS [199]

Cet équipement standard est une production commerciale vendue sous la marque Advanced Materials Technology-AMT AG. Un robot 6 axes, programmable, (ABB IRB 1400) est monté dans une chambre étanche au vide, la descente en pression étant obtenue par deux groupes de pompage. Le volume de l'enceinte atteint 12 m³ et une pression inférieure à 100 mbar a été maintenue lors des travaux. Dans cette enceinte, une torche plasma d'arc soufflé est montée sur le poignet du robot qui permet la projection en dynamique. En outre, une table rotative est disponible, ce qui représente un axe supplémentaire.

Nous avons fait le choix d'une projection par procédé LPPS pour l'élaboration du revêtement thermoélectrique en raison des propriétés de l'alliage FeSi₂. En effet, Le LPPS permet de couvrir le champ d'applications des couches minces avec une vitesse de dépôt largement plus élevée sur une zone elle aussi plus étendue [200, 201]. Si les particules injectées sont suffisamment fines, le matériau d'apport peut être partiellement vaporisé ce qui permet alors de réaliser un revêtement formé de lamelles solidifiées (splats) et de condensation de vapeur. Les revêtements obtenus sont comparables aux dépôts produits par les procédés PVD ou CVD [202].

La torche F4-VB a été utilisée pour projeter les revêtements dans le cadre de cette thèse. Elle présente une puissance maximale de 60 kW. Trois types de substrats ont été choisis pour cette application à savoir des substrats Si, acier d'inoxydable 316L et céramique. L'optimisation

des conditions de projection a fait l'objet d'une première étude et les paramètres pression de la chambre et distance de projection ont été principalement étudiés.

Comparé à d'autres procédés de préparation de films minces, ce procédé peut déposer une couche d'épaisseur de quelques μm beaucoup plus rapidement avec des caractéristiques tout à fait acceptables. Il est donc économiquement intéressant et devrait permettre la fabrication d'un dispositif thermoélectrique facile d'utilisation pour la récupération de l'énergie perdue par l'échappement de voiture par exemple.

II. 4 Méthodes de caractérisation

II. 4.1 La microscopie optique (MO)

Les microscopes optiques de marque Nikon et de marque LEICA couplés à un appareil photo ont été employés pour l'observation des échantillons. Généralement, pour l'échantillon poli, le grossissement maximal du microscope est de 600. Aussi, en raison de la limitation de grossissement de la microscopie optique, les morphologies microstructurales des échantillons et des poudres ont également été observées avec un microscope électronique à balayage.

II. 4.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB-FEG JEOL JSM-7800F Japon) avec une tension d'accélération 10-30 kV a été employé pour l'observation microstructurale des échantillons. Son grandissement peut atteindre, au maximum, 50000x en électrons secondaires, et la technique des électrons rétrodiffusés a été utilisée avec une résolution latérale de 100 nm environ. Ce MEB est aussi couplé à un détecteur de photons X qui permet l'analyse des éléments chimiques (EDS) de la plupart des éléments du tableau périodique à partir du carbone. Ainsi, on peut faire des analyses qualitatives ou quantitatives en plein écran, et réaliser des cartographies élémentaires. L'observation microscopique sur un échantillon nécessite un bon polissage de surface. Comme pour les poudres et échantillons d'isolants électriques, il est nécessaire pour ces échantillons de faire une métallisation préalable à l'or ou encore une évaporation du carbone grâce à l'appareil SCD005/CEA035, Baltec.

Les images MEB peuvent donner les caractéristiques microstructurales des échantillons : section, fracture, surface et taille des particules de poudre. La distribution et le nombre de

fissures peuvent aussi être observés, et permettre d'évaluer la densité relative de ces échantillons.

II. 4.3 La diffraction des Rayons X

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker AXS-D8 Focus (Allemagne) équipé d'une radiation de Co K α ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$), Fig II.8. Ce diffractomètre est basé sur une géométrie de Bragg Brentano ($\theta, 2\theta$), pour laquelle la distance entre l'échantillon et le détecteur est constante et cela quel que soit l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.

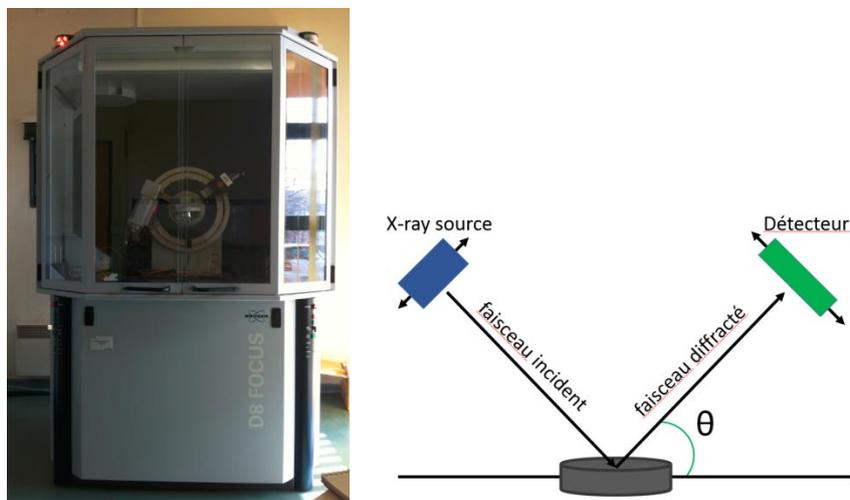


Figure II. 14 Instrument de mesure Bruker - AXS-D8 Focus DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode générale d'identification des phases cristallines. Elle donne accès à des informations relatives à la nature, à la pureté, à la cristallinité et à la valeur des paramètres cristallographiques d'un composé. Cette technique peut être utilisée sur des poudres, des couches (plus ou moins épaisses) et sur des matériaux massifs.

Dans son principe, le faisceau incident balaie la surface plane de l'échantillon, collecte les informations du plan (hkl) de l'échantillon sous un angle incident θ . La réflexion va permettre de changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions θ suivant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{E. 21})$$

où d_{hkl} est la moyenne distance inter-réticulaire et λ la longueur d'onde du rayonnement X. Finalement, elle génère un diagramme pour chaque type de structure cristalline, comme cubique, quadratique, hexagonal, rhomboédrique, orthorhombique, monoclinique, triclinique.

Pour l'étude de l'alliage de silicium de fer, un domaine angulaire de 20 à 80° en 2θ est balayé par pas de 0.02°/s, Afin de calculer les paramètres cristallins de matériau, une vitesse lente de balayage, d'environ 0,02°/min, est mise en application. Pour le monocristal β FeSi₂, de structure orthorhombique, certaines déformations peuvent être observées. Ainsi, il peut être possible de comparer la position des pics obtenus par analyses des structures des différents échantillons avec celle du matériau de base. En exemple, pour l'échantillon de poudre broyée, le pic identifié est beaucoup plus élargi qu'un pic cristallin standard, ce qui indique que les phases dans la poudre sont mal cristallisées. Ceci est dû à l'affinement de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdéformation. Généralement, les déformations plastiques accélèrent la diffusion des éléments formant ainsi des solutions solides d'insertion ou de substitution ce que traduit le décalage des pics de Scherrer [203]:

$$L_{hkl} = K\lambda/B_L \cos\theta \quad (\text{E. 22})$$

où L_{hkl} est le diamètre du cristallite perpendiculaire à la surface, K la constante de Scherrer, λ la longueur d'onde des rayons X, B_L la largeur à mi hauteur du pic et θ l'angle de Bragg.

En raison de la nature de poudre à traiter qui contient souvent plusieurs structures dans un même échantillon, la configuration de la diffraction des rayons X peut être complexe. Dans ce cas, un affinement de Rietveld ou du profil par la méthode d'ajustement peuvent être utilisés pour analyser de façon plus approfondie les données DRX.

II. 4.4 Les mesures thermoélectriques

II.4.4.1 La conductivité thermique

Plusieurs méthodes existent pour tester la performance thermique du matériau, et sont généralement distinguées selon l'état stationnaire ou transitoire de l'échantillon testé [204] :

- La méthode stationnaire mesure la conductivité thermique directement selon l'équation de Fourier. Avec cette méthode, la gamme de la température et la conductivité thermique sont limitées. Elle est principalement appliquée pour les matériaux à faible conductivité thermique et basse température (≤ 300 K) [205].

- Pour la méthode transitoire, celle-ci peut être appliquée plus largement, notamment pour des échantillons à haute conductivité thermique et haute température. Parmi les développements réalisés, le plus représentatif est la méthode flash- LFA (technique de Laser Flash, initialement développée par Parker [206]). C'est une méthode dynamique qui permet de déterminer la diffusivité thermique d'échantillons solides, pulvérulents ou liquides. La conductivité thermique du matériau est calculée par la relation :

$$\kappa(T) = \alpha(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho_V(T) \quad (\text{E. 23})$$

où $\alpha(T)$ est la diffusivité thermique, $C_p(T)$ est la chaleur spécifique massique à pression constante et $\rho_V(T)$ est la masse volumique.

$\alpha(T)$ est mesurée par un laser flash de type LFA 427 commercialisé par la société Netzsch (Figure II. 15). Le schéma du dispositif de mesure est présenté sur la Figure II. 16. Le pulse thermique est délivré par un laser Nd : YAG (néodyme : grenat d'yttrium aluminium) de longueur d'onde $\lambda=1064$ nm et de puissance maximale 25 J/impulsion connecté au système par une fibre optique, dont la largeur d'impulsion est variable. L'élévation de la température de la face arrière du composé est relevée par un détecteur infrarouge (InSb à filtre en Ge) refroidi à l'azote liquide. Le porte-échantillon en alumine soutenant le matériau par trois ergots est introduit dans un support tubulaire également en alumine. Le diamètre du faisceau laser utilisé est supérieur au diamètre interne du porte-échantillon. Pour ne pas endommager le détecteur ou perturber le signal, la partie du faisceau laser non absorbée par le composé et non masquée par le porte-échantillon est bloquée par un capot en SiC ou graphite recouvrant l'assemblage en alumine. Un premier thermocouple, placé au niveau des éléments chauffants, permet de réguler la température du four. Un second, fixé au plus proche de l'échantillon, assure une mesure précise de la température du matériau. Une circulation d'eau (1 L/min) tempérée imposée à la base du four permet de prévenir tout risque de surchauffe. Une interface de contrôle dans laquelle sont entrés les paramètres du laser et de l'échantillon, permet de gérer la mesure selon deux modes, manuel ou automatique.

Les mesures réalisées pour cette thèse ont été conduites sous une atmosphère protectrice d'argon après trois cycles de pompage-remplissage successifs limitant ainsi la teneur en oxygène.



Figure II. 15 Dispositif de mesure de la diffusivité thermique (méthode LFA 427 - Netzsch)

Le principe de la méthode flash consiste à exciter thermiquement à l'aide d'un laser la face avant d'un échantillon solide cylindrique (en général) d'épaisseur e et de rayon r_e . Celui-ci doit être opaque à la longueur d'onde du laser, homogène, isotrope et de propriétés thermophysiques constantes. Placé initialement en conditions isothermes, l'excitation s'effectue au moyen d'une impulsion de chaleur de densité d'énergie uniforme. La partie irradiée forme un disque de rayon $r < r_e$. Suite à son échauffement, l'échantillon est soumis à des pertes thermiques sur ses trois faces. Ces dernières sont caractérisées par trois coefficients d'échange (h_1 sur la face avant, h_2 sur la face arrière et h_3 sur la face latérale), chacun étant supposé constant dans le temps et uniforme sur la face où il s'applique.

La détermination de la diffusivité est obtenue à partir de l'évolution temporelle de la température de la face arrière du matériau, thermogramme représenté en Figure II. 16. Plusieurs modèles thermiques ont été proposés pour décrire le thermogramme issu de l'expérience flash [205].

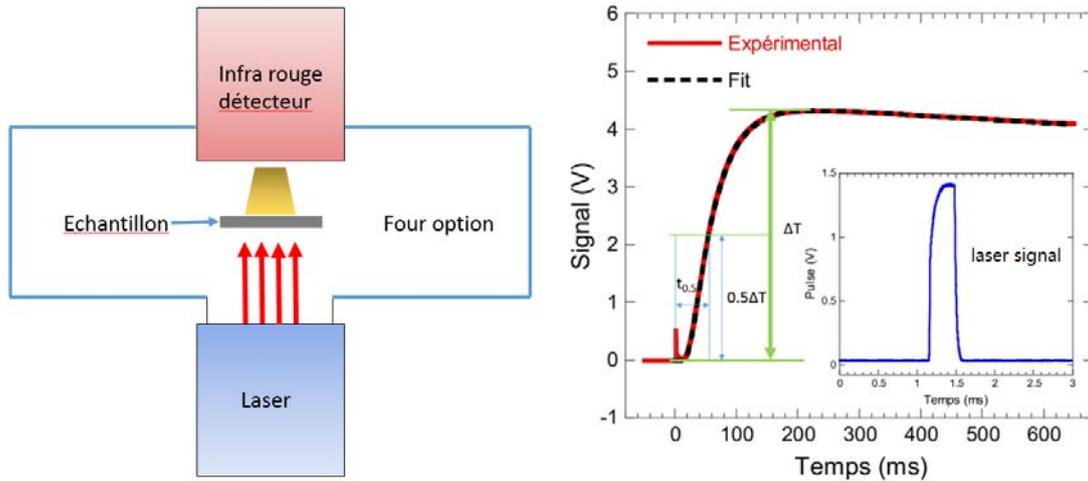


Figure II. 16 Schéma de principe et thermogramme type obtenu lors d'une mesure de diffusivité thermique.

Dans le cas idéal où il n'y a aucune perte thermique (cas adiabatique) et où l'impulsion laser est instantanée (distribution temporelle de Dirac), Parker [206] a montré que la diffusivité thermique s'exprime par :

$$\alpha \approx 0.139 \cdot \frac{L^2}{t_{0.5}} \quad (\text{E. 24})$$

où $t_{0.5}$ représente le temps de demi-montée en température du thermogramme (temps nécessaire pour atteindre la moitié de la température maximale) et L correspond à l'épaisseur de l'échantillon.

Pour appliquer le processus de mesure réelle dans nos conditions, la déviation par rapport à des conditions idéales telles que la perte de chaleur aux frontières, les pertes de chauffage par rayonnement sur la surface de l'échantillon et en radial, le flux de chaleur radial causé par les conditions aux limites ou par une irradiation non uniforme, la transmission de l'énergie lumineuse ou l'absorption dans la profondeur d'un échantillon transparent / translucide et insuffisamment dense, doit être prise en compte. Ainsi, pour un temps $t_{0.5}$ très court, il est possible que le signal présente une erreur de mesure très importante et en conséquence il est nécessaire d'augmenter la largeur d'impulsion laser pour obtenir un valeur crédible de ce paramètre $t_{0.5}$. C'est pourquoi, un modèle mathématique approprié de correction des résultats a été employé dans cette étude. Plusieurs auteurs ont étudié la correction de la diffusivité thermique, comme par exemple : Covan [207], Cape et Lehman [208], Josell et al [209], Faure [210], Jamet et al [211], Clark et Taylor [212], Blumm et Opfermann [213] etc. Principalement, deux modèles sont retenus pour cette correction: le modèle de Cowan [207]

(quand la température dépasse 800°C) et le modèle de Cape-Lehman [208] (quand l'épaisseur de l'échantillon est plus épais, 2mm). Le logiciel Software de Netzsch LFA a été inclus pour la correction permettant d'obtenir une précision de mesure des coefficients de diffusion et thermique d'environ $\pm 3\%$.

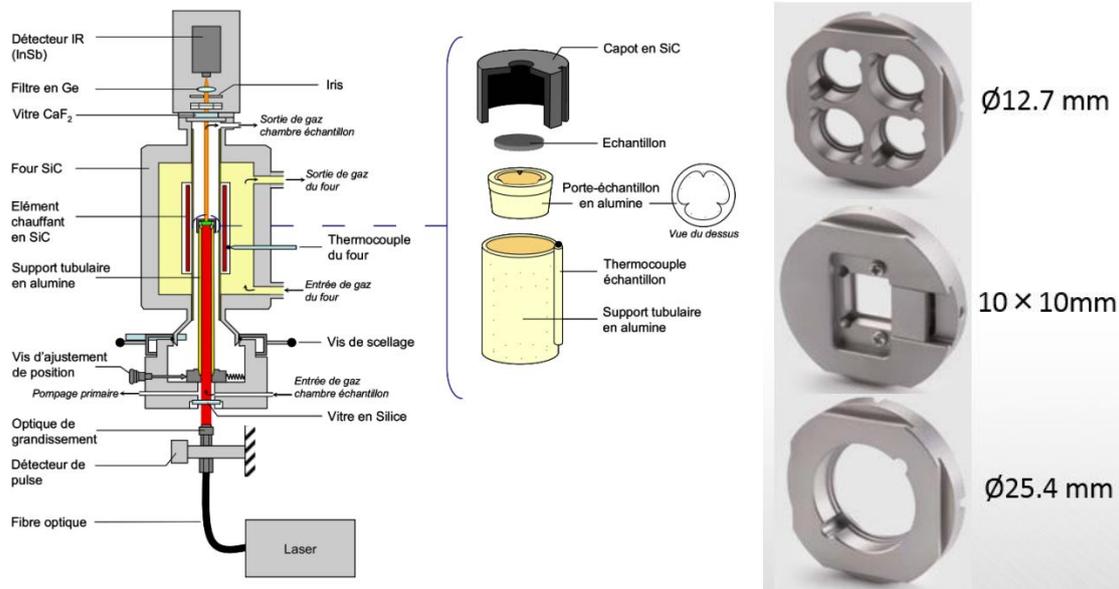


Figure II. 17 Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique (LFA 427 Netzsch)

La préparation des échantillons doit évidemment être menée de manière rigoureuse afin de minimiser les incertitudes de mesure dues à l'opérateur. Les pastilles de diamètre entre 6 et 12.7 mm, d'épaisseur comprise entre 0.1 et 6mm ont été découpées avec une scie à fil diamanté dans le lingot cylindrique. Les surfaces ont été polies avec une grande précision (variation de l'épaisseur $\leq 20 \mu\text{m}$) et les dimensions ont été vérifiées au pied à coulisse en 3 points minimum. Pour limiter les effets de réflexion dus à l'éclat métallique, les deux faces ont été recouvertes d'une couche de graphite fine et homogène d'épaisseur idéale entre 5 et 10 μm à l'aide d'un spray.

La société Netzsch a développé trois types d'instruments pour mesurer la conductivité thermique avec la méthode LFA (Tableau II. 2).

Tableau II. 2 Diffusion thermique - équipement de la Société Netzsch

<i>Type</i>	<i>Gamme de température</i>	<i>Efficacité</i>	<i>Taille d'échantillon</i>	<i>Diffusivité thermique gamme</i> <i>mm²/s</i>	<i>Conductivité thermique gamme</i> <i>W/m.K</i>
<i>LFA 467 hyper flash</i>	-100-500°C	16 pièces /fois	Epaisseur 0.1-6mm 4xØmax.25.4 mm; 16xØmax.12.7 mm.	0.01-1000	0.1-2000
<i>LFA 457 micro flash</i>	-125-1100°C	3 pièces /fois	Epaisseur 0.1-6mm Ø6, 8, 10, 12.7, 25.4mm □6×6mm · □8×8mm · □10×10mm	0.01-1000	0.1-2000
<i>LFA 427 Laser flash</i>	-120-1700°C (alumine) →2800°C (graphite)	1pièce /fois	Epaisseur 0.1-6mm, Ø6, 10, 12.7mm □10×10mm	0.01-1000	0.1-2000

$C_p(T)$ est mesurée par un calorimètre à balayage différentiel (DSC). Cette mesure a été réalisée sur un système commercial de chez Netzsch (DSC 404 F3 *Pegasus*). Les systèmes fonctionnent selon le principe du flux de chaleur. Une analyse requiert un minimum de trois expériences toutes réalisées dans les mêmes conditions (même programme de température, même débit de gaz, mêmes creusets). Tout d'abord, on procède à l'enregistrement du niveau de blanc (creusets vides) pour corriger la ligne de base des signaux DSC. Puis des mesures sont effectuées sur l'échantillon en respectant le produit ($m \cdot C_p$) le plus proche possible entre les deux analyses et ainsi obtenir des signaux DSC en $\mu\text{V/g}$ similaires. La méthode ASTM E 1269 a été retenue pour extraire les valeurs de C_p . Elle nécessite la présence d'une isotherme en début et en fin de mesure et assure une meilleure précision grâce à un terme de correction sur l'éventuelle dérive de la ligne de base. Cette dérive peut en effet intervenir dès lors que le système de mesure devient asymétrique. La Figure II. 18 présente le dispositif de mesure de la chaleur spécifique.

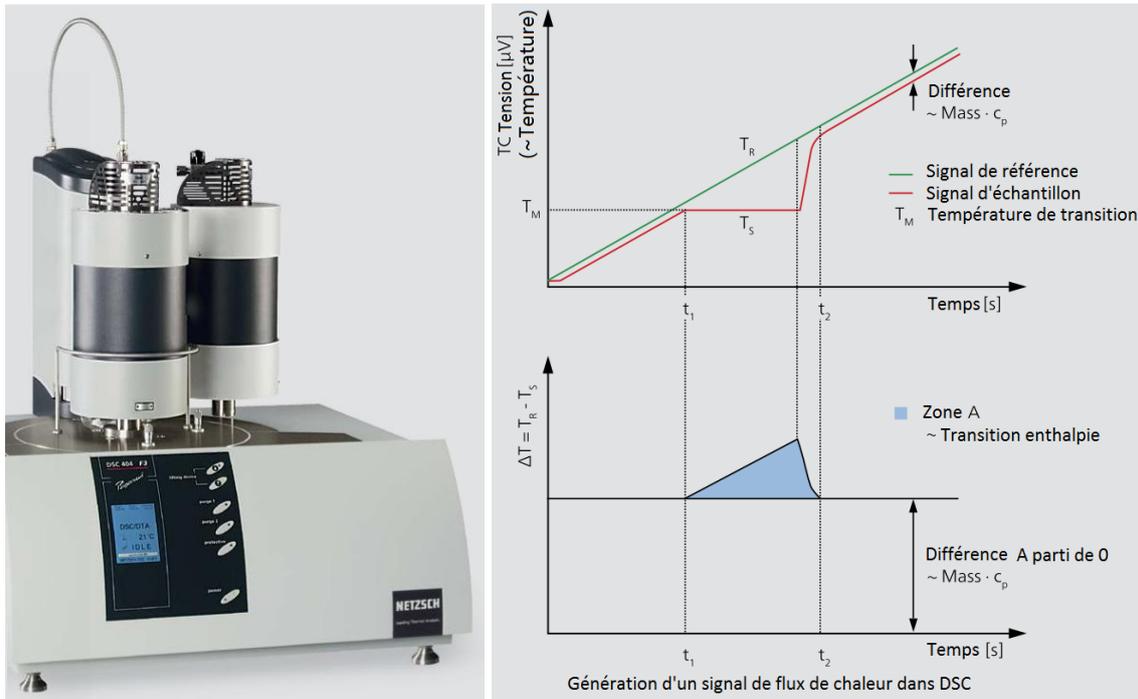


Figure II. 18 Dispositif de mesure de la chaleur spécifique (DSC 404 F3 Pegasus Netzsch)

Pour ce travail de thèse, des mesures ont été effectuées entre 300-1100 K sur le composé β -FeSi₂.

Selon la loi de Dulong-Petit, pour des températures supérieures à la température de Debye, la capacité thermique massique tend vers une valeur constante indépendante de la nature des atomes telle que :

$$C_p(J/g \cdot K) \approx \frac{3n N_a k_B}{M} \quad (\text{E. 25})$$

où n représente le nombre d'atomes par maille, N_a est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), k_B la constante de Boltzmann (J/K) et M , la masse molaire de l'échantillon (g/mol).

En considérant la formule β -FeSi₂, on peut voir sur la Figure II. 19, selon les premiers calculs de cette propriété [214] que C_p tend vers une valeur constante de 74.8 J/mol.K lorsque la température dépasse 800K, température supérieure à la température de Debye quel que soit le modèle considéré (entre 630 et 750 K, [20]).

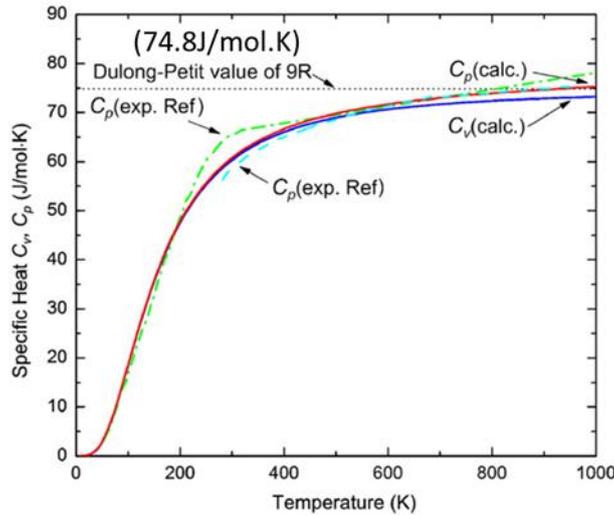


Figure II. 19 Evolution en température de la capacité calorifique à pression constante C_p du composé β -FeSi₂

La température de Debye est proportionnelle à la vitesse moyenne du son et peut être calculée par l'équation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{E. 26})$$

où n est le nombre d'atomes par maille, N_a le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), k_B la constante de Boltzmann (J/K), M la masse molaire (g/mol), h la constante de Planck ($\text{m}^2 \cdot \text{kg/s}$), ρ la densité du matériau (kg/m^3).

Selon le modèle de calcul basé sur la fonction densité, la Figure II. 20 donne l'évolution de la température de Debye en fonction de la température pour le composé β -FeSi₂.

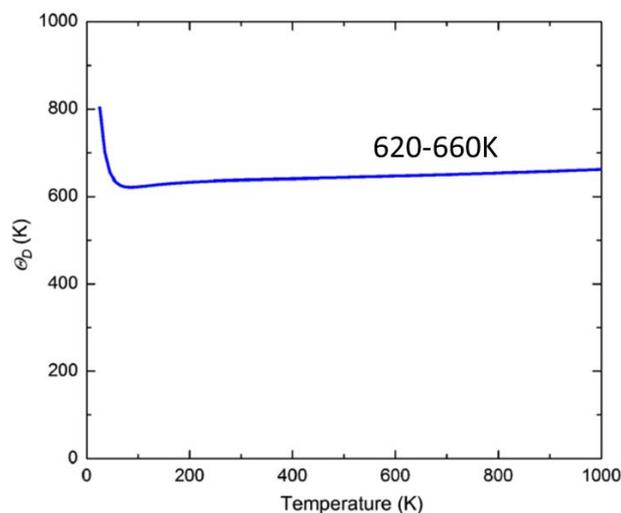


Figure II. 20 Température de Debye pour le composé β -FeSi₂

Par conséquent, la gamme de températures mesurées s'étalant de 300 à 1100 K, il sera convenient de prendre en compte les deux intervalles de température :

- Au dessus de la température de Debye et C_p est considérée comme une constante égale à $74.8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.
- En dessous de la température de Debye et C_p nécessite une mesure.

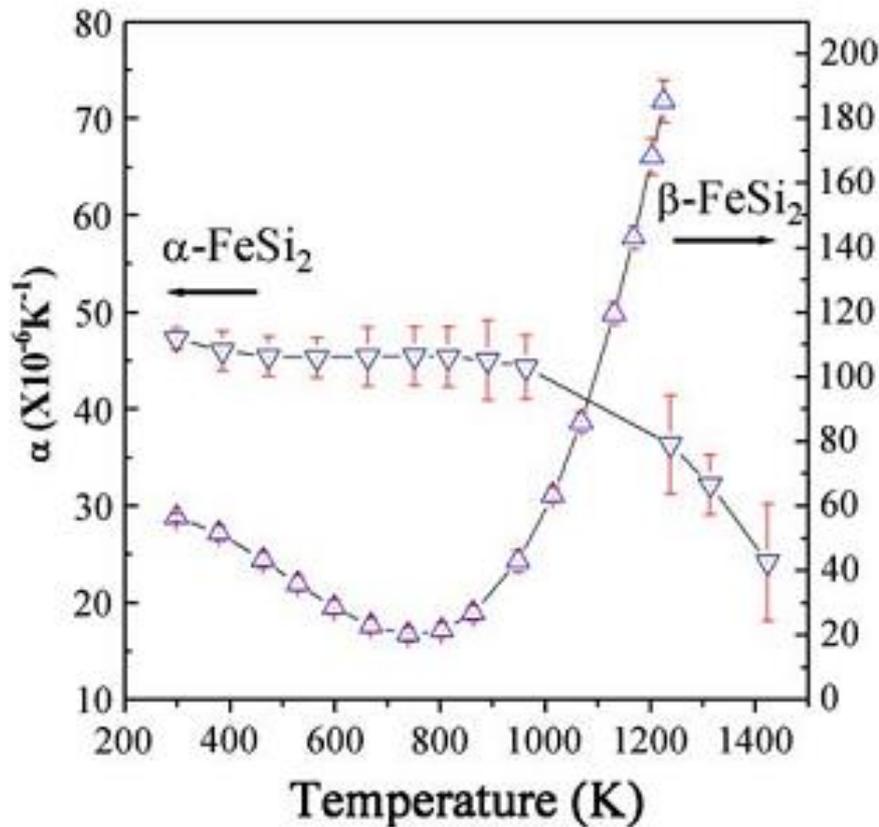


Figure II. 21 Coefficient de dilatation thermique des matériaux de type FeSi₂ en fonction de la température

Pour son évaluation, la masse volumique $\rho_V(T)$ doit être estimée elle aussi. Elle est calculée suivant la relation: $\rho_V(T) = \frac{m}{V(T)}$, où m est la masse sèche du solide et $V(T)$ son volume. Elle est basée sur le principe d'Archimède. Le volume a été estimé à partir des dimensions géométriques de la pièce densifiée à température ambiante. En fait, le volume se modifie avec la température. Ce paramètre peut être corrigé en prenant en compte le coefficient de dilatation thermique ainsi que l'épaisseur de l'échantillon.

D'après l'équation E. 23, on peut alors calculer la conductivité thermique du matériau.

II.4.4.2 La conductivité électrique et le coefficient de SEEBECK

La conductivité électrique et le coefficient de SEEBECK renseignent du pouvoir thermoélectrique de l'échantillon par la formule $p = S^2\sigma$ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$]. Ainsi, les échantillons ont été caractérisés grâce au dispositif ZEM-3 (Figure II. 22) dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de l'Institut Jean Lamour à Nancy, CP2S, travaillant sur les matériaux à propriétés thermoélectriques.

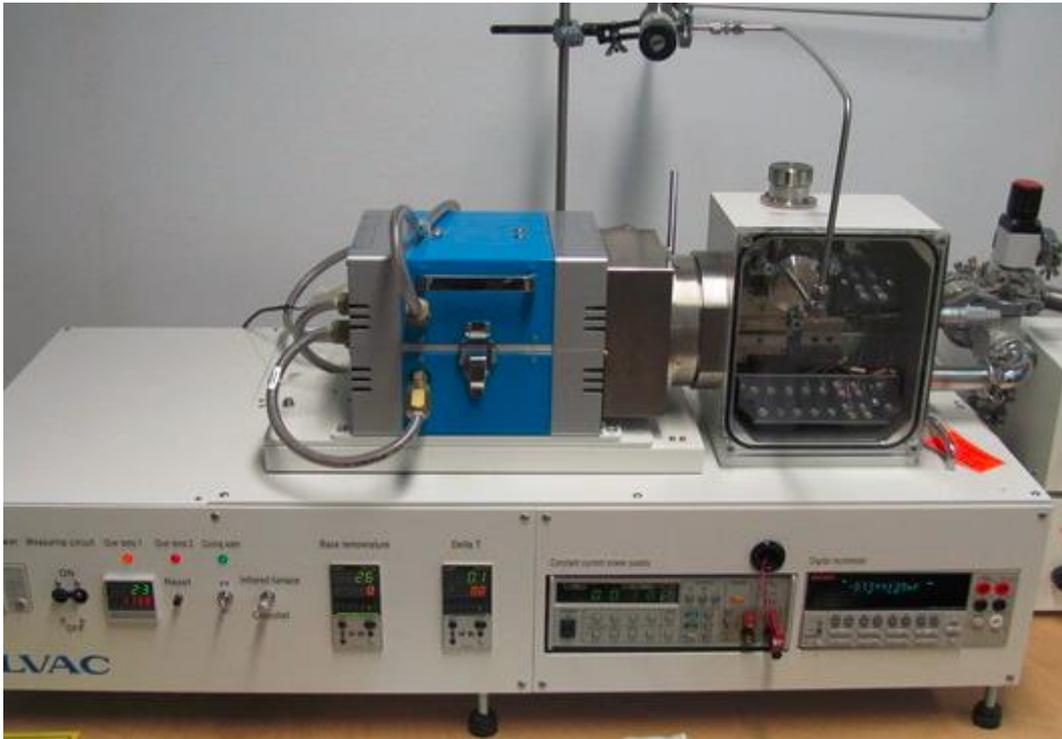


Figure II. 22 Dispositif de mesure de la conductivité électrique et du coefficient de SEEBECK (ZEM-3 ULVAC-RIKO)

Cet équipement, développé par ULVAC-RIKO, permet de mesurer simultanément les trois propriétés que sont la conductivité électrique, le coefficient de SEEBECK, pouvoir thermoélectrique sous atmosphère contrôlée avec une variation de la température de l'ambiante à 1100 K. Le dispositif est configuré pour accueillir deux géométries d'échantillons différentes, soit parallélépipédique (4 à 16 mm² de section), soit cylindrique (de diamètre compris entre 2 et 4mm). Leur longueur peut également varier de 5 à 22 mm. Dans la pratique, le matériau à caractériser est enserré par un système d'étau composé, à chaque extrémité, d'un bloc d'alumine et d'une électrode en nickel (Figure II. 23). Les deux sections de l'échantillon doivent donc être planes et polies pour assurer un bon contact thermique. Le dispositif contient un four halogène dont la température est réglée par des contrôleurs. Ces derniers servent également à la mesure de la variation de température ΔT .

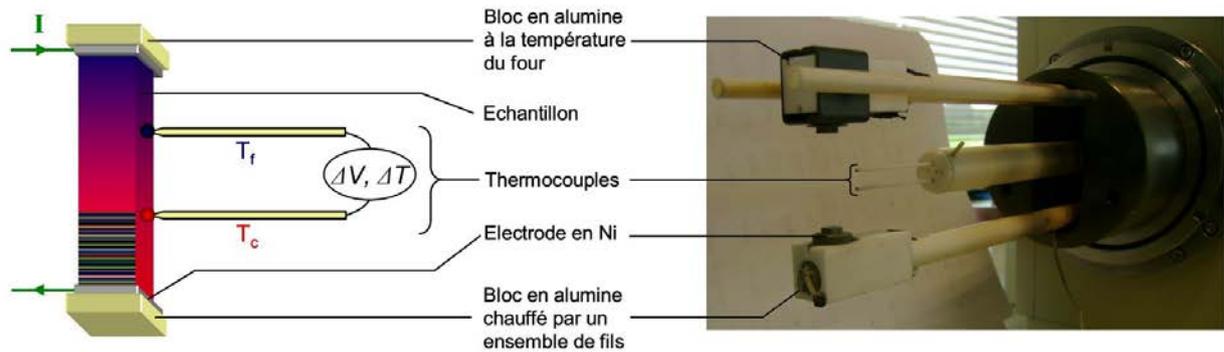


Figure II. 23 Schéma d'un échantillon enserré dans l'étai en alumine dans le dispositif ZEM 3

Pour notre étude, une pression réduite d'hélium a été appliquée pour favoriser les échanges thermiques et éviter l'oxydation de l'échantillon pendant le test. Les mesures sont contrôlées par un programme informatique dans lequel sont définis les paliers de température ainsi que le nombre de gradients appliqués. Typiquement, trois gradients de température sont imposés entre les électrodes de nickel (20, 30 et 40 K). Ceux-ci sont générés de la façon suivante : le bloc d'alumine inférieur est chauffé par un ensemble de fils de Pt/Rh contenus en son centre et leur température est contrôlée par un thermocouple situé au cœur même des fils. Le bloc supérieur joue le rôle de puits thermique. Les différences de température relevées par les thermocouples sont comprises entre 6 et 12 K, ces valeurs dépendent de la nature des contacts échantillon-électrodes.

Le coefficient Seebeck est évalué en régime stationnaire à partir de l'écart en température ΔT et en tension ΔV grâce aux thermocouples en contact avec le barreau et une méthode 4 contacts est utilisée pour déterminer la résistivité électrique. Cependant, outre la rapidité d'acquisition et la facilité de mise en œuvre, quelques limites et difficultés peuvent être rencontrées avec un échantillon possédant une résistivité supérieure $0.01 \Omega \cdot m$ ou un pouvoir thermoélectrique inférieur à $\pm 20 \mu V/K$.

Finalement, les propriétés thermoélectriques des matériaux peuvent être évaluées à partir du facteur de mérite selon la formule $Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa}$.

Conclusion

Ce chapitre recense l'ensemble des données matériaux et moyens utilisés lors de l'étude du matériau thermoélectrique β -FeSi₂. Il aborde initialement la sélection des matériaux de référence sous forme de poudre, puis précise le choix des trois types de procédés employés pour l'élaboration de ce matériau. Il présente ensuite le procédé de projection pour l'élaboration du revêtement et enfin donne les moyens de caractérisation du composé obtenu en termes de microstructure et de propriétés thermoélectriques.

Le chapitre III présentera dans un premier temps les éléments expérimentaux utilisés pour élaborer les revêtements d'alliage thermoélectrique FeSi₂ par la technique LPPS à partir d'un mélange de poudres et démontrera sa non-faisabilité. Aussi et compte tenu des résultats insatisfaisants, il détaillera dans un deuxième temps les différentes méthodes de mise en forme de l'alliage FeSi₂, cet alliage étant à nouveau projeté par technique LPPS (chapitre IV).

Chapitre III : Elaboration de l'alliage β -FeSi₂ par différentes techniques

Ce chapitre présente

- *d'une part, les résultats préliminaires obtenus sur les revêtements élaborés par LPPS à partir de l'injection de poudres Fe et Si en mélange*
- *d'autre part, les résultats expérimentaux concernant le bloc d'alliage FeSi₂ obtenu par les trois procédés que sont la SLM, le frittage au four des poudres mélangées, et le SPS.*

La composition et la microstructure des échantillons ont été déterminées par diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et au moyen de la spectroscopie optique. Les propriétés thermoélectriques ont ensuite été mesurées par méthodes LFA 427, DSC 404 F3, et ZEM-3 ULVAC-RIKO.

III. 1 Introduction à l'élaboration des revêtements par procédé LPPS

Il s'avère qu'une couche épaisse de matériau thermoélectrique peut être avantageuse dans certaines applications industrielles, par exemple celle concernant le tuyau d'échappement automobile. Afin d'obtenir une épaisseur intéressante pour la type d'applications, parmi les techniques de projection thermique, la projection thermique sous basse pression se révèle attractive puisqu'elle permet d'éviter l'oxydation des revêtements et donc d'éviter du coup la détérioration des propriétés thermoélectriques du dépôt formé.

Les caractéristiques des poudres initiales mises en mélange ont été présentées au chapitre précédent (Figure II. 1). Le Tableau III. 1 donne le diamètre moyen de chaque poudre, leurs densités et leurs masses respectives ainsi que la nature des substrats considérés.

Tableau III. 1 Constitution du mélange de poudres et substrats utilisés

Poudre	Fe-40	Si-15	Co
Diamètre (μm)	$d_{50} = 40.35$	$d_{50} = 16.21$	$d_{50} = 11.25$
Densité (g.cm^{-3})	7,87	2,33	8,90
Masse (g)	488.3	501.2	10.5
Substrat	Inox (Acier inoxydable 316L)	Céramique (Al_2O_3)	Silicium

Pour élaborer un dépôt par projection plasma, les particules de poudre sont injectées dans le jet de plasma par un gaz porteur via un injecteur placé en général verticalement au dessus du jet. Compte tenu de ce système d'injection et des différences importantes en terme de densité entre les trois poudres, une perturbation peut se créer dans le système d'alimentation en poudre conduisant à une ségrégation des poudres et finalement à une composition variable du mélange avant sa pénétration dans le jet. Afin d'éviter ce problème et réussir à maintenir un mélange aux proportions appropriées pour la formation de l'alliage produit par la réaction entre les trois éléments dans le plasma, un liant de type PVA (Poly Alcool Vinylique) a été employé afin d'agglomérer et de sécher les poudres ensemble et permettre la projection de cet agglomérat. La Figure III. 1 Poudre mélangée et collée avec le liant PVA donne la photo du mélange obtenu.

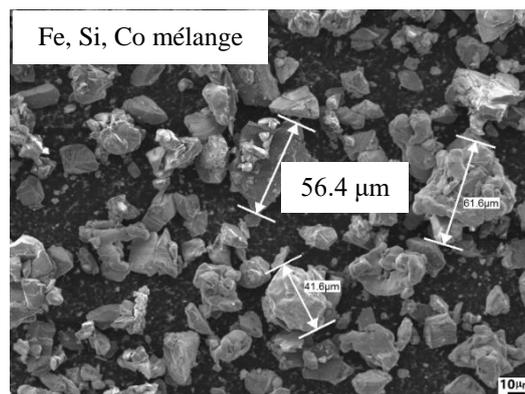


Figure III. 1 Poudre mélangée et collée avec le liant PVA

On constate sur cette photo que les agglomérats sont anguleux et présentent une taille moyenne de 40 μm . Ce mélange a finalement été projeté sous les conditions résumées dans le tableau ci dessous, Tableau III. 2.

Tableau III. 2 Paramètres utilisés pour l'élaboration des dépôts d'alliage FeSi₂

Paramètre	A	B	C	D	E
Substrat	Si			Inox	Céramique
Débit Ar (L/min)	55				
Débit H ₂ (L/min)	10				
Poudre	Fe, Si, Co mélangé				
Pression (mbar)	150				
Distance de projection (mm)	350		400		
Courant (A)	606		604		
Puissance (kW)	41.8		42.3		
Tension électrique (V)	69		70		
Débit Gaz porteur Ar (L/min)	2		2.5		
Epaisseur des dépôts (μm)	410	210	160	160	160

La Figure III. 2 montre la microstructure typique des revêtements obtenus par projection plasma sous faible pression. On constate que quel que soit le type de substrat (ici un substrat inox), le revêtement est relativement dense avec seulement quelques porosités mais qu'il présente par contre une adhérence au substrat très mauvaise et une homogénéité très mauvaise elle aussi comme attestée par les différentes couleurs des lamelles au sein du dépôt.

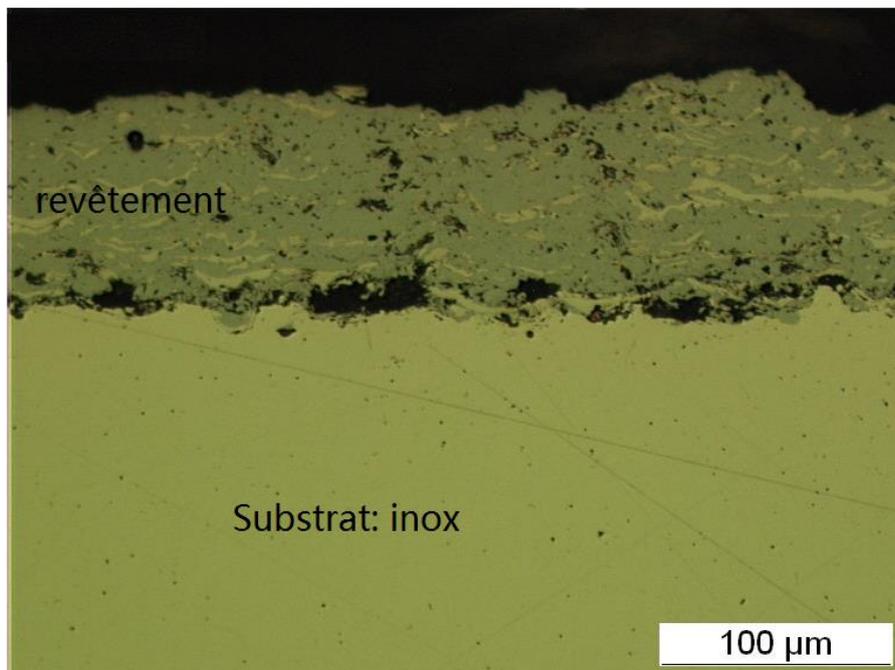


Figure III. 2 Photo par microscopie optique du revêtement sur substrat inox

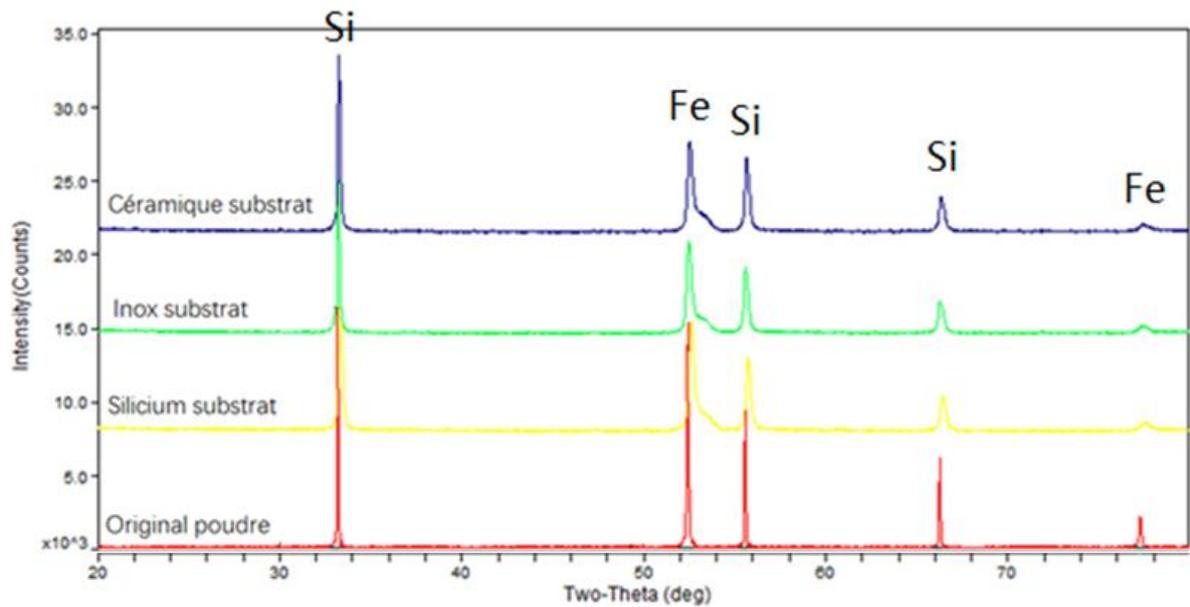


Figure III. 3 Analyses DRX du mélange initial de poudres et des revêtements

La Figure III. 3 donne les analyses DRX du mélange initial et des revêtements obtenus sur les trois natures de substrat (céramique, acier inoxydable 316L et silicium).

Les résultats montrent que le revêtement obtenu conserve les mêmes phases que celles présentes dans la poudre initialement et cela quel que soit le type de substrat utilisé.

Ces échantillons ont finalement subi un post traitement à savoir un recuit à 800°C pendant 16 H. La Figure III. 5 présente les résultats des analyses DRX de ces échantillons, pour les substrats en céramique, Si et acier inoxydable 316 L.

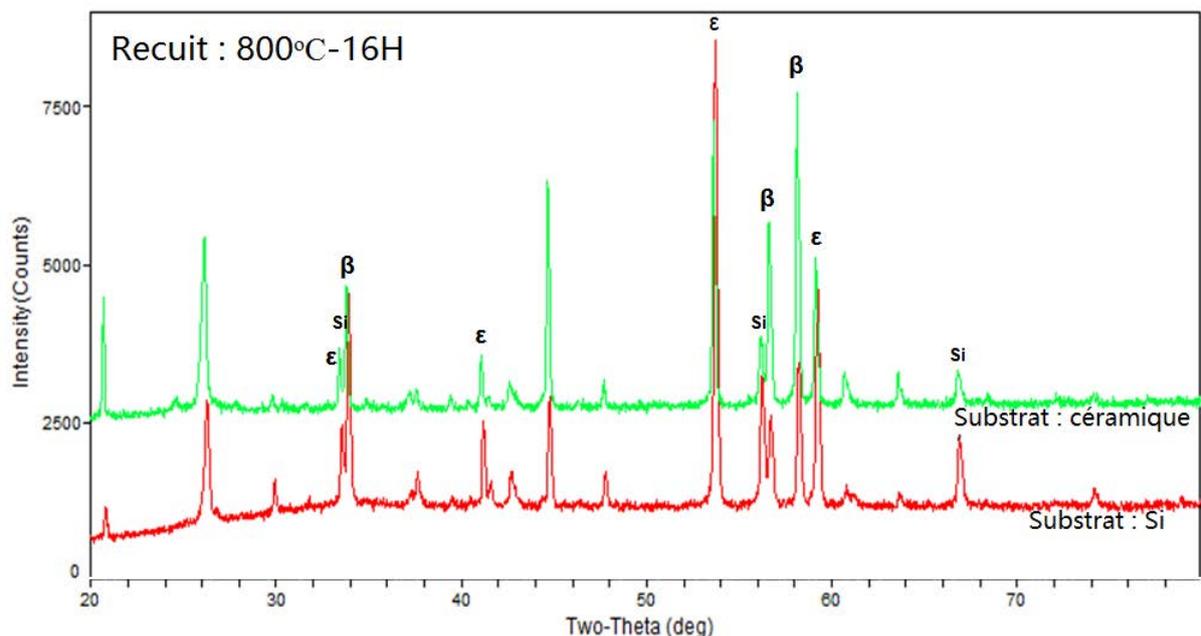


Figure III. 4 (a) Analyses DRX du revêtement obtenu par LPPS après recuit à 800°C pendant 16H sur substrat céramique et Si

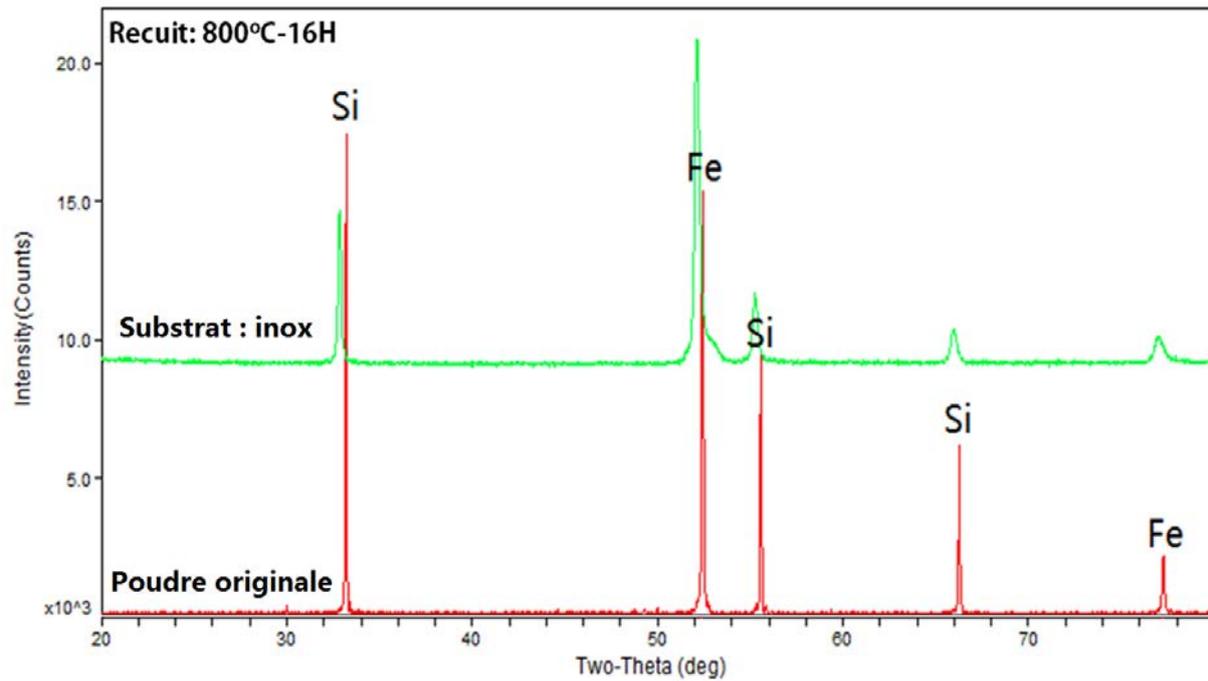


Figure III. 5 (b) Analyses DRX du revêtement obtenu par LPPS après recuit à 800°C pendant 16H sur inox

On remarque sur ces analyses que le post traitement permet de former majoritairement la phase métallique ϵ , avec la présence très minoritaire de la phase β pour des revêtements fabriqués sur des substrats en céramiques et Si. Concernant le revêtement obtenu sur le substrat en inox, aucun effet du post traitement n'est visible si ce n'est un décalage des pics vers la gauche indiquant que la constante de réseau augmente et par le fait que l'espacement entre les plans cristallins est plus important [215].

Il est à noter enfin qu'au cours de la projection, le substrat en silicium n'a pas tenu aux sollicitations thermiques du plasma, qu'il a été fondu parfois et cassé d'autres fois. Aussi, pour la poursuite des essais de projection par LPPS, seuls les substrats en acier inoxydable 316 L et en céramique seront retenus.

Nous avons cherché à élaborer directement par technique LPPS des revêtements d'alliage FeSi₂ à partir d'un mélange de poudres Fe et Si. Les premières difficultés liées à l'injection radiale d'un tel mélange (densités des constituants très différentes) ont été surmontées par l'ajout d'un liant permettant de coller les poudres entre elles et aboutir à un agglomérat à la composition appropriée pour la formation de l'alliage. Des revêtements ont ainsi pu être élaborés mais leurs analyses DRX montrent que la phase β attendue n'est pas présente dans le dépôt. Un post traitement de ces échantillons a finalement été effectué mais n'a pas permis d'augmenter le taux de phase β dans le dépôt.

Cette technique s'est donc révélée infructueuse puisqu'il ne nous a pas été possible de synthétiser le matériau FeSi₂ sous forme β directement par projection plasma sous faible pression. C'est pourquoi dans les paragraphes suivants, nous avons travaillé sur différentes méthodes de fabrication de mise en forme de l'alliage FeSi₂, celui ci pourra être utilisé ultérieurement pour l'élaboration des revêtements.

III. 2 Procédé SLM

III. 2.1 Expérience réalisée

Les échantillons de l'alliage FeSi₂ ont été fabriqués par une machine de fabrication rapide (MCP REALIZER SLM 250, Allemagne).

Trois types des poudres (Fe, Si, Co) ont été mélangés dans un mélangeur à culbutage pendant au moins 2 h pour cette étude. La poudre est séchée dans une étuve à 80 °C pendant 2 heures avant de commencer le procédé de fabrication par SLM. Cela permet d'évaporer l'humidité adsorbée à la surface des particules et d'augmenter la fluidité de la poudre [216]. Avec ce procédé de fabrication enfin, la fluidité des poudres est un paramètre des plus critiques et celle-ci doit être excellente [191]. En conséquent et de manière à augmenter la fluidité de la poudre de Si, une morphologie sphérique de cette poudre a été choisie comme montré dans le figure II.2. Les proportions massiques de chaque poudre dans le mélange sont de 488.3 g pour Fe, 501.2 g pour Si, et 10.5g pour Co (élément dopant en accord avec la Figure I.17). En correspondance, Tableau III. 3 indique les températures de fusion et d'ébullition des matériaux Fe, Si et Co.

Tableau III. 3 Quelques propriétés physiques de la poudre utilisée pour la mise en forme de l'alliage β -FeSi₂

Poudre	Point de fusion (K)	Point d'ébullition (K)	Densité (g.cm ⁻³)	Poids (g)
Fe-40	1811	3134	7.874	488.3
Si-20	1687	3538	2.329	501.2
Co	1768	3200	8.900	10.5
β-FeSi₂	1533	/	4.930	

III. 2.2 Fusion d'un mélange de poudres composé de Fe, Si et Co en additif

L'ensemble des paramètres de la machine de fusion laser est présenté dans le Tableau III. 4.

La chambre de travail présente un environnement fermé rempli d'argon et de pression 10 mbar.

L'atmosphère protectrice permet la prévention de l'oxydation pendant le processus de fabrication par le maintien de la teneur en oxygène inférieure à 0,2% [217].

La densité de surfacique est calculée par l'équation (E. 27) où la relation entre la puissance laser (P), la vitesse moyenne de balayage (ϑ) et diamètre du spot (d) interviennent [218] :

$$E_d = \frac{P}{\vartheta d} \left[\frac{J}{m^2} \right] \quad (\text{E. 27})$$

La densité de surfacique est quant à elle calculée comme :

$$\frac{\text{Puissance laser}}{\text{Point distance} \times \text{Ecart de numérisation}} \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (\text{E. 28})$$

Dans les processus d'interaction entre laser et matériaux, l'énergie laser peut être séparée en trois composantes:

$$E = E_r + E_a + E_t \quad (\text{E. 29})$$

où E est l'énergie du faisceau laser, E_r représente l'énergie de la lumière laser réfléchiée par la surface du matériau, E_a est l'énergie absorbée, et E_t est l'énergie de transmission.

Chaque matériau ayant des coefficients d'absorption, de réflexion et de transmission différents, la densité d'énergie et la densité de puissance sont des critères d'évaluation importants pour le processus SLM.

Tableau III. 4 Principaux paramètres expérimentaux

Paramètres	
Laser	Fibre ytterbium continu (IPG)
Puissance (W)	20-100 maximum
Longueur d'onde (nm)	1064
Diamètre du spot laser (μm)	34
Point distance (μm)	40
Écart de numérisation (μm)	40
Temps d'exposition (μs)	100-1000
Épaisseur de la couche de poudre (μm)	50
Vitesse (m/s)	Point distance/ Temps d'exposition
Environnement	Argon
Température du support ($^{\circ}\text{C}$)	Température ambiante
Support	Plaque métallique (décapage et sablage)

III. 2.3 Résultats expérimentaux

Le Tableau III. 5 résume l'ensemble des expériences réalisées pour un temps d'exposition et une puissance du laser modifiées dans les intervalles respectifs de 100 à 1000 μs et de 20 à 100 W. Dans ce tableau, les croix indiquent que la densité d'énergie était trop faible pour parvenir à une fusion des poudres et donc à leur frittage alors que les ronds noirs représentent les expériences pour lesquelles la fusion des poudres a été obtenue ainsi qu'une fabrication d'échantillons en bloc. Malgré tout et quels que soient les paramètres testés, un craquage sévère en surface des échantillons a été observé comme montré sur la Figure III. 6.

Tableau III. 5 Expériences réalisées en fonction d'un temps d'exposition et d'une puissance du laser

P(W)\T(μ s)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
20	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
30	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
40	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
50	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
60	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
70	×	×	×	×	×	×	×	●	●	●
80	×	×	×	×	●	●	●	●	●	●
90	×	×	×	●	●	●	●	●	●	●
100	×	×	●	●	●	●	●	●	●	●

×:Non fusion ● : Fusion

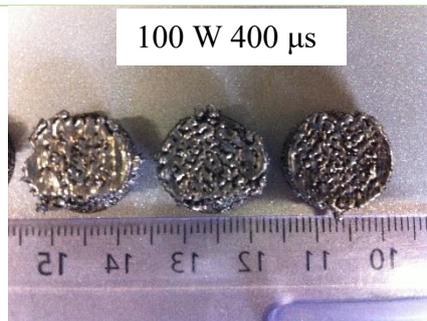


Figure III. 6 Echantillon craquelé

En considérant ces premières données, le Tableau III. 6 ci-dessous présente un raffinement des paramètres du procédé. Les cercles en blanc indiquent que la densité d'énergie était inappropriée (énergie du laser trop élevée) conduisant à l'obtention d'un bloc complet avec surchauffe des particules et déformation très importante de la pièce et présence de nombreuses fissures. Grâce à ce tableau et en comparant les résultats, nous pouvons trouver l'influence du point de fusion du matériau sur les paramètres de fabrication.

Tableau III. 6 Paramètres testés pour le frittage du mélange de poudres

P(W)\T(μ s)	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
70	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
80	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○
90	×	○	○	●	●	○	○	○	○	○	○
100	○	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○
×:Non frittage ● :Frittage ○ :Déformation											

Le taux d'absorption du métal soumis à une impulsion laser de courte longueur d'onde est relativement fort [100]. Ainsi, avec le mélange de poudres composé de Si, Fe et Co, les poudres métalliques peuvent être utilisées en tant que liant, et les poudres céramiques seront ensuite liées à l'ensemble par la fusion du métal. Cependant, le point de fusion de Si étant inférieur à celui de Fe, on peut supposer que Si sera fondu le premier et dans cette situation, à cause de la très faible adhérence du Si, celui-ci ne parviendra pas à agréger l'élément fer fondu ou partiellement fondu.

La Figure III. 7 présente les photos de l'état de frittage du mélange de poudres. Les images (a) et (b) représentent les différentes surfaces de l'échantillon et l'image (c) montre le support métallique. Sur les images correspondant aux surfaces de l'échantillon, cette surface apparaît difforme. La ténacité de l'échantillon est trop faible pour tolérer la déformation. En conséquence, elle affecte directement la précision de fabrication. De plus, on peut observer la présence de pores de diamètres importants en partie basse de l'échantillon.

La Figure III. 7 (c) montre que la surface du support n'a pas été endommagée par le laser pendant le processus de frittage.

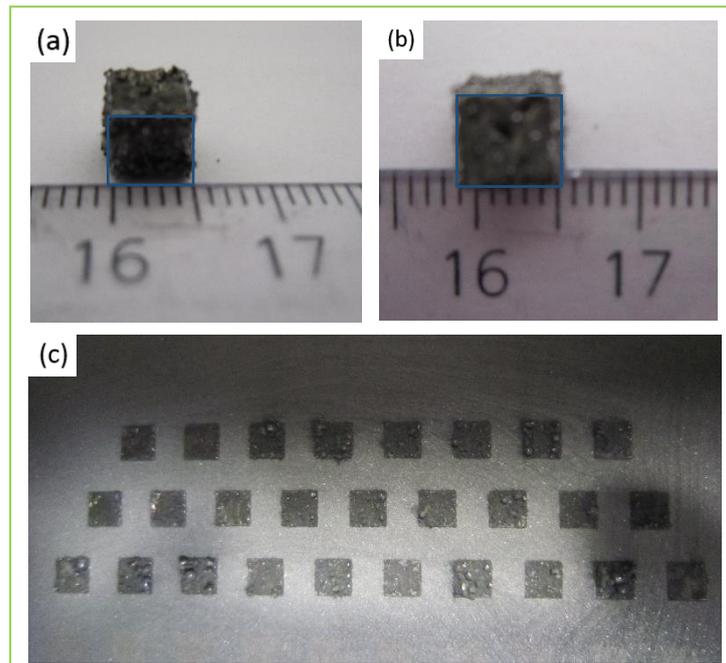


Figure III. 7 Etat de frittage du mélange de poudres Fe, Si, Co (a) surface verticale de l'échantillon (b) surface horizontale de l'échantillon (c) support métallique

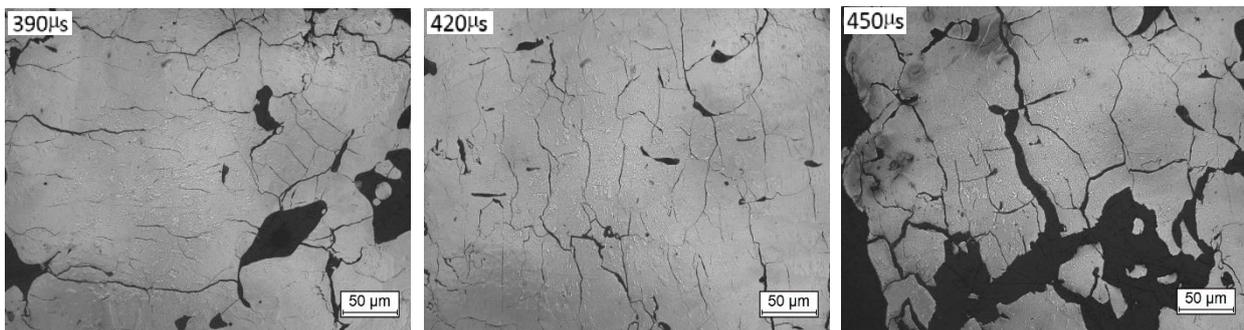


Figure III. 8 Microstructure des échantillons obtenus avec une puissance de 100 W

La Figure III. 8 montre la microstructure des échantillons observée au microscope optique après polissage. Les images montrent un grand nombre de trous irréguliers et de fissures correspondant à des pores entre les particules frittées. Cela peut provenir de la déformation de la surface fusionnée. En effet, pendant et après le balayage laser, la fusion et la solidification de la surface traitée n'ont pas lieu en même temps produisant une différence de déformation du volume entre les différentes zones et finalement l'apparition de vagues en surface de l'échantillon. Concernant les fissures, elles sont à corrélérer avec la trajectoire effectuée par le balayage laser. Ainsi, pour des particules qui ne seraient pas complètement fondues, des pores apparaissent entre les particules frittées. La réduction de la porosité peut être obtenue dans ce

cas en augmentant la densité d'énergie du laser [216]. Cependant, avec l'augmentation de l'énergie du laser, un nombre plus important de fissures apparaît.

En correspondance avec les résultats précédents, la Figure III. 9 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre mélangée (courbe noire), de l'échantillon cubique fabriqué par SLM à la puissance 100 W et de l'échantillon cubique recuit à 850 °C pendant 8h dans le four sous vide.

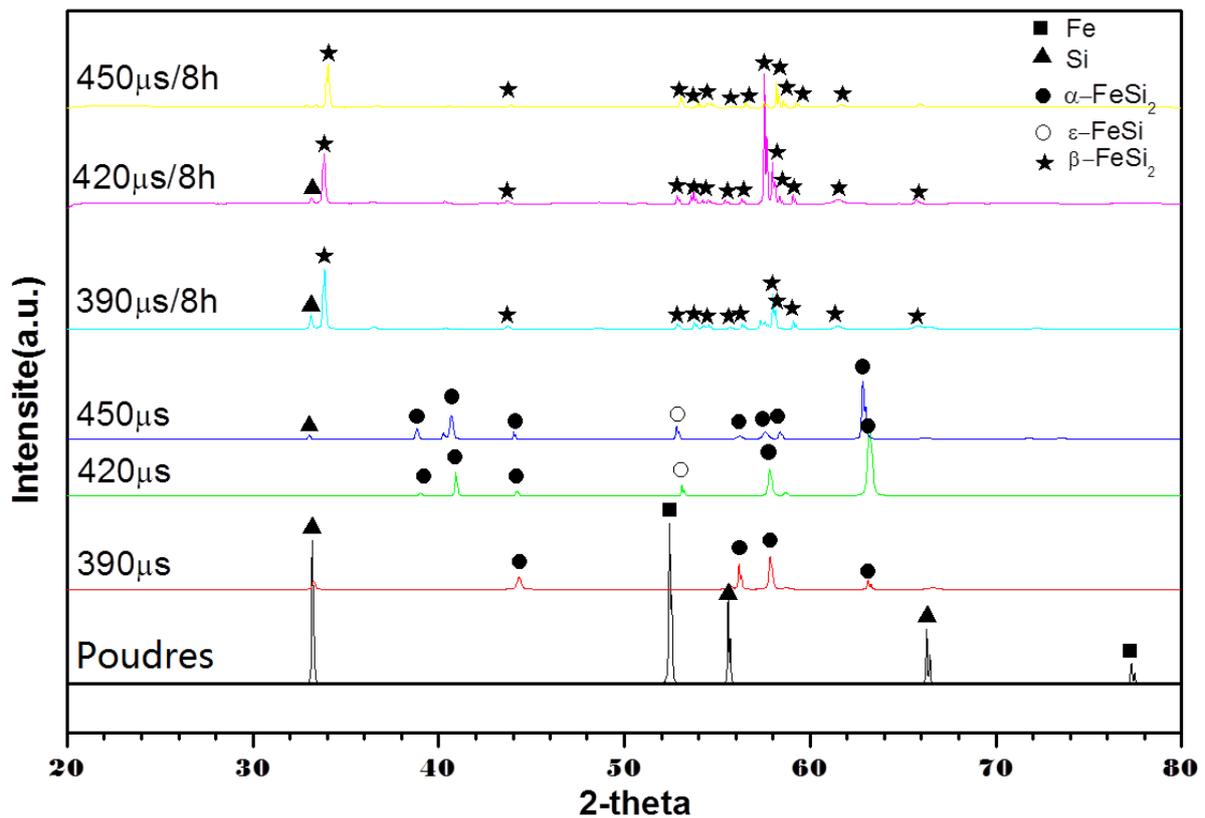


Figure III. 9 Comparaison des analyses DRX des échantillons réalisés par SLM sans et après recuit de 8h en 850°C

Les résultats montrent que la structure cristalline de la poudre mélangée contient des cristaux cubiques de Si et de Fe. En remarque et compte tenu de la teneur massique très faible en Co (1.05 % en masse), il est très difficile d'observer la phase de Co. Après la fusion et le processus de refroidissement rapide de l'échantillon, les pics de diffraction de la phase cubique FeSi sous forme ϵ et de la phase tétragonale FeSi₂ sous forme α deviennent plus évident à observer. La transformation a donc eu lieu lors de la fabrication. On constate que la phase hexagonale FeSi₂ sous forme β est favorisée par le post-traitement à 850 °C pendant 8h. La Figure III. 10 illustre les analyses MEB et EDS des sections de plusieurs échantillons fabriqués par SLM avec différents temps d'exposition (390 μ s, 420 μ s, 450 μ s).

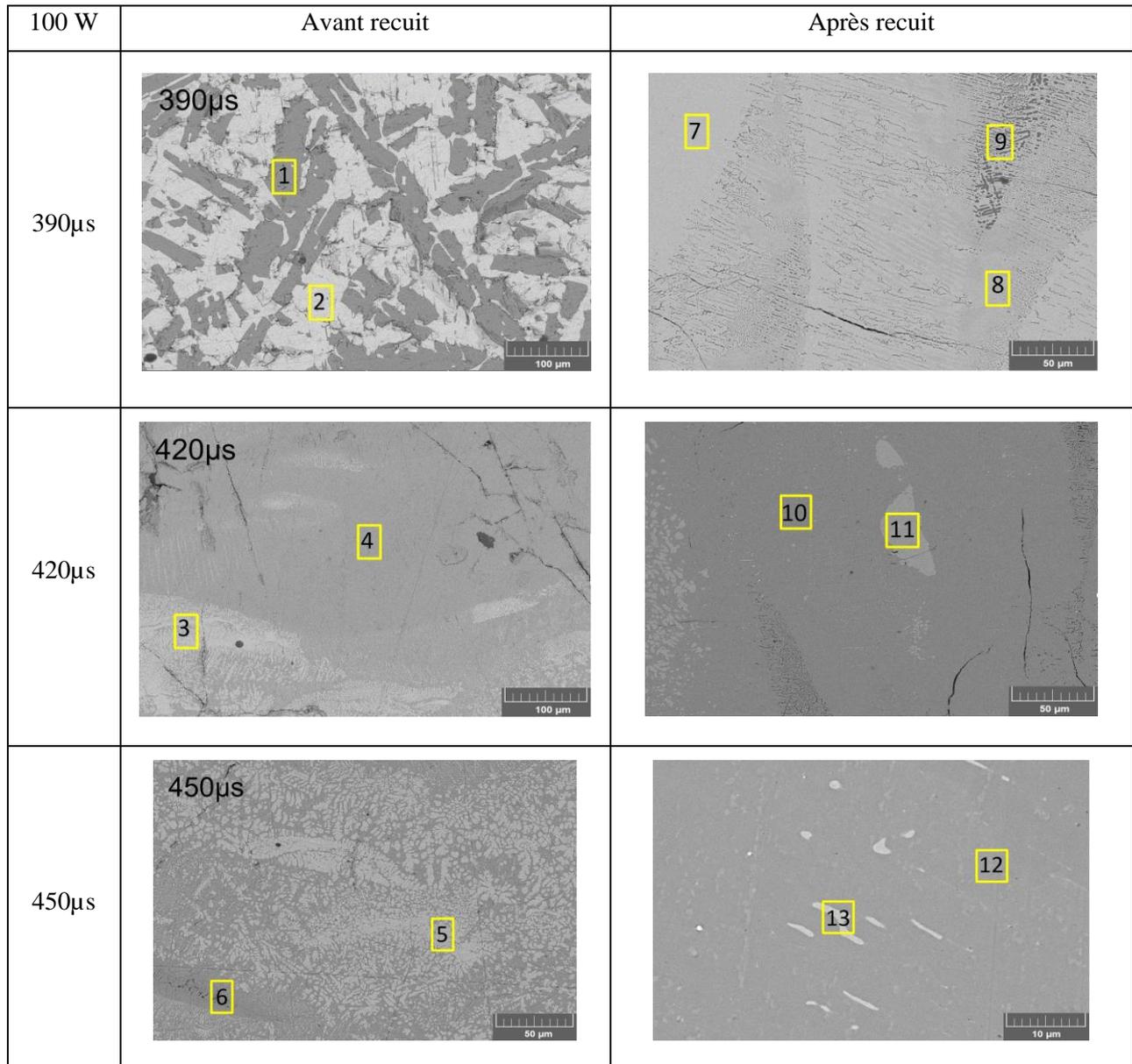


Figure III. 10 Analyses MEB des échantillons réalisés par SLM avec différents temps d'exposition laser et comparaison des échantillons sans et après recuit à 850 °C pendant 8h

Ces analyses pointent différentes zones de l'échantillon (numéros en correspondance des analyses) et sont comparées à celles obtenues sur les mêmes échantillons mais ayant subi un recuit à 850 °C pendant 8h. La taille des échantillons est d'environ 5×5×5 mm³ pour tous. Les résultats MEB révèlent la formation d'un nouveau composé (phases ϵ + α de l'alliage FeSi₂) par procédé SLM. Avec une durée d'exposition laser inférieure à la milliseconde, une fusion et refroidissement rapides des éléments Fe et Si ont lieu provoquant leur interdiffusion par phénomènes de convection à l'état liquide [219]. Ensuite apparaît le refroidissement et donc la solidification de la masse fondue.

On constate par ces résultats qu'une augmentation de la phase alliage est obtenue avec un temps d'exposition du laser augmenté de 390 à 450 μ s. Pour le temps d'exposition 390 μ s, l'élément Si a été trouvé avant recuit, mais avec l'augmentation à 420 μ s et 450 μ s, la phase Si n'a plus été décelée. Ainsi, sans élément Si, il sera plus facile d'obtenir la transformation en phase β après un recuit approprié.

On constate aussi sur les images MEB, que le temps d'exposition de 390 μ s n'est pas suffisamment long pour permettre la fusion des poudres, (présence de l'élément Si). Ainsi, en combinant l'ensemble des analyses MEB, EDS et DRX, on peut donner les conclusions suivantes. Un récapitulatif de ces essais est proposé dans le Tableau III. 7 ci-dessous :

Tableau III. 7 Résultats des analyses EDS

EDS analyse	Avant recuit						Après recuit						
	390		420		450		390			420		450	
Temps d'exposition (μ s)													
Zone sur MEB	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Si (wt%)	98.8	57.6	37.4	55.0	37.5	55.7	35.5	49.3	72.1	49.3	35.5	50.6	40.7
Fe (wt%)	1.2	42.4	62.6	45.0	62.5	44.4	64.5	50.7	27.9	50.7	64.5	49.5	59.3
Si:Fe (rapport atomique)	163.7	2.7	1.2	2.4	1.2	2.5	1.1	1.9	5.1	1.9	1.1	2.0	1.4
Phases possibles	Si+ α	α +Si	ϵ	α +Si	ϵ	α +Si	ϵ	β	β +Si	β	ϵ	β	ϵ
Marqué : α=α phase Fe₂Si₅ ; ϵ=ϵ phase FeSi ; β=β phase FeSi₂													

Ainsi, sans recuit de l'échantillon, il n'a pas été observé de phase β , seules les phases α et ϵ sont présentes. Par analyse du diagramme de phase du système Fe-Si donné sur la Figure III. 11, quand le rapport atomique de Fe et Si est 1:2, la réaction eutectoïde à réaliser pour obtenir la formation des deux phases ϵ -FeSi et α -Fe₂Si₅ s'effectue pour un refroidissement de l'alliage à 1212°C. Mais lorsque la température est inférieure à 986 °C, l'alliage β -FeSi₂ se forme par réaction péritectoïde et réaction eutectoïde, avec les processus suivants [220, 221] :

- Réaction péritectoïde : α -Fe₂Si₅+ ϵ -FeSi \rightarrow β -FeSi₂
- Décomposition de la phase α par réaction eutectoïde : α -Fe₂Si₅ \rightarrow β -FeSi₂ +Si
- Réaction péritectoïde au cours du refroidissement ultérieur : Si+ ϵ -FeSi \rightarrow β -FeSi₂ [222]

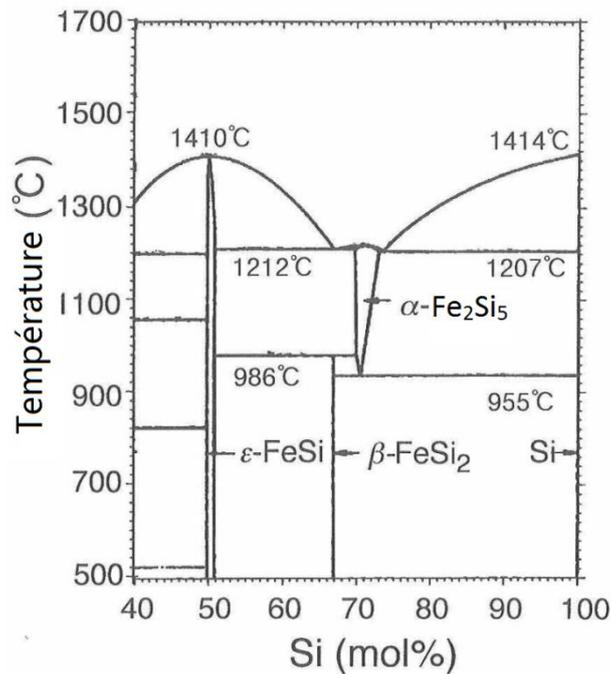


Figure III. 11 Diagramme de phases du système Fe-Si

Cependant, la plage d'existence de la phase β est très étroite, et avec un refroidissement de l'échantillon très court, le temps de réaction est insuffisant pour former cette phase β . En conséquence, l'échantillon se solidifie sous la forme d'une phase α et d'une phase métallique ϵ et il s'avère impossible, par cette technique de former un composé constitué de la seule phase β .

Avec l'ajout d'une petite quantité de Co dans le système Fe-Si, les températures de changement de phase sont un peu modifiées de quelques degrés inférieurs à celles données ci-dessus. Et le temps de recuit qui sera exposé dans les pages suivantes est sensiblement réduit [96]. Il a été confirmé que l'alliage β -FeSi₂ dopé avec un peu de Co peut être formé présentant le type n pour le matériau thermoélectrique [223].

Quelle que soit la manière dont le dopage est réalisé, le temps de recuit est diminué. En effet, les phases α et ϵ diffusent entre elles et entravent la formation de la phase désirée β . Dans la phase ϵ , les grains sont plus grossiers, la réaction pour passer à la phase β nécessite alors un temps de réaction plus long. Ainsi, pour améliorer le taux de conversion de la réaction péritectoïde, il est nécessaire d'avoir une diminution de la taille du grain cristallin.

Si la transformation n'est pas complète, les phases α et ϵ restent présentes dans l'échantillon avec une faible quantité de phase β et cela affecte sérieusement les propriétés thermoélectriques [224]. Il s'agit donc d'élaborer un alliage pur présentant la phase β uniquement. Grâce aux travaux déjà réalisés sur ce sujet (cf Chapitre I), la méthode traditionnelle pour la synthèse complète de la phase β à partir de constituants Fe et Si

nécessite un temps de transformation de plus de 100 h [91] et présente une taille de grain finale très importante avec des défauts de microstructure [159]. C'est pourquoi, nous avons choisi d'élaborer ce matériau par la méthode SLM. L'une des raisons étant liée au fait que le non-équilibre qui existe par le chauffage et le refroidissement rapides peut contribuer à l'affinage du grain [225].

Avec un recuit de l'échantillon à 850 °C pendant 8 h, les résultats montrent la formation de la phase β dans l'échantillon. La Figure III. 12 présente une photo de cet échantillon correspondant au composé β -FeSi₂ obtenu avec une puissance 100 W, un temps d'exposition 450 μ s, après recuit à 850°C pendant 8h. Pour les analyses, l'échantillon a été attaqué avec une solution corrosive HNO₃ (65%) : HF (40%) : H₂O égale 1 : 1 : 2 [100].

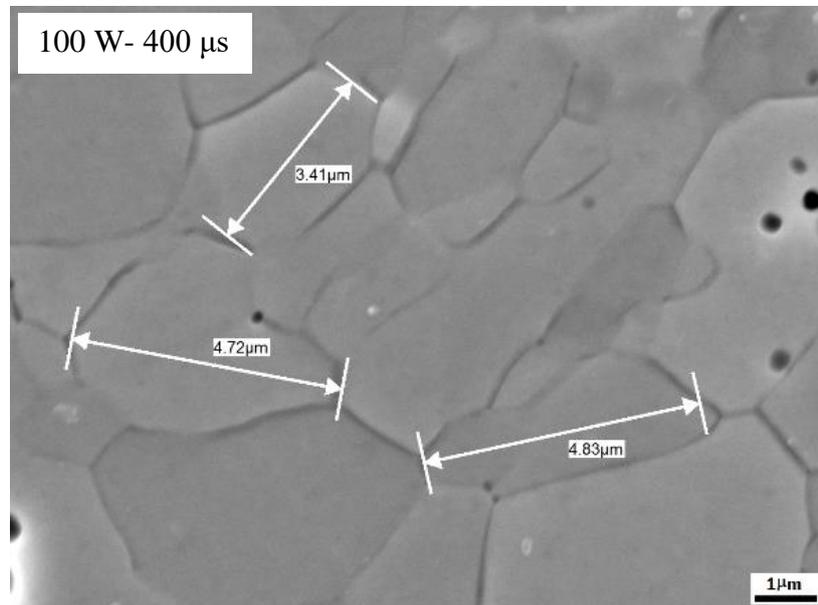


Figure III. 12 MEB du composé β -FeSi₂ avec la puissance 100W, temps d'exposition 400 μ s

L'analyse MEB de cet échantillon a révélé que la taille des grains étaient inférieurs à 5 μ m avec une grande disparité des tailles due au procédé de SLM.

III. 2.4 Analyse de la composition des sphères de matière

Au vu des essais réalisés, il est apparu qu'une puissance de laser importante couplée à une vitesse de balayage lente permettait d'obtenir une fusion complète des particules de poudre. Néanmoins, les échantillons présentent des amas de matière fondue et resolidifiée en surface comme illustré sur la Figure III. 13. Si maintenant la puissance laser n'est pas suffisante (inférieure à 80 W), avec un temps d'exposition de 400 μ s, les particules ne peuvent pas être complètement fondues et il se forme aussi de petites sphères de matière. Dépendant de la

puissance du laser, la taille de ces amas sphériques varie de 0.3 à 3 mm et augmente avec une énergie du laser augmentée.

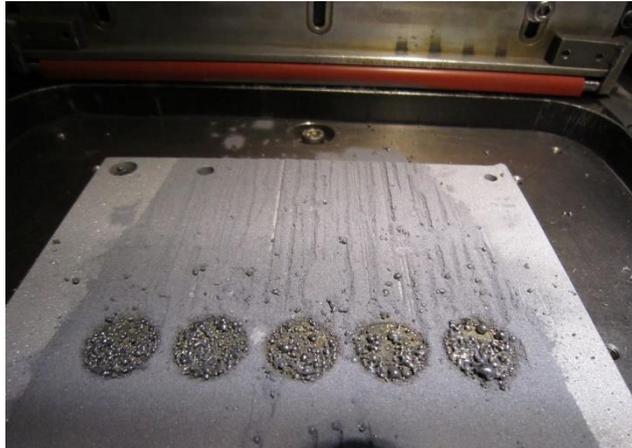


Figure III. 13 Phénomène de sphéroïdisation

Tableau III. 8 Densités de puissance et densités d'énergie déduites des paramètres de fonctionnement testés

Puissance (W)	Temps d'exposition (μ s)	Densité de puissance (W/m^2)	Densité d'énergie (J/m^2)
60	1000	3.750E+10	3.750E+07
90	200	5.625E+10	1.125E+07
100	400	6.250E+10	2.500E+07
100	600	6.250E+10	3.750E+07
100	700	6.250E+10	4.375E+07
100	800	6.250E+10	5.000E+07

Le Tableau III. 8 indique les différentes valeurs de densité de puissance et d'énergie déduites des différents paramètres expérimentaux testés.

La Figure III. 14 présente les photos des échantillons obtenus par procédé SLM. Sur ces photos, différentes zones ont été analysées indiquées par le numéro en jaune.

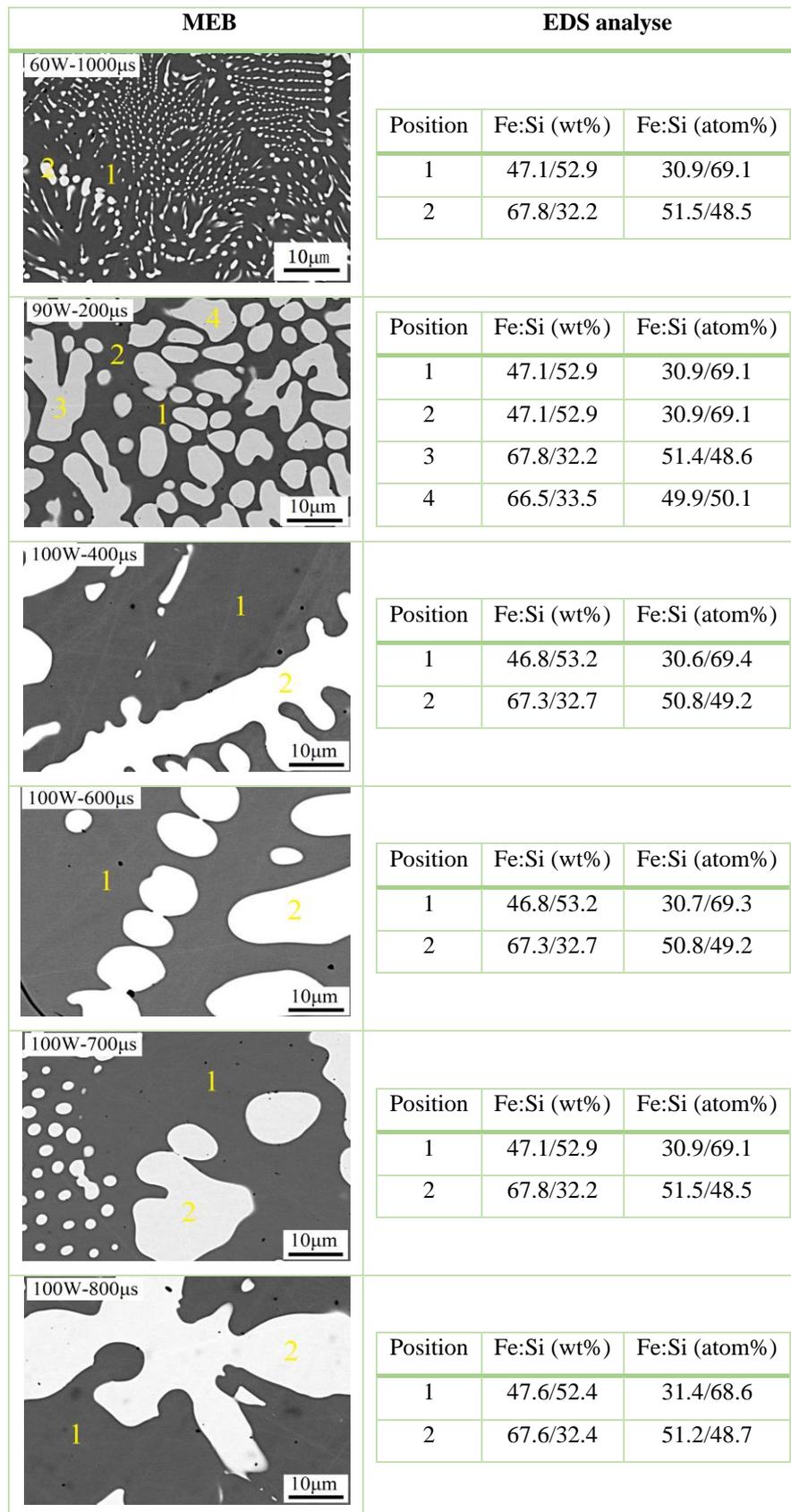


Figure III. 14 Analyses MEB et EDS des sphères de matière

On constate que, à faible densité d'énergie une petite sphère de matière a été formée et celle-ci augmente en taille pour des densités d'énergie plus fortes. Les images indiquent que lorsque la puissance laser et la densité d'énergie sont faibles (60 W , $1.125 \times 10^7 \text{ J/m}^2$), la phase ϵ est uniformément dispersée dans la phase α et forme un point eutectoïde mais que l'augmentation de la puissance laser s'accompagne d'une augmentation de la phase ϵ présente dans l'échantillon. Ainsi la granulométrie des grains ainsi que la proportion de la phase ϵ vont significativement affectées le temps de recuit pour former la phase β désirée.

Pour les analyses DRX, ces sphères ont été collectées en fonction de leur taille puis broyées pour permettre l'analyse.

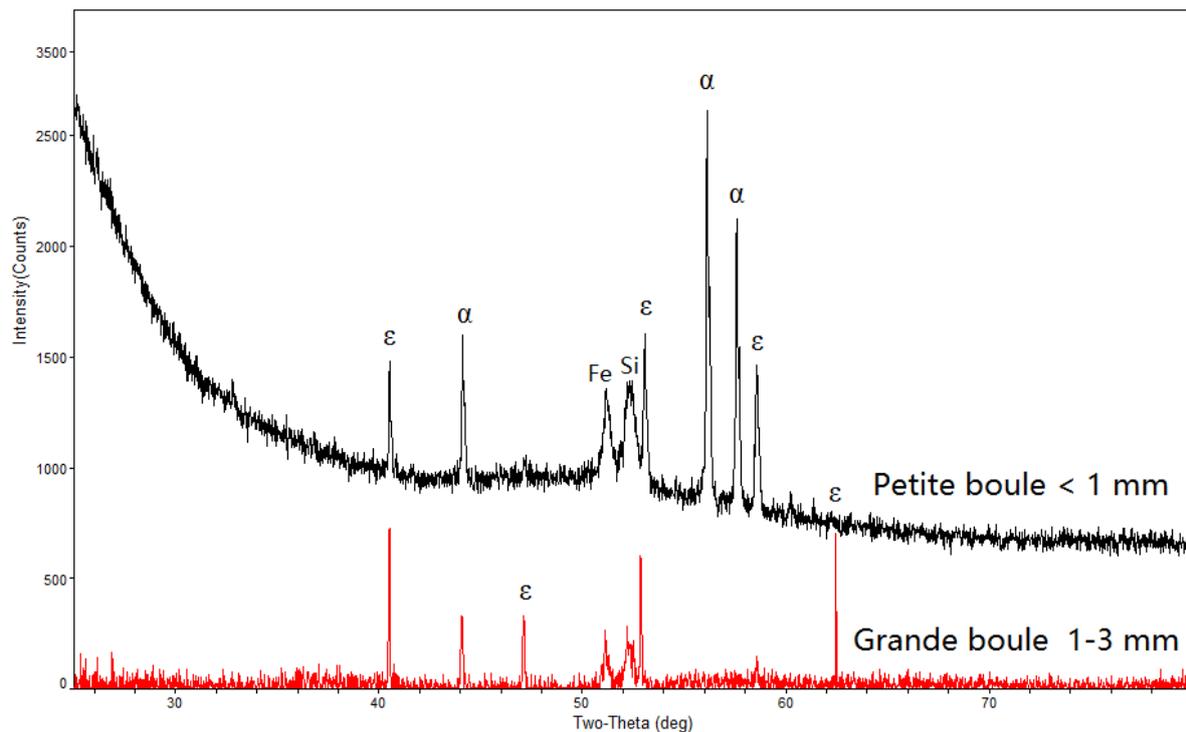


Figure III. 15 Analyses DRX sur les sphères

Par la Figure III. 15, on constate des résultats similaires pour les deux types de sphères à savoir la présence de composés de même nature mais en proportions différentes. Après recuit à 850°C pendant 4h, la phase β apparaît dans les deux analyses en proportion variable aussi comme montré sur la Figure III. 16.

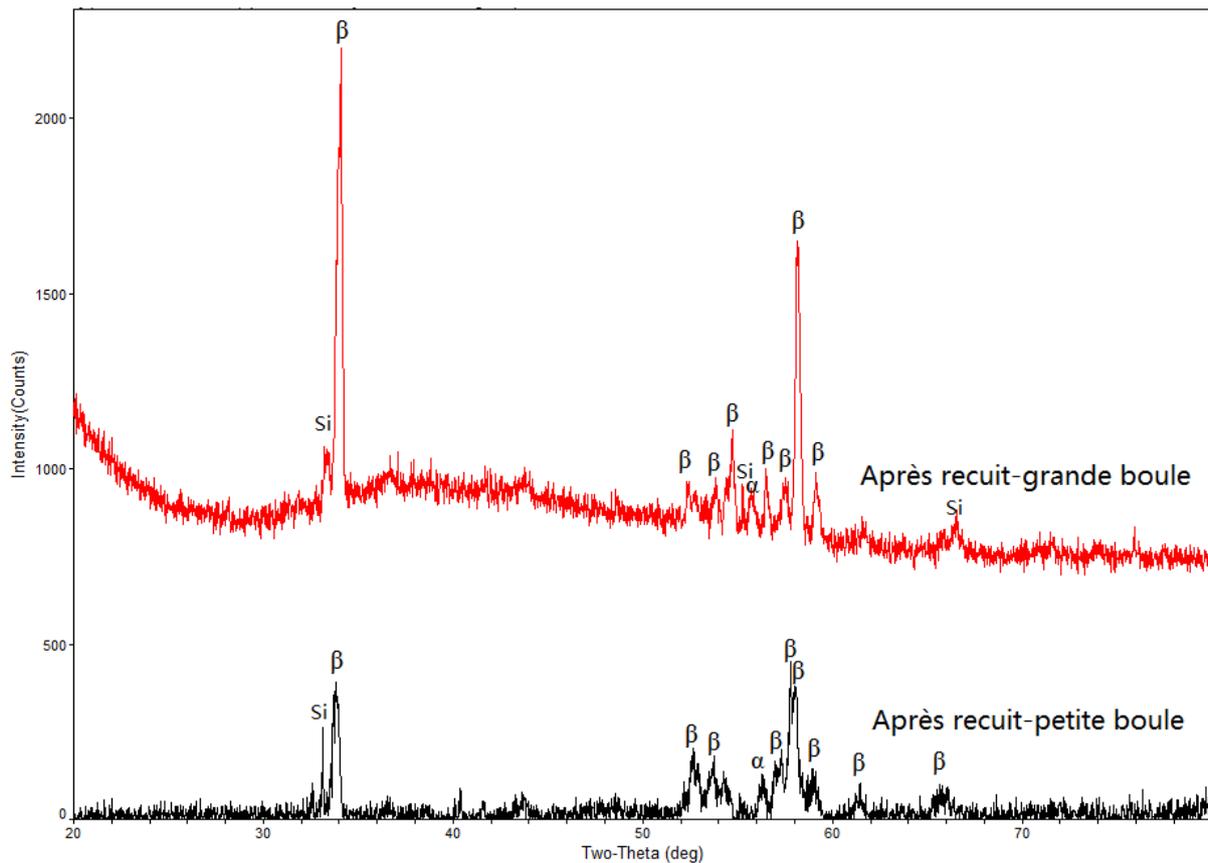


Figure III. 16 Analyses DRX des sphères de petit et grand diamètres après recuit à 850°C pendant 4h

III. 2.5 Essai avec une installation SLM de haute puissance

Grâce à l'analyse des résultats des deux sphères, la possibilité d'obtenir un bloc complet sans fissures et sans pores peut être envisagée avec la transformation ultérieure en phase β de l'échantillon grâce au recuit. Cependant, en raison des limitations de puissance de l'équipement utilisé, les tests ont donc été poursuivis en utilisant une autre machine SLM (Realizer SLM 250 GmbH) permettant d'augmenter la puissance laser jusqu'à 360 W en modifiant le point distance et l'écart de numérisation.

Tableau III. 9 Paramètres testés avec la machine SLM à haute puissance

No.	Puissance (W)	Temps l'exposition (μ S)	Le point distance (μ m)	Écart de numérisation (μ m)	Densité de puissance (W/m^2)	Densité d'énergie (J/m^2)
1	335	800	30	30	3.72E+11	2.98E+08
2	300	100	50	50	1.20E+11	1.20E+07
3	300	150	70	70	6.12E+10	9.18E+06
4	300	200	90	90	3.70E+10	7.41E+06
5	300	300	110	110	2.48E+10	7.44E+06
6	250	100	50	50	1.00E+11	1.00E+07
7	250	150	70	70	5.10E+10	7.65E+06
8	250	200	90	90	3.09E+10	6.17E+06
9	250	300	110	110	2.07E+10	6.20E+06
10	230	100	50	50	9.20E+10	9.20E+06
11	230	150	70	70	4.69E+10	7.04E+06
12	230	200	90	90	2.84E+10	5.68E+06
13	230	300	110	110	1.90E+10	5.70E+06
14	200	100	50	50	8.00E+10	8.00E+06
15	200	200	70	70	4.08E+10	8.16E+06
16	200	300	90	90	2.47E+10	7.41E+06

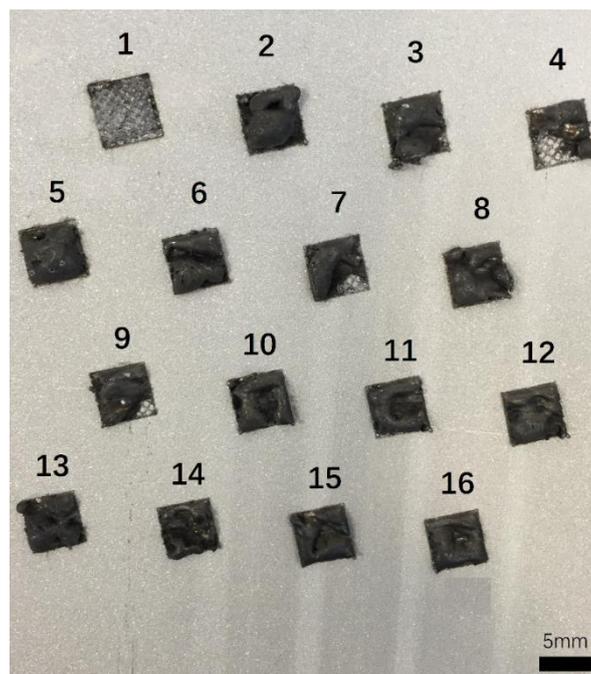


Figure III. 17 Echantillons obtenus avec la machine à haute puissance

Le Tableau III. 9 résume l'ensemble des expériences réalisées avec cette machine.

La Figure III. 17 présente les photos des échantillons obtenus.

On constate que les poudres sont bien fondues, mais présentent une déformation sévère. Cette situation a provoqué des défauts rédhibitoires au cours du procédé comme l'impossibilité d'étaler la poudre uniformément (présence de vagues en surface) et a conduit finalement à un arrêt de la machine.

Deux photos typiques des échantillons obtenus (référéncés No.3 et No.13) sont présentées en Figure III. 18. Les échantillons présentent tous de nombreuses fissures, de nombreux pores, une déformation importante et une surface très irrégulière. Il n'est pas possible de former un cube aux dimensions régulières. En revanche, plus aucune particule de poudre n'est visible signifiant la bonne fusion des matériaux au cours du procédé.

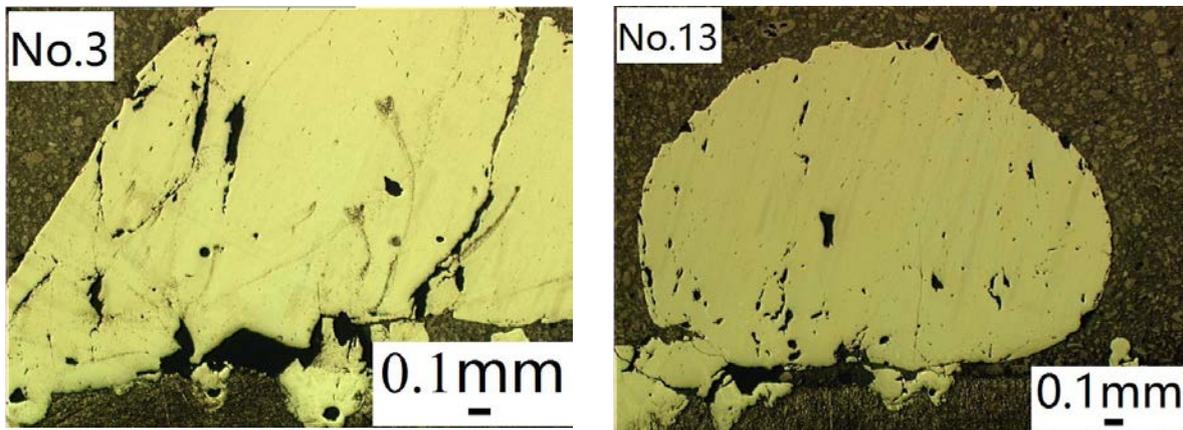


Figure III. 18 Microstructure des échantillons No.3 et No.13 fabriqués par la machine à haute énergie

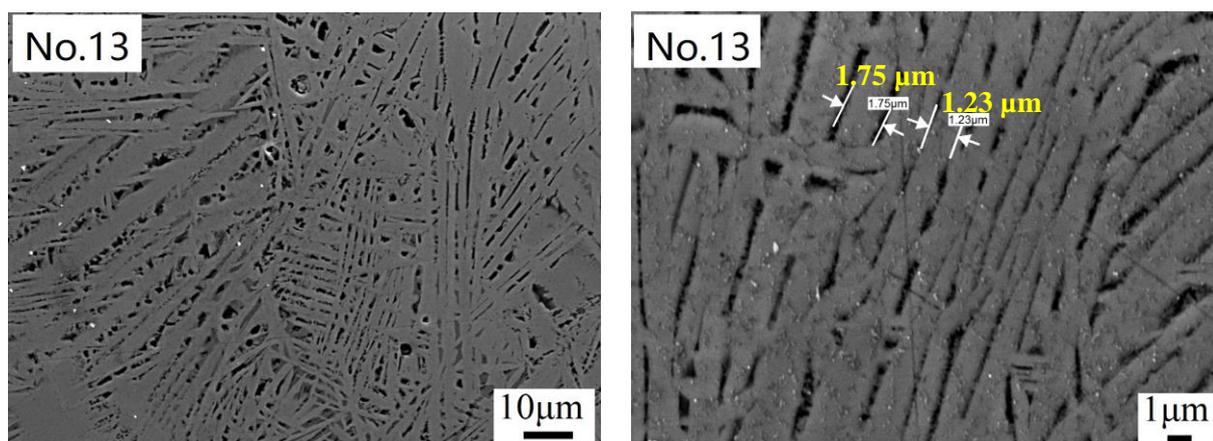


Figure III. 19 Analyse MEB de l'échantillon No.13 fabriqué par la machine à haute énergie

En complément à ces résultats, la Figure III. 19 présente la microstructure de l'échantillon No.13. On observe à nouveau que les poudres ont été bien fondues ceci étant confirmé par

l'absence de particules originelles. Par la réaction d'interdiffusion entre Fe et Si à l'état liquide, la transformation de phase nécessite un certain temps et le processus de refroidissement rapide peut conduire à une réaction incomplète. De plus, la conductivité thermique des matériaux Fe, Si, ϵ -FeSi et α -Fe₂Si₅ étant largement différente, l'échange de chaleur entre eux n'est pas homogène et il est alors facile de former une microstructure de réseau comme montré sur la Figure III. 19.

La Figure III. 20 présente l'analyse EDS réalisée sur l'échantillon No.13 :

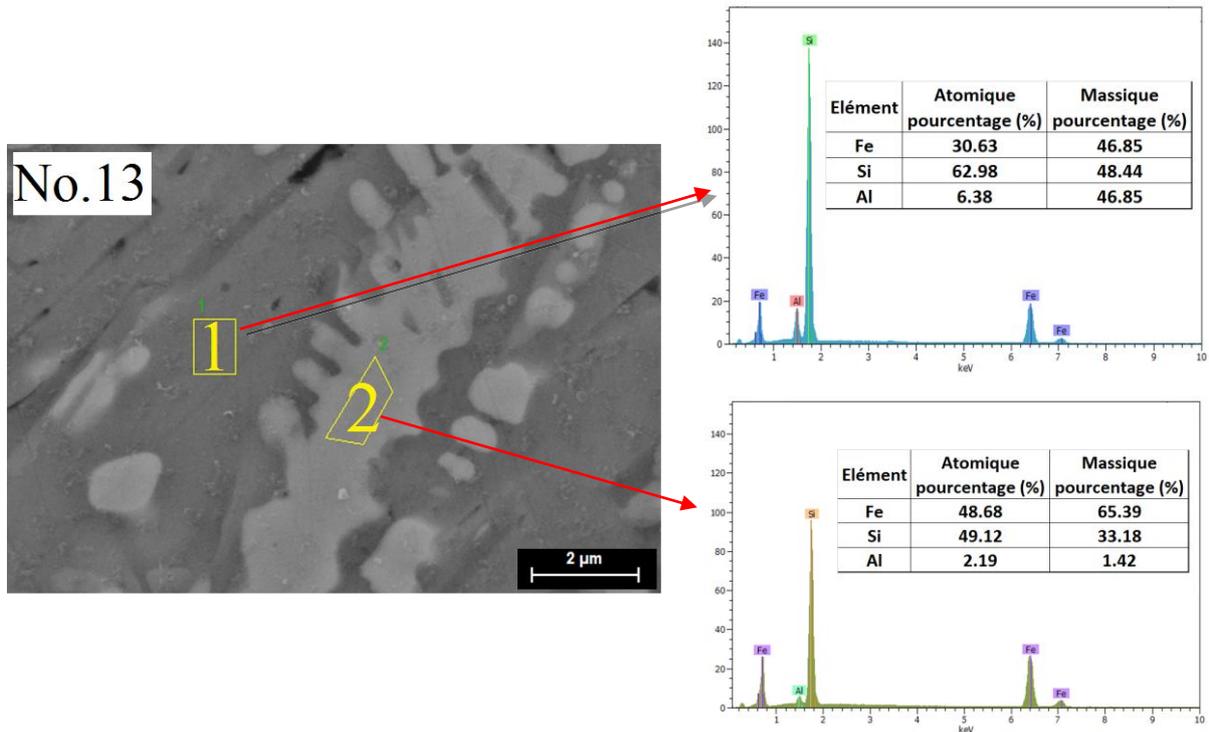


Figure III. 20 Analyse EDS de l'échantillon No.13

Deux zones ont été analysées :

La zone n°1 indique un rapport atomique entre Fe et Si de 1 : 2 ;

La zone n°2 donne un rapport atomique entre Fe et Si de 1 : 1.

Ainsi, il s'avère que le procédé SLM permet de former l'alliage à partir d'un mélange de poudres. Cependant, l'alliage Fe-Si étant un composé intermétallique, la proportion exacte du composé formé est difficile à contrôler. Finalement, l'alliage obtenu après recuit correspond à un matériau semi-conducteur thermoélectrique.

III. 2.6 Bilan

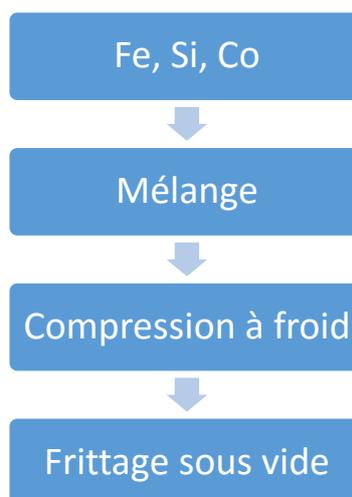
Ce paragraphe concerne l'utilisation de la technique SLM pour l'élaboration de l'alliage FeSi₂. Les principales conclusions sont que :

- Il a été possible d'obtenir un alliage avec les phases α et ϵ à partir du mélange de poudres Fe et Si. Mais l'alliage Fe-Si étant un composé intermétallique, la proportion exacte du composé formé par SLM reste difficile à quantifier. Par traitement de recuit, il est possible d'obtenir un matériau semi-conducteur thermoélectrique.
- La fragilité du silicium associée à une différence importante de température de fusion entre les deux éléments Si et Fe conduit à une déformation sévère de l'alliage formé et entraîne un grand nombre de fissures et des pores dans l'échantillon qui n'a pas pu être testé afin de connaître ses propriétés thermoélectriques. Il n'est pas possible d'obtenir la phase β directement sans recuit ultérieur.

Les conclusions sur ce procédé de fabrication nous amenant à réorienter notre étude, nous nous sommes tournés vers la méthode de mécano-synthèse avec frittage conventionnel pour former cet alliage.

III. 3 Frittage au four des poudres mélangées

L'objectif est de synthétiser la poudre FeSi₂ à partir des deux poudres Fe et Si. Cette poudre à synthétiser sera utilisée ensuite pour l'élaboration des dépôts thermoélectriques. La synthèse de FeSi₂ sera réalisée avec le procédé de frittage suivant le protocole :



Pour cette méthode, nous avons choisi des poudres de petits diamètres dont la surface spécifique plus grosse sera plus avantageuse pour la compression.

Tableau III. 10 Caractéristiques des poudres

Elément	Fournisseur	Dureté (échelle Mohs)	Point de fusion (K)	Masse (g)	Rapport Atomique
Fe-40	HOGNAS	4	1811	488.3	0.98
Si-15	KAIMAN	6.5	1687	501.2	2
Co	UMK cobalt	5	1768	10.5	0.02

Les 3 poudres ont été pesées de manière à obtenir 1 kg de mélange. Ensuite, cette masse de 1 kg a été mélangée pendant 2 heures environ par machine jusqu'à obtenir une poudre de Fe, Si, Co homogène. Finalement différents essais ont été réalisés pour préparer les blocs de poudres.



Figure III. 21 Photo de la machine utilisée pour le mélange

III. 3.1 Essai sans liant

La poudre est placée dans un moule de 48 mm de diamètre avant de la compresser. Pour un frittage efficace, les contacts entre les poudres doivent être les plus intimes possible et il est donc nécessaire de les compresser pour former un bloc de matière. Différentes forces ont été appliquées pour différentes durées de compression sur cet ensemble, les résultats sont présentés dans le Tableau III. 11.

La pression est calculée à partir de la formule :

$$P = \frac{F}{S} = \frac{F}{\pi r^2} \approx \frac{F}{1810} \times 10^6 \text{ (Pa)}$$



Figure III. 22 Photos de la machine de compression et du moule utilisé

Tableau III. 11 Forces appliquées et durées de compression

Force (N)	Pression (MPa)	Durée de Compression	état
6×10^4	33.2	25min	×
6×10^4	33.2	2h	×
8×10^4	44.2	4h	×
8×10^4	44.2	6h	×
10×10^4	55.3	2h	×
10×10^4	55.3	18h	×

Aucun bloc de poudre n'a pu être obtenu par cette technique, la méthode s'est révélée infructueuse due certainement à la dureté très élevée de l'élément Si (structure de type diamant) qui n'est pas déformable plastiquement.

III. 3.2 Essai avec un liant

Un liant type PVA (alcool vinylique) a été ajouté aux poudres Si et Fe dans les proportions suivantes :

10.5 g de PVA dans l'eau de concentration de 4.3% massique ont été ajoutés à 57.3 g d'un mélange de Fe, Si et Co.

$$\text{Donc PVA} = \frac{10,5 \times 4,3\%}{57,3 + 10,5 \times 4,3\%} = 0,78\% \text{ PVA (en masse) / Poudres}$$

Le moule a été changé pour un de diamètre plus petit, 13 mm et la pression a été modifiée jusqu'à 300-700 MPa.

Cependant, compte tenu de sa hauteur importante par rapport à son diamètre, un risque de flambage peut survenir à haute pression. Le flambage est un phénomène d'instabilité d'une structure, qui soumise à un effort normal de compression, a tendance à fléchir et se déformer dans une direction perpendiculaire à l'axe de compression (passage d'un état de compression à un état de flexion). Pour une situation la plus critique possible, nous avons évalué que le moule subit un effort maximal de 9 tonnes et qu'il n'y a donc pas de risque de déformation lors des essais.

Sous ces nouvelles conditions, un bloc de poudre a pu être obtenu, la Figure III. 23.



Figure III. 23 Photo du bloc de poudre obtenu avec addition de PVA

Tableau III. 12 Paramètres opératoires considérés pour l'obtention des blocs de poudre

Force (N)	Pression (MPa)	Durée de compression
4×10^4	301.51	1h, 2h, 12h
5×10^4	376.89	1h, 2h, 12h
6×10^4	452.27	1h, 2h, 12h
7×10^4	527.64	1h, 2h, 12h
8×10^4	603.02	1h, 2h, 12h
9×10^4	678.40	1h, 2h, 12h

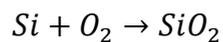
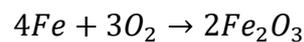
Dans le tableau ci-dessous Tableau III. 12, sont recensés les différents paramètres ayant permis l'obtention de blocs de poudre.

Les échantillons ont ensuite été frittés dans un four sous vide puisque par ce procédé de fabrication, les pièces sont chauffées à une température inférieure à leur température de fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se collent entre eux, formant une bonne cohésion de la pièce. Les photos de la Figure III. 24 montrent le four sous vide et les différents éléments de contrôle en température et pression.



Figure III. 24 Photos du four sous vide, contrôleurs de température et pression

Les conditions opératoires étaient pour un four maintenu à 1000 °C en température pendant 8 à 12 heures. Puis, les échantillons se sont refroidis librement dans le four pendant 6 à 7h jusqu'à une température finale de 60 °C avant de les sortir, ceci afin d'éviter l'oxydation de la poudre selon les réactions suivantes :



L'analyse DRX finale d'un échantillon est présentée en Figure III. 25, correspondant à un chauffage de 1000 °C pendant 8 h et une pression sur la poudre de 615 MPa.

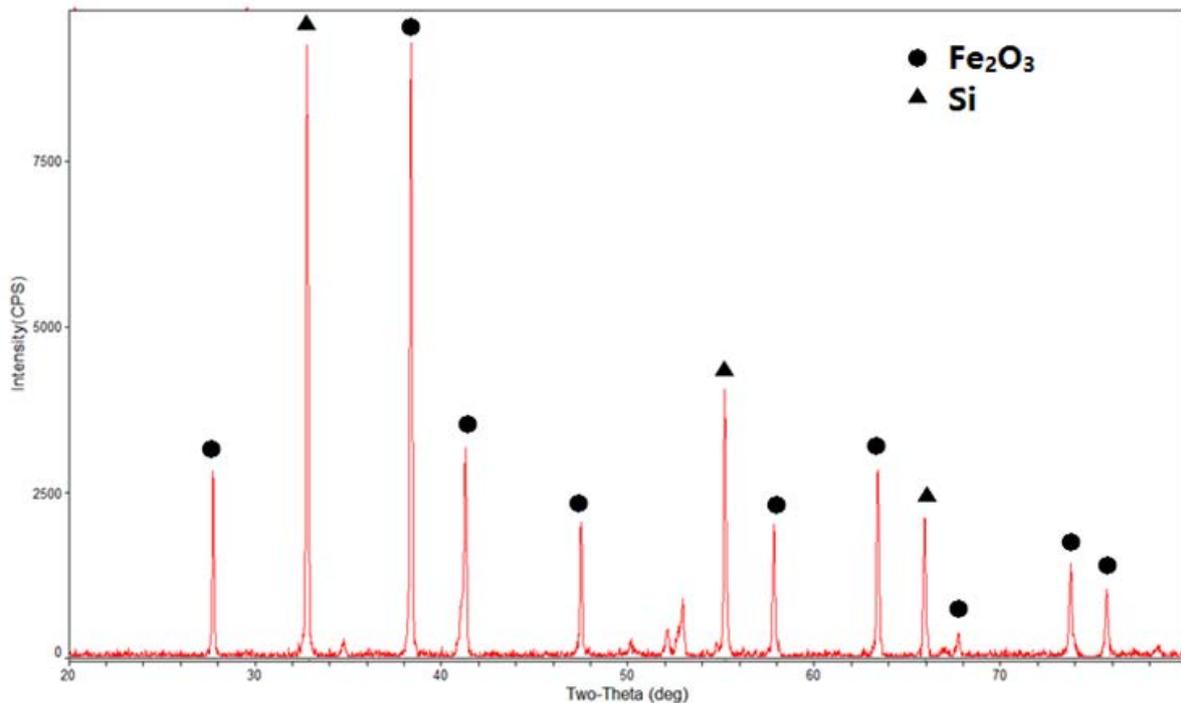


Figure III. 25 Analyses DRX des blocs frittés

Les résultats obtenus montrent l'oxydation de la poudre Fe par la présence de l'élément Fe₂O₃. Nous avons voulu vérifier les conditions d'étanchéité du four par test sur de la poudre de Fer

sous gaz protecteur d'Argon, le résultat a montré non oxydation de cette poudre placée sous atmosphère d'argon. Enfin pour vérifier le rôle du liant PVA, seule de la poudre de Fe été placée dans le moule avec la même concentration de PVA. Après traitement dans le four à 1000 °C sous atmosphère d'argon, l'analyse DRX indique une oxydation du Fe à nouveau. Ceci montre en conclusion que la solution avec le liant PVA n'est pas adaptée pour cette application.

III. 3.3 Essai à partir de poudres fines

Afin de s'affranchir du problème précédent, ne plus utiliser de liant, nous avons utilisé un broyeur permettant d'obtenir des diamètres de poudre plus petits (moins de 5 μ m) pour faciliter le processus de compression à froid et obtenir l'alliage FeSi₂ après frittage.

Le broyage, par mécanisme de fracturation, apporte des modifications souvent négatives dans le matériau en termes de fissures, et de dislocations principalement mais permet aussi d'obtenir des tailles de grains ultra fins inférieurs au micron [226]. Les paramètres choisis sont listés dans le Tableau III. 13:

Tableau III. 13 Paramètres de broyage à faible vitesse de rotation

Paramètres de broyage	
Flacons en acier inoxydable (mL)	1000
Billes en acier inoxydable	31 g/pièce (750 g)+1 g/pièce (1500 g)
Atmosphère	une boîte à gants remplie d'argon
Solvant de broyage	alcool 2 wt%
Rapport masse de la bille / masse de la poudre	9:1 (250 g poudre/flacon)
Vitesse de rotation (tr/min)	150
Temps de broyage	No.1-4 : 15, 20, 25, 30 h

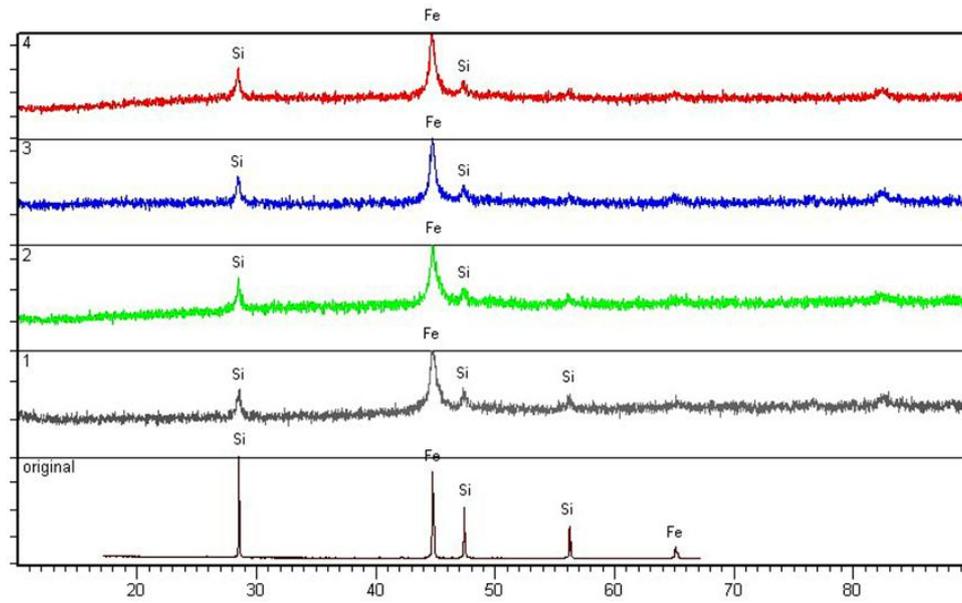


Figure III. 26 Analyses DRX après broyage à faible vitesse de rotation

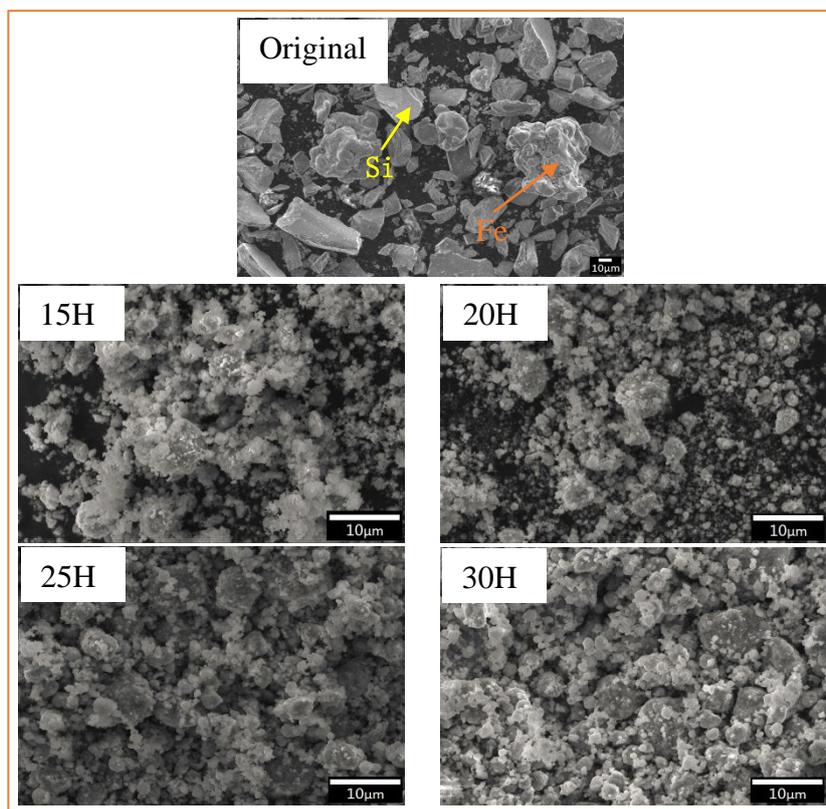


Figure III. 27 Analyses MEB après broyage à faible vitesse de rotation (150 tr/min)

Les analyses DRX et les images MEB du broyage sont montrées en Figure III. 26 et Figure III. 27 respectivement. Les particules sont plus petites et aucune formation d'alliage n'apparaît. Grâce à leurs compressions plus faciles, les particules fines permettent de former un bloc plus facilement aussi.

Avec une énergie de broyage augmentée, un deuxième mécanisme apparaît « la soudure à froid », accompagné par la rupture de cristallinité et la formation de l'alliage. Plusieurs variables influencent le résultat de broyage comme par exemple une valeur plus élevée de la vitesse de broyage [227]. Nous avons testé cette méthode et augmenté la vitesse de broyage afin de disposer de plus d'énergie. Le Tableau III. 14 montre les paramètres testés à forte vitesse de broyage.

Tableau III. 14 Paramètres de broyage à forte vitesse de rotation

Paramètres de broyage	
Flacons en acier inoxydable (ml)	50
Deux billes d'acier inoxydable	diamètre 20 mm
Atmosphère	une boîte à gants remplie d'argon
Rapport masse de la bille / masse de la poudre	6.5:1
Broyeur à haute énergie planétaire	Retsch PM 400 rpm
Vitesse de rotation (tr/min)	400
Temps de broyage	3, 6, 9, 12 h

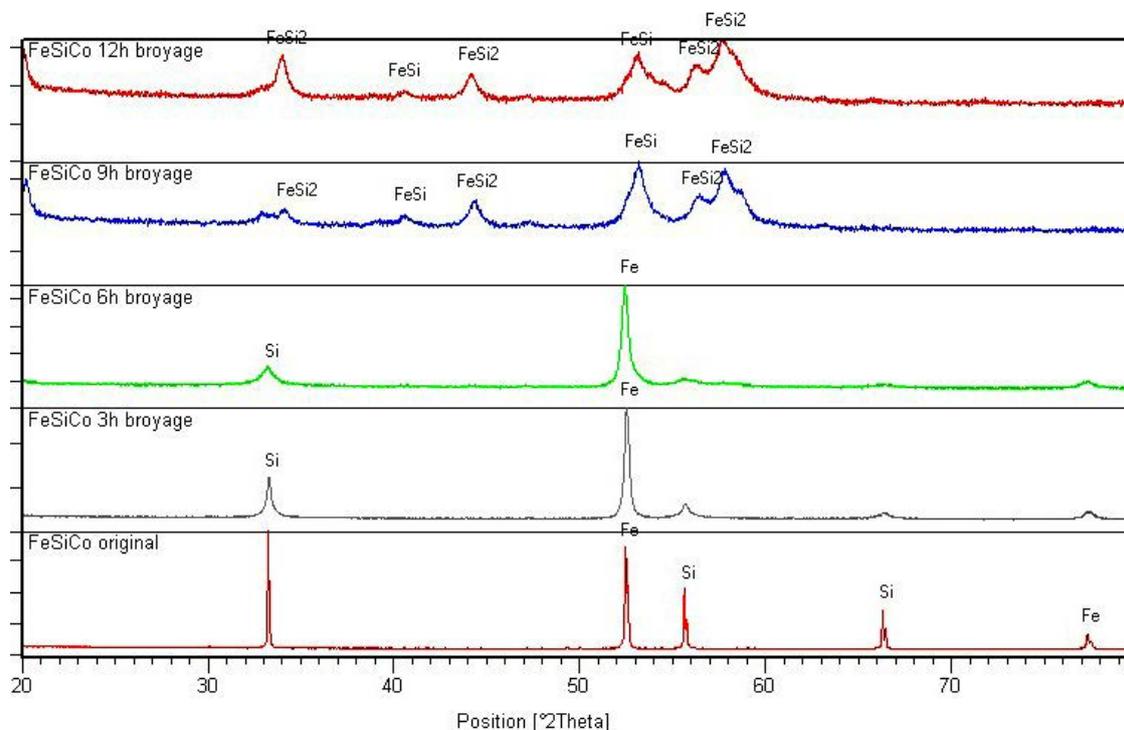


Figure III. 28 Analyses DRX après broyage à forte vitesse de rotation (400 tr/min)

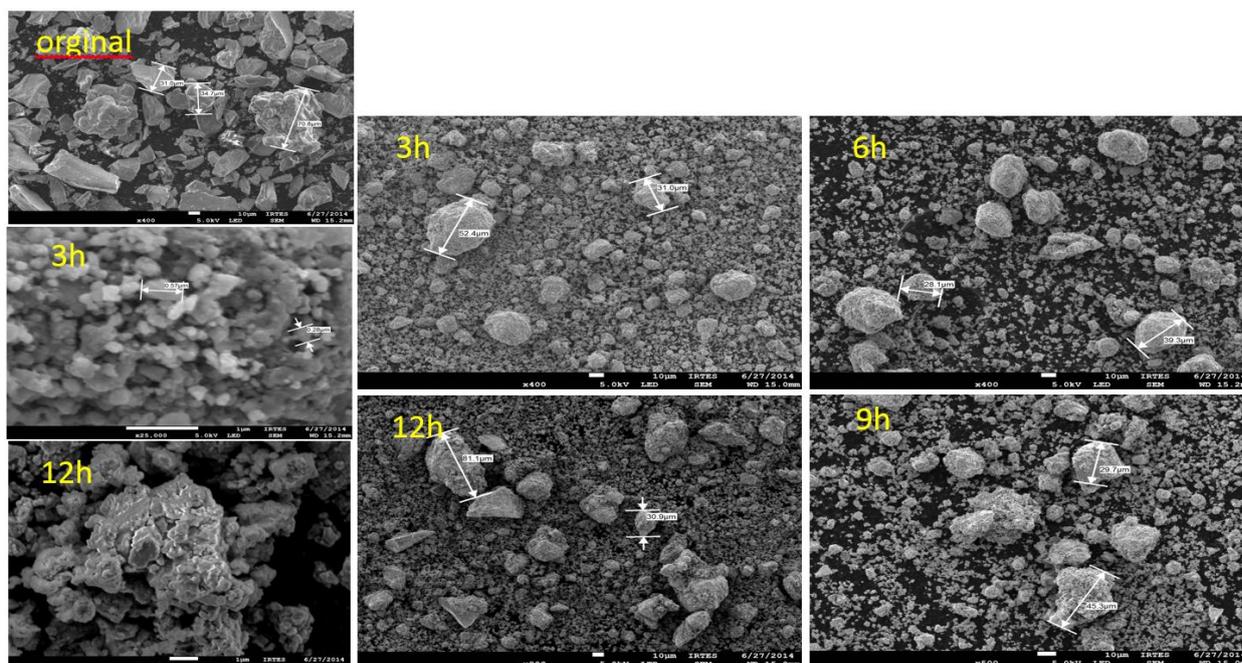


Figure III. 29 Analyses MEB après broyage à forte vitesse de rotation (400 tr/min)

Les résultats des analyses DRX et MEB sont donnés en Figure III. 28 et Figure III. 29. Quand on augmente l'énergie de broyage, l'alliage peut se former après une durée de 9 heures. On constate aussi que deux mécanismes interviennent en début et en fin de broyage avec le phénomène de soudure à froid. Les expériences étant réalisées sans ajout d'un solvant de broyage, les poudres se sont agglomérées ce qui conduit à une taille finale plus importante. De nouveaux essais ont donc été lancés avec l'addition du solvant. Les paramètres correspondant sont affichés dans le Tableau III. 15 et les résultats des analyses DRX et MEB en Figure III. 30 et Figure III. 31.

Tableau III. 15 Paramètres de broyage à forte vitesse de rotation et ajout de solvant

Paramètres de broyage	
Flacons en acier inoxydable (ml)	50
Deux billes d'acier inoxydable	diamètre 20 mm
Atmosphère	une boîte à gants remplie d'argon
Broyage solvant	alcool 2 wt%
Rapport masse de la bille / masse de la poudre	6.5:1
Broyeur à haute énergie planétaire	Retsch PM 400 rpm
Vitesse de rotation (tr/min)	400
Temps de broyage	6, 9, 12, 15 h

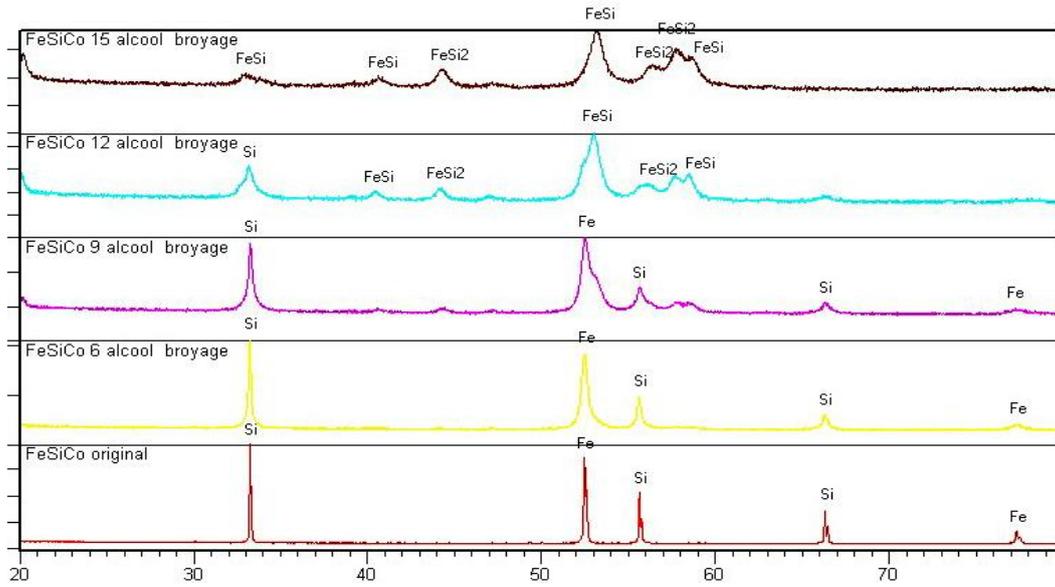


Figure III. 30 Analyses DRX après broyage à forte vitesse de rotation et addition de solvant

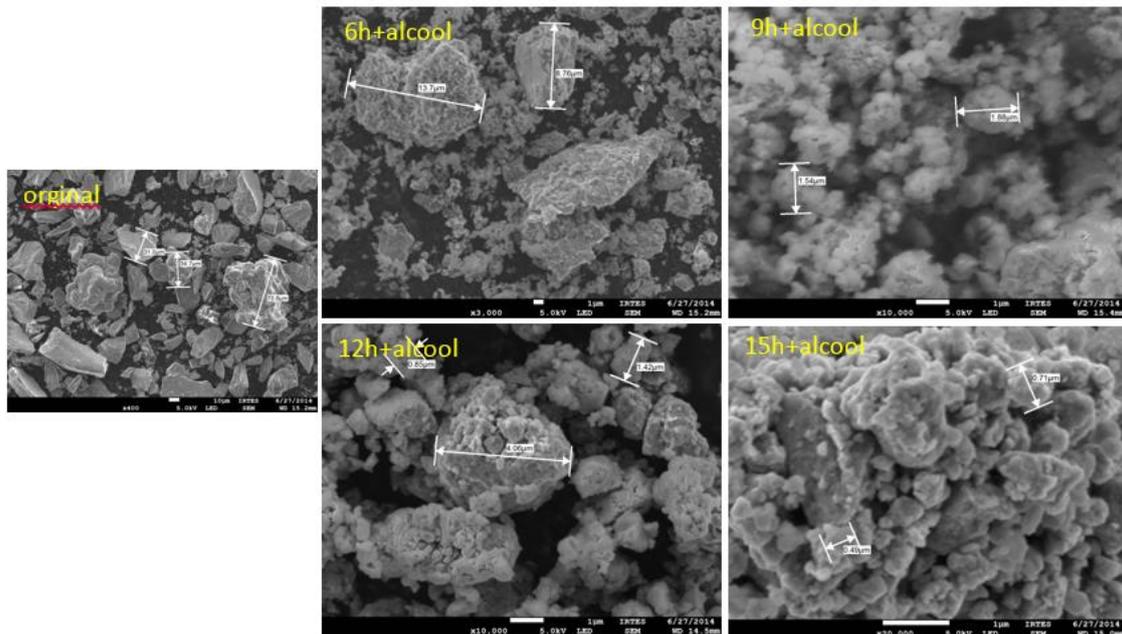


Figure III. 31 Analyses MEB après broyage à forte vitesse de rotation et addition de solvant

En ajoutant le solvant, l'alliage apparaît après 12 h de broyage ce qui laisse à penser que le solvant agit comme un ralentisseur pour la formation de l'alliage. Malgré tout, nous pouvons observer que les agglomérats présentent des tailles plus petites inférieures à 5 μm et en conséquence, un alliage plus fin aussi.

Finalement, on a choisi de conserver les poudres avec des tailles très faibles ($< 10 \mu\text{m}$) pour faciliter leur compression, sans ajout de solvant pour éliminer toute oxydation. Le protocole suivi est indiqué ci-dessous.

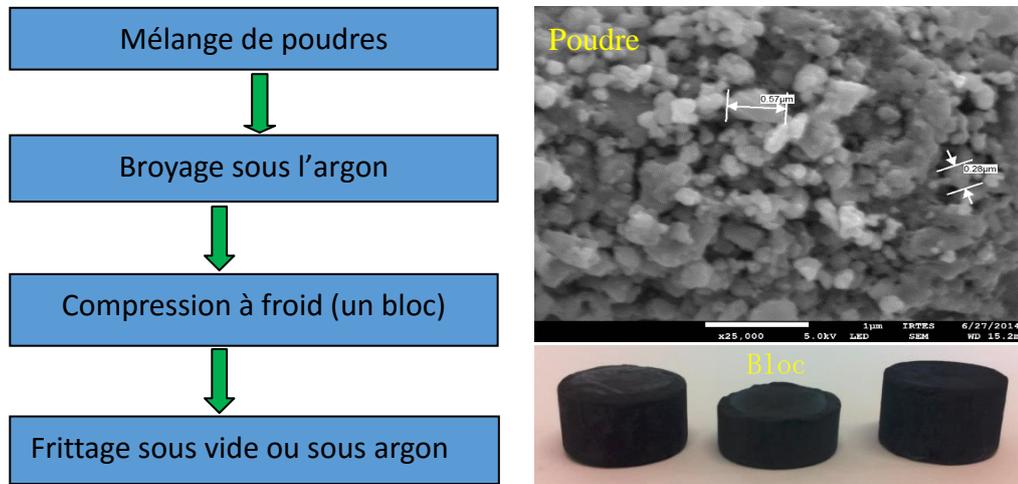


Figure III. 32 Séquences du procédé de broyage amélioré

Les blocs sont ensuite frittés dans un four sous vide ou sous argon utilisé comme gaz protecteur. Les résultats, DRX du bloc fritté sont donnés en Figure III. 33 :

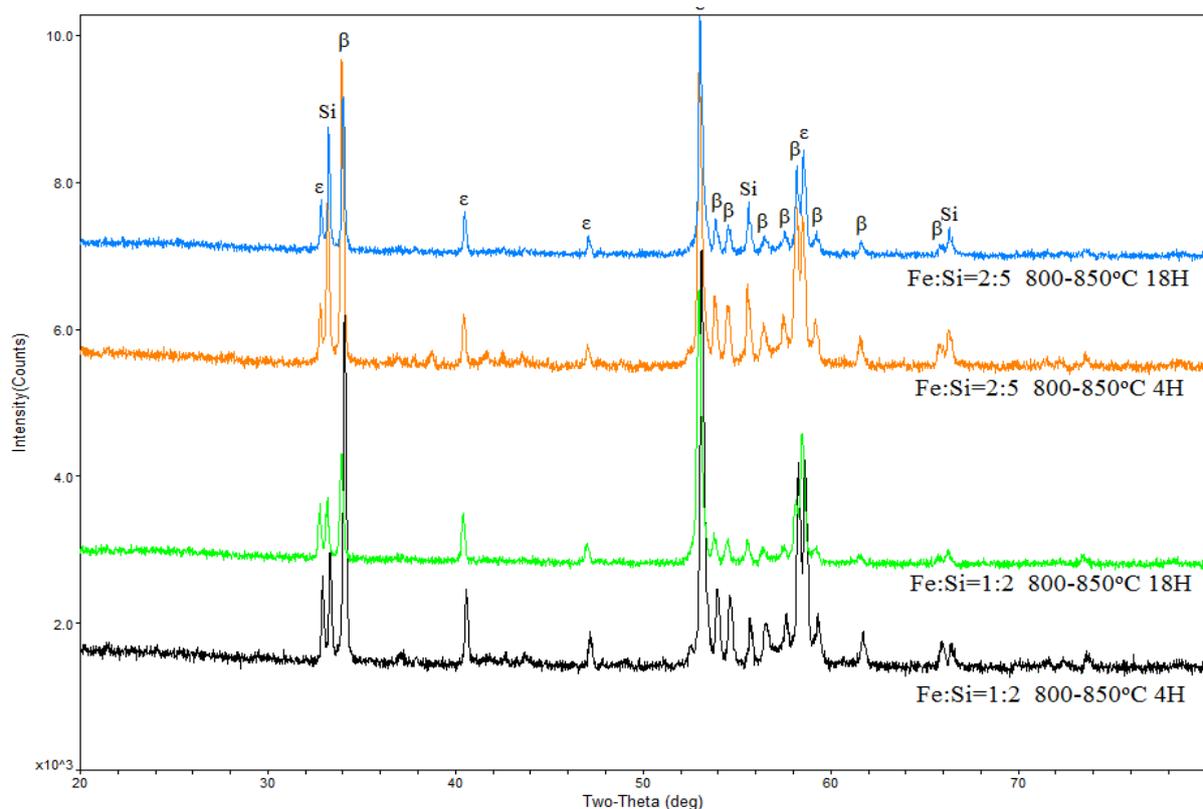


Figure III. 33 Analyses DRX du bloc après frittage

On choisit deux types de poudres, de rapport atomique entre Fe et Si soit 1:2 soit 2:5, étant donné que des études ont montré que pour un rapport de Fe et Si égal à 2:5, le taux de

transformation en phase β est plus rapide [101, 221]. Après frittage pendant 4h à 800-842°C, le résultat des analyses DRX montre qu'il y a des phases ε et β dans les deux types de poudre, que la phase principale est la phase ε , et qu'il reste silicium. L'idée est donc de prolonger le temps de frittage pour savoir si une quantité plus importante de phase β peut être formée.

Après 18 h de frittage dans le four sous vide, le résultat de l'analyse DRX montre qu'aucune modification de phase n'a eu lieu, que la phase principale est ε , et que peu de phase β est présente. Ainsi, prolonger le temps de frittage ne contribue pas à promouvoir la transformation en phase β .

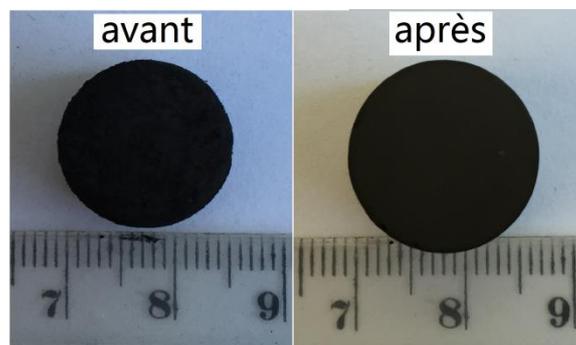


Figure III. 34 Changement de taille échantillon après frittage

Pendant le frittage sous argon, la taille de l'échantillon se modifie et devient plus importante comme montré sur la Figure III. 34, sa densité est donc plus basse. Afin d'obtenir un bloc plus dense encore, les échantillons ont été placés dans un tube en quartz étanche et la température a été augmentée dans un four à haute température jusqu'à atteindre quasiment la fusion de FeSi₂.

III. 3.4 Frittage dans un tube sous vide

A cause de la limite en température de notre four sous vide, les échantillons ont été placés dans un tube en quartz de diamètre 20 mm, étanches. Les échantillons ont ensuite été frittés dans un four à plus haute température. Les photos montrent le dispositif employé, tube et four.



Figure III. 35 Tube sous vide et four à haute température

Deux compositions de poudres (rapport atomique de 1 :2 et 2 :5 entre le Fe et le Si) ont été sélectionnées pour le broyage et la compression à froid et ont été mis dans le tube scellé afin d'être frittées à haute température. Selon différents articles [221] [228], il semble plus facile de former l'alliage sous phase β à partir du rapport Fe:Si=2:5. Afin d'obtenir un échantillon plus dense, le frittage de l'échantillon à haute température 1150-1250 °C sera testé. Nous avons constaté que dans les processus de frittage à haute température, le tube en quartz étanche se dilate, Figure III. 36.



Figure III. 36 Dilatation du tube en quartz après frittage jusqu'à 1150°C pendant 7H et à 800°C pendant 5H

En fait, pendant le processus de frittage, un gaz est généré à l'intérieur du tube dû sans doute à un degré de vide insuffisant à l'intérieur du tube. Par phénomènes d'évaporation de l'échantillon à des températures élevées, une production de vapeur apparaît et le tube en quartz se déforme. La composition du gaz généré n'a pas été analysée, toutefois dans le test de performance thermoélectrique qui sera présenté ultérieurement, l'échantillon semble présenter la formation d'un gaz interne à haute température 1000 °C.

Lorsque la température de frittage est de 1200 °C, le tube de quartz s'est cassé, tous les échantillons ont été oxydés. Le volume de l'échantillon avec l'augmentation de la température de frittage devient plus petit, comme montré sur la Figure III. 37.

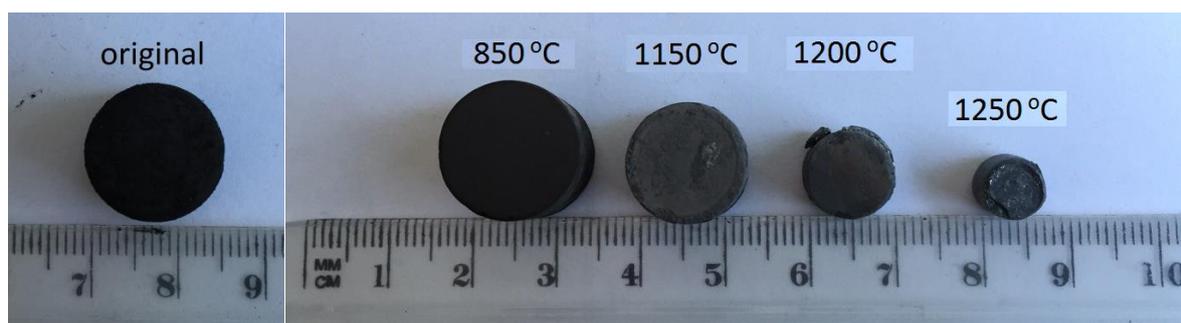


Figure III. 37 Changement du volume de l'échantillon avec l'augmentation de la température de frittage

Tableau III. 16 Densités des échantillons en fonction des paramètres opératoires de frittage

No.	Rapport Atomique	Condition de frittage	Densité du bloc (g/cm ³)
1	Fe : Si=2 : 5	1150°C-7H-800°C -5H	2.61
2	Fe : Si=2 : 5	1150°C-7H-800°C -10H	3.14
3	Fe : Si=2 : 5	1150°C-12H-800°C -2H	2.58
4	Fe : Si=1 : 2	1150°C-7H-800°C -5H	2.21
5	Fe : Si=1 : 2	1150°C-7H-800°C -10H	2.23
6	Fe : Si=1 : 2	1150°C-12H-800°C -2H	2.06

En complément de ces observations, la densité des échantillons a été mesurée. Les résultats sont affichés dans le Tableau III. 16.

La densité théorique de la phase β de l'alliage FeSi₂ est 4.93g/cm³ et celle de la phase ϵ de l'alliage FeSi est 6.17 g/cm³. Aussi, avec cette méthode, la densité maximale obtenue ne représente que seulement 64% de la densité théorique. Ces résultats sont insatisfaisants. On a malgré tout analysé par DRX les phases présentes dans l'échantillon de rapport atomique Fe:Si=1:2, Figure III. 38.

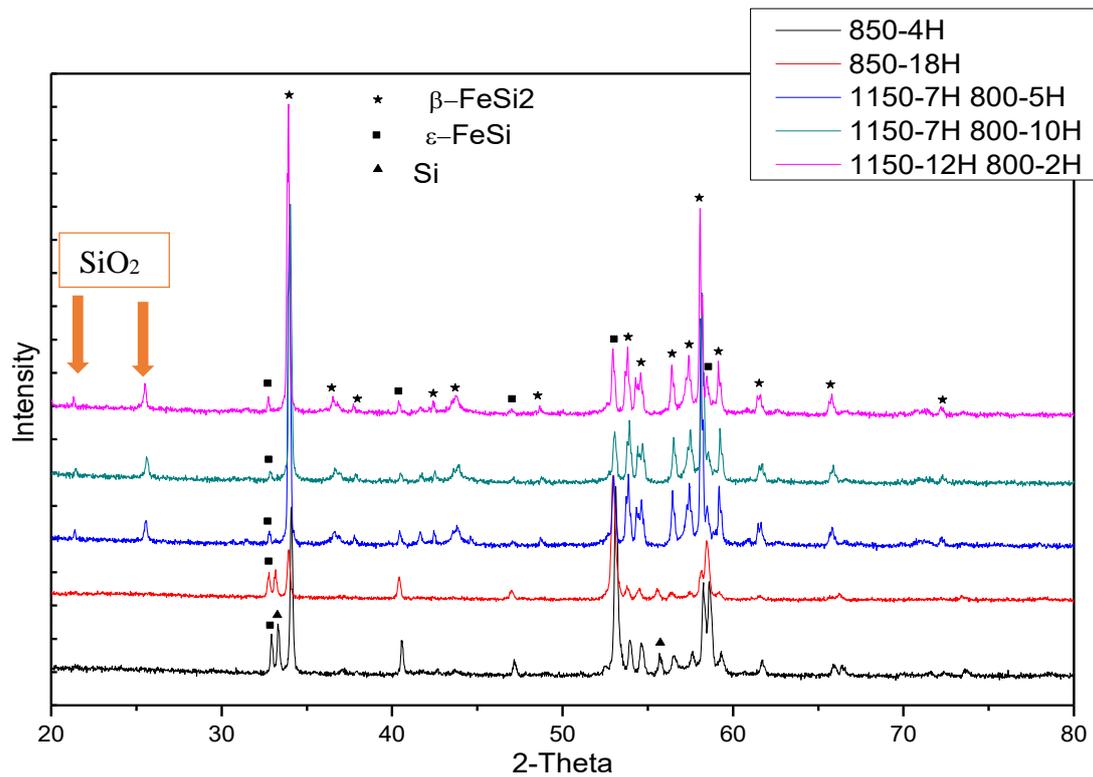


Figure III. 38 Analyses DRX du bloc fritté sous différentes conditions

Les résultats montrent que quand la température de frittage est basse, la phase ϵ et l'élément Si existent signifiant que la transformation n'a pas eu lieu. Si on augmente la température de frittage, la phase principale est la phase β , mais il existe encore la phase ϵ . La flèche en orange indique la présence d'un composé oxydé SiO₂.

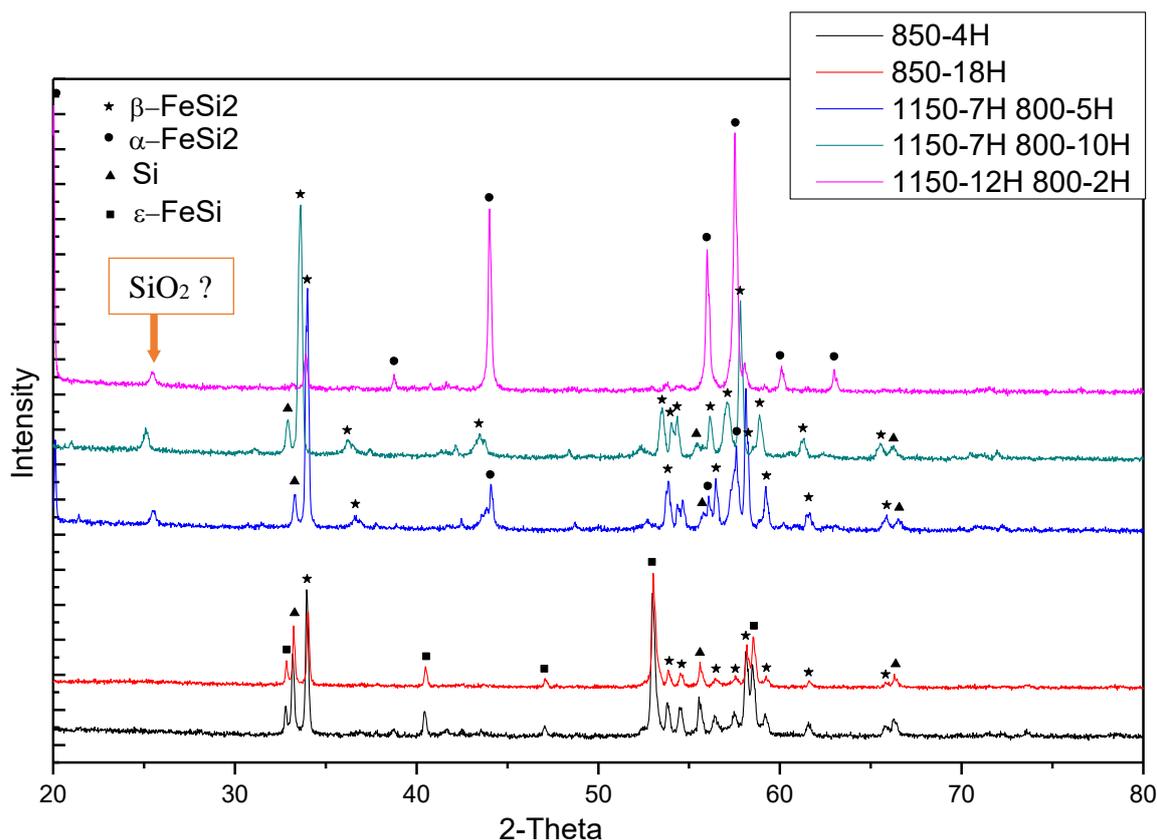


Figure III. 39 Analyses DRX du bloc fritté

La Figure III. 39 présente le résultat sur le bloc fritté de l'échantillon de rapport atomique Fe:Si=2:5 pour différentes conditions de frittage et recuit.

Il y a toujours l'élément Si et la phase ϵ non transformée. Lorsque nous élevons la température à 1150 °C, aucune phase ϵ n'est décelée mais la phase α a été générée. Il semble qu'il y ait un frittage de l'oxyde de silicium à haute température.

Par frittage à 1150 °C pendant 12 H et un recuit à 800 °C pendant 2 H seule la phase α phase est présente, indiquant que le temps de recuit de 2 heures n'est pas suffisant pour déclencher la réaction eutectoïde.

III. 3.5 Bilan

Au travers des essais réalisés, il s'avère difficile de comprimer les poudres Fe et Si et difficile aussi de former un bloc directement à moins que la taille des poudres soit très petite ($< 10\mu\text{m}$). Le broyage des poudres peut améliorer la surface spécifique des particules, il permet alors de faciliter la compression du bloc à froid, et la formation de l'alliage lorsque la durée du broyage dépasse 9 heures. Avec l'addition d'une faible quantité de solvant, celui ci empêche l'apparition de particules agglomérées.

La basse température de frittage rend possible la formation de l'alliage. Mais la densité du bloc réalisé est très faible (inférieure à 3 g/cm^3).

Le frittage dans un tube sous vide a permis de résoudre les limitations de température du four sous vide et d'éviter les problèmes d'oxydation des échantillons à haute température. L'alliage Fe-Si s'est formé et une phase β de FeSi₂ a été obtenue après un recuit approprié. Cependant, la densité de l'échantillon est trop faible, de nombreux pores sont présents. Afin d'améliorer la densité et la microstructure de l'échantillon, on s'est tourné vers la méthode de frittage par Spark plasma SPS.

III. 4 Procédé SPS

Avec les blocs obtenus par le procédé de frittage précédent, la densité reste relativement basse, inférieure dans tous les cas à 64% de la densité théorique. Nous avons décidé d'utiliser la méthode de pressage à chaud pour augmenter la densité apparente du bloc produit.

III. 4.1 Paramètres opératoires

Différents chercheurs ont déjà travaillé sur ce matériau avec la technique SPS. A la lecture des articles publiés, le Tableau III. 17 recense les paramètres opératoires qui ont permis l'obtention du matériau β -FeSi₂.

Tableau III. 17 Paramètres de référence pour l'obtention du matériau β -FeSi₂ par SPS

Référence	Pression (MPa)	Montée en température (°C/min)	Durée (min)	Poudres en mélange	Température de chauffage (°C)	Phases obtenue
[164]	30	80	5	Fe+Si 70.5 μ m+12.2 μ m	700	Si+Fe+ ϵ
					750	
					800	
					850	Si+ α + ϵ
					900	
				ϵ -FeSi+ α -FeSi ₂ 6.5 μ m	600	α + β + ϵ
					650	
					700	α + ϵ
					750	
					800	
				β -FeSi ₂ 6.5 μ m	600	β
					650	
					700	β + α
					750	
					800	α + ϵ
850						
[167]	25	60 & 60	5	Fe _{0.91} Mn _{0.09} Si ₂ alliage 1.6 μ m	800-5min+670-60min	β + α + ϵ +Si
					900-5min+670-60min	
					1000-5min+670-60min	
					1100-5min+670-60min	
[165]	25	90	1	α -Fe _{0.91} Mn _{0.09} Si ₂ + 0.5%Cu	900-1min+670-60min	β + ϵ
					α -Fe _{0.91} Mn _{0.09} Si _{2.5} + 0.5%Cu 2.52 μ m+100 μ m	900-1min+670-60min
				900-1min+670-240min		β + Si
				900-1min+670-5min		
				900-1min+700-5min		α
				900-1min+730-5min		
900-1min+730-30min	α +Si					
[160]	40	\	5	ϵ + α Fe _{0.98} Si ₂ C _{0.02} broyage poudre 25h <3 μ m	1100-5min+800- 300min	β + ϵ

En se basant sur les résultats obtenus, différents essais ont été conduits dans notre étude résumés dans le Tableau III. 18.

Tableau III. 18 Paramètres testés pour notre étude

No.	0	1	2	3	4	5	6	7
Pression (MPa)	50	50	50	50	50/30	50/30	50/10	50
Taille Echantillon (mm)	Φ13×36	Φ80×13	Φ80×12	Φ80×18	Φ80×11	Φ80×4.8	Φ80×16.5	Φ80×4.9
Montée en température (°C/min)	50	50	55	55	(50) 900°C (25)			
Durée	1s	6s	9s	5min	6s	6min	10s	6min
Refroidissement	naturel		50MPa		naturel			
Taille de poudre (µm)	5 pour Fe+16 pour Si+10 pour Co							
Température maximale de chauffage (°C)	1100	914	1000	900	986	1075	967	1075

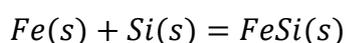
Concernant les expériences No.0, No.1 et No.2, la machine s'est arrêtée automatiquement due à un déplacement trop rapide des pistons de compression affectant le système de régulation et de contrôle de la montée en température. Dans le cas de l'expérience No.3, le test s'est bien déroulé mais la densité de l'échantillon s'est révélée très faible sans identification de la phase β en son sein.

L'expérience No.4 a été conduite avec les paramètres suivants :

- 1 Montée en température de 20 à 900°C (50°C/min) sous 50MPa
- 2 Abaissement de la pression à 30 MPa avant de remonter à 1100 °C (25°C/min) sous 30 MPa

Mais à partir de 956 °C, il est observé un fort déplacement des pistons associé à l'arrêt de la machine et d'une montée en température sans apport de puissance. L'échantillon subit un échauffement dû à une réaction exothermique avec une montée en température de 956 °C à 1047 °C qui se fait avec une rampe de 270 °C/min ainsi qu'un fort impact des pistons de compression qui tentent de suivre le déplacement menant à la casse de l'échantillon.

En effet, au-delà de 940 °C, une possible réaction chimique exothermique apparaît dans ce système sous la forme de :



$$\Delta H_{298}^0 = -79.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{298}^0 = 40.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p^0 = 44.6 + 14.72 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.11 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$Fe(s) + 2Si(s) = FeSi_2(s)$ avec une variation d'enthalpie de

$$\Delta H_{298}^0 = -81.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad S_{298}^0 = 55.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p^0 = 64.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (298 \text{ K})$$

$Fe(s) + 2.33 Si(s) = FeSi_{2.33}(s)$ avec une variation d'enthalpie de

$$\Delta H_{298}^0 = -59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad S_{298}^0 = 69.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p^0 = 71.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (298 \text{ K})$$

Pour l'expérience No.5, l'essai a été programmé avec les mêmes paramètres que l'expérience No.4 mais avec une épaisseur plus faible (4 mm). L'objectif étant de permettre de mener l'essai à terme car le déplacement nécessaire ne devrait pas mettre la machine en sécurité mais également de valider l'hypothèse que la casse de l'échantillon est dû à l'impact des pistons qui tentent de rester en contact avec l'échantillon. L'essai a été concluant puisqu'il a été possible de réaliser un cycle avec un maintien à 1075 °C pendant 6 min et d'obtenir un échantillon non fissuré. L'évolution temporelle des différents paramètres de contrôle au cours de cet essai est donnée sur la Figure III. 40.

Dans l'expérience No.6, l'essai avait pour objectif de tenter de gérer la machine manuellement afin d'arrêter le cycle en direct juste au démarrage de la réaction exothermique afin de s'affranchir du déplacement brutal des pistons de compression et donc de ne pas aboutir à la casse de l'échantillon. Le cycle a été programmé avec les conditions suivantes:

- 1 Montée en température de 20 à 900 °C (50°C/min) sous 50 MPa
- 2 Abaissement de la pression à 10 MPa avant de remonter à 1100 °C (25 °C/min) sous 10 MPa

A partir de 940 °C, il est à nouveau observé un fort déplacement des pistons avec arrêt de la machine et d'une montée en température sans apport de puissance. L'échantillon subit aussi un échauffement dû à une réaction exothermique avec une montée en température entre 940 °C et 984 °C qui se fait avec une rampe de 176 °C/min. Nous n'avons, cependant, pas pu éviter la fissuration de l'échantillon, sa densité reste faible, et sa microstructure poreuse et fissurée.

Il ressort de ces tests qu'au-delà d'une température de 950 °C, l'alliage FeSi₂ peut se former et que la pression doit être supérieure à 10 MPa pour densifier les échantillons. Finalement, le dernier essai a été réalisé en se basant sur les paramètres de l'expérience No.5 mais pour lequel le rapport atomique Fe:Si a été modifié à 2:5 et les conditions opératoires suivaient:

- 1 Montée en température de 20 à 900°C (50 °C/min) sous 50 MPa
- 2 Abaissement de la pression à 30MPa avant de remonter à 1075 °C (25 °C/min) sous 30MPa

- 3 Montée à 1075 °C (25°C/min) sous 30MPa et maintien pendant 6 min à 1075°C
- 4 Diminution de la température à 750°C (25°C/min) sous 50MPa puis maintien pendant 60 min à 750°C sous 50MPa.

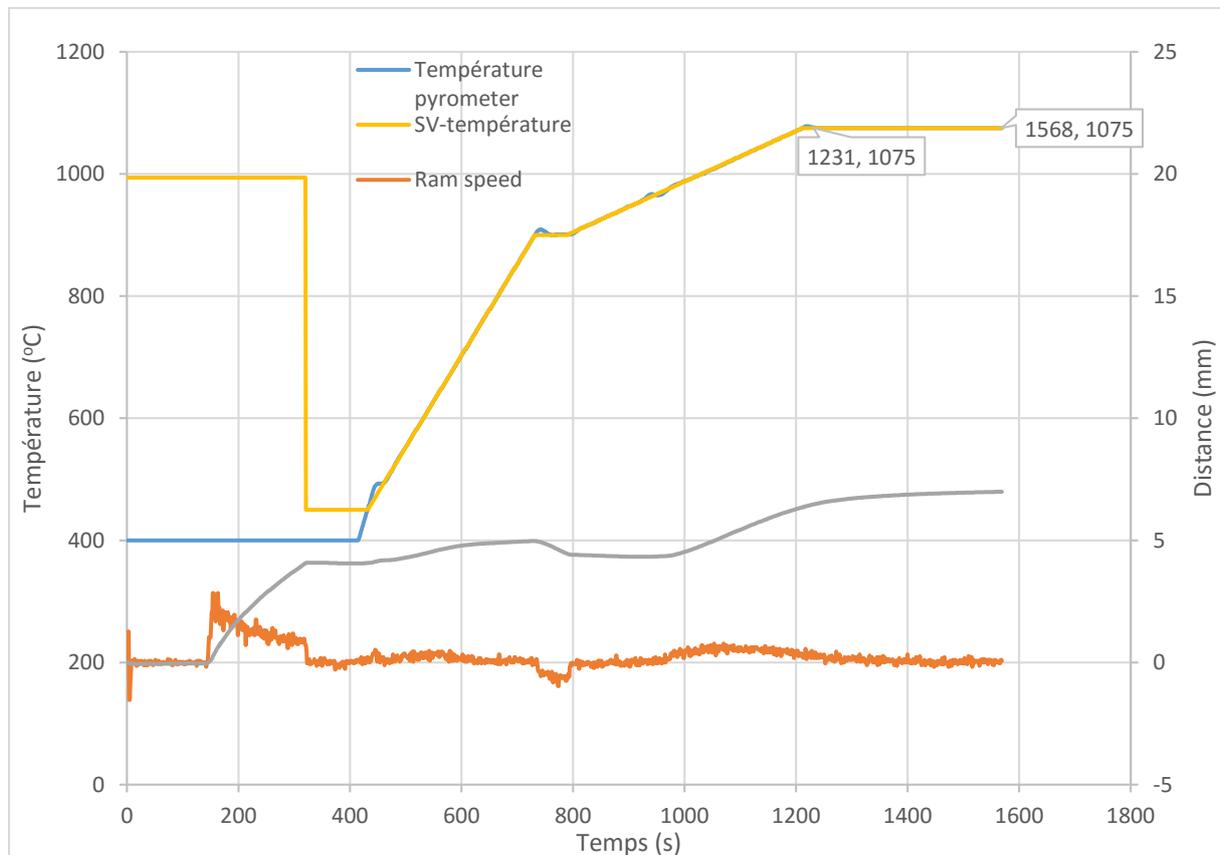


Figure III. 40 Evolution de la température, du retrait et de la dérivée du retrait en fonction du temps sur l'échantillon No.5

III. 4.2 Résultats des expériences No.5 et No.7

Des analyses par microscopie optique ont été effectuées sur les deux essais menés jusqu'au bout (sans arrêt de la machine) et pour lesquels un bloc a été obtenu, Figure III. 41. La densité de ces blocs a été mesurée par pesage (densité =masse/volume).

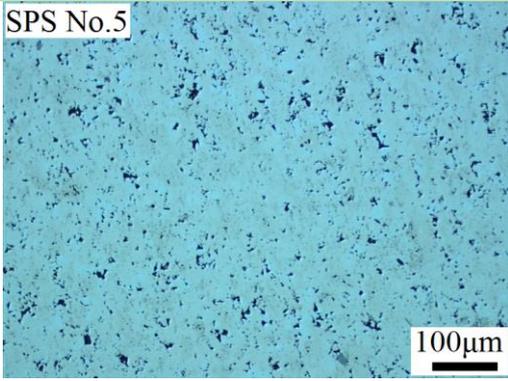
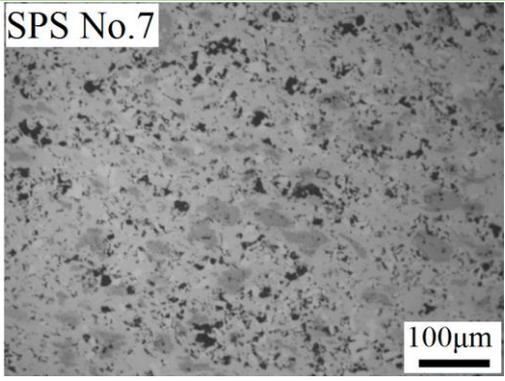
Expérience	No.5	No.7
Densité	4.45 g/cm ³	4.02 g/cm ³
Image par MO		

Figure III. 41 Microscopie optique et la densité des échantillons

Sur la Figure III. 41, la densité est maintenant plus importante que celle obtenue avec la méthode précédente, bien que des pores soient toujours présents. La meilleure densité mesurée est 93.3% de la densité théorique, résultat qui reste comparable avec les résultats obtenus par d'autres auteurs. Des analyses DRX ont été effectuées sur ces échantillons, données sur la Figure III. 42. Compte tenu des conclusions précédentes, seuls les commentaires de l'essai No.5 et de l'essai No.7 seront donnés.

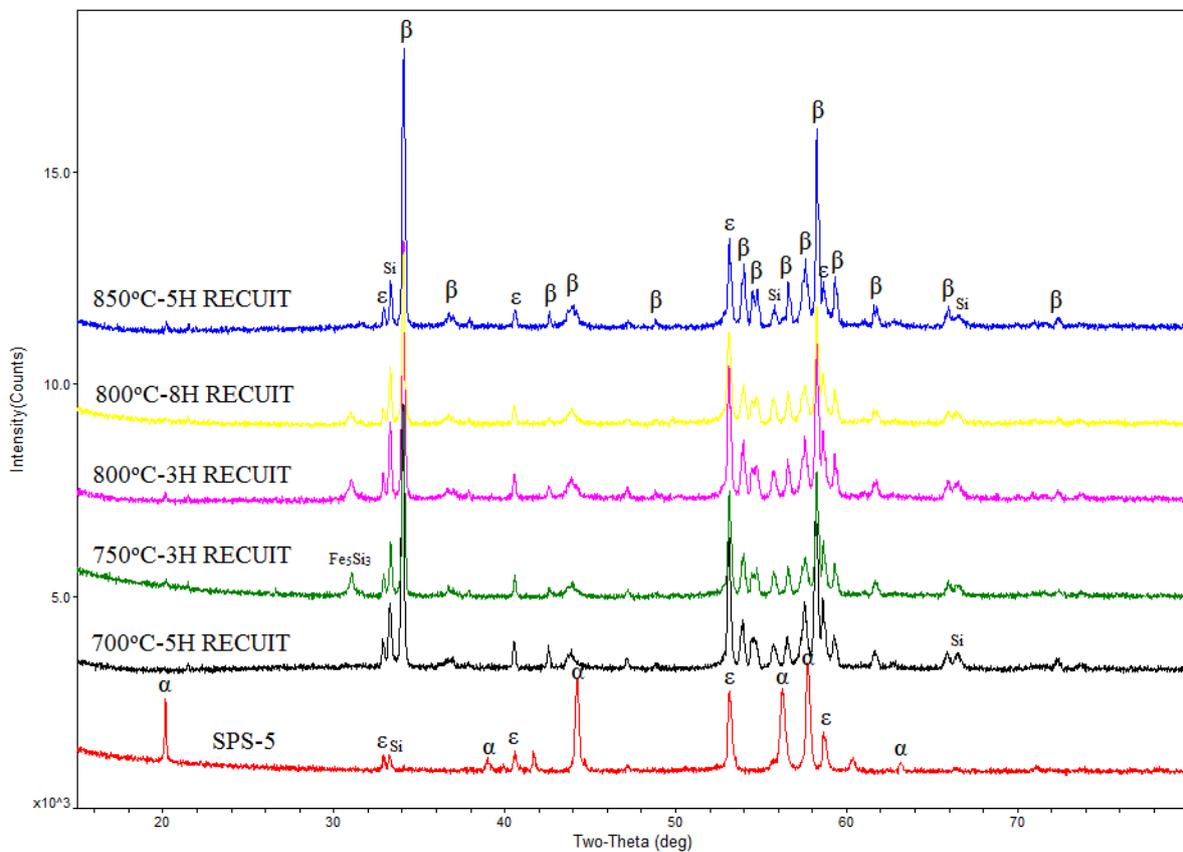


Figure III. 42 Analyses DRX de l'essai No.5 avant et après recuit

Selon les résultats de DRX, l'échantillon No.5 possède les phases α -Fe₂Si₅, ϵ -FeSi et un peu de silicium. Après les différentes conditions de recuit, les phases ont été transformées en β -FeSi₂, entre l'angle de 2θ 32.5 et 33.5, 53.5 et 53.5, 55.5-56.0, 58.5 et 59.0. Il y a des pics correspondant aux phases ϵ et silicium, on peut dire que la phase β n'est pas totale, le temps de recuit n'est pas suffisant.

Les résultats de No.7 sont présentés en suivant.

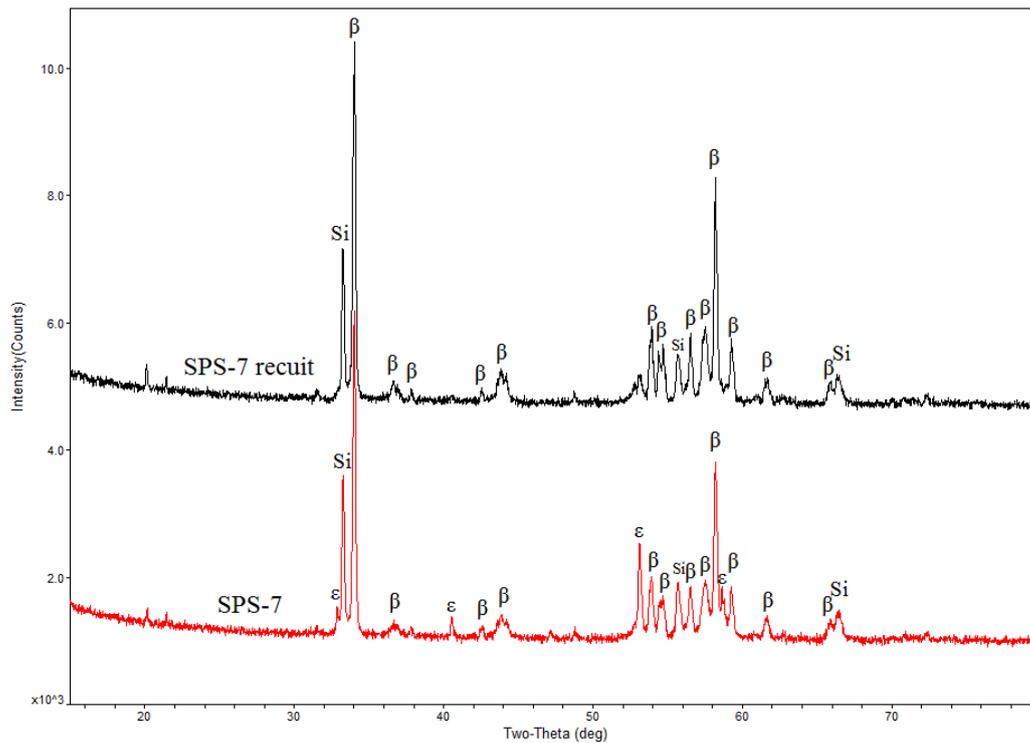


Figure III. 43 Analyses DRX de l'essai No.7 avant et après recuit

Ce spectre montre que la phase principale correspond à la phase β , avec la présence minoritaire de la phase ϵ et de l'élément Si. Après recuit dans le four sous argon à 850°C pendant 5.5 h, la phase ϵ a disparu, mais par contre l'élément Si est toujours présent. Les proportions de chaque phase ont été quantifiées indiquées dans la Figure III. 44 ci-dessous.

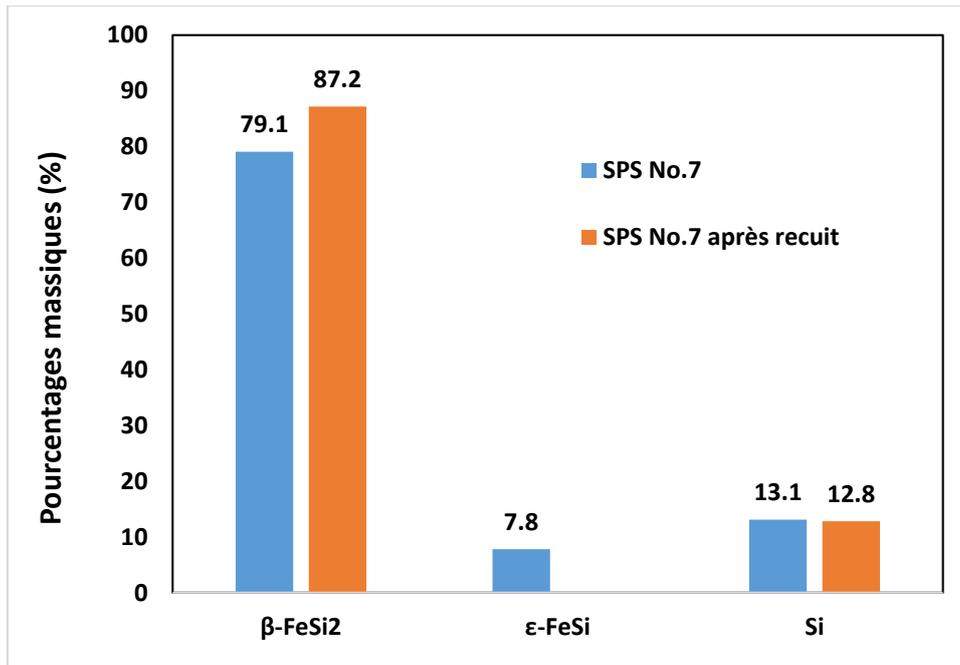


Figure III. 44 Analyse quantitative des phases

Ainsi, le recuit de l'échantillon permet d'éliminer la phase ϵ , mais ne réussit pas à éliminer l'élément Si.

Des analyses MEB et EDS ont complété ces premiers résultats, la Figure III. 45 et leTableau III. 19.

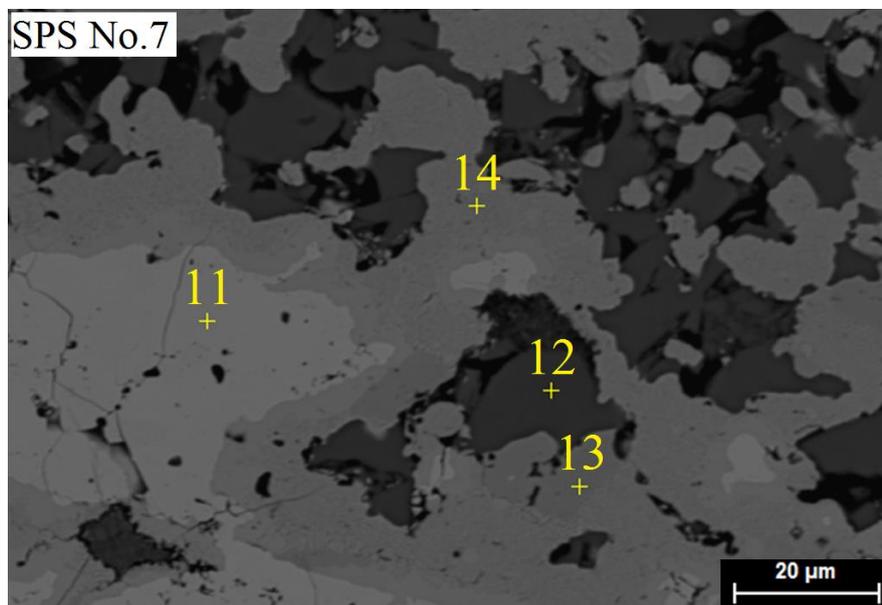


Figure III. 45 Analyses MEB de l'essai No.7

Tableau III. 19 Pourcentage atomique des éléments

Pointage de la zone analysée	Pourcentage atomique (%)			Phase éventuelle
	Si	Fe	Co	
11	49.01	50.99	/	ϵ
12	99.54	0.46	/	Si
13	69.29	25.27	5.44	Co dopé phase β
14	68.00	32.00	/	β
Valeur moyenne	71.46 +/-	27.18 +/-	5.44 +/-	

On constate d'une part que l'échantillon présente des fissures et qu'il contient des pores et d'autre part que sa composition n'est pas homogène, la phase β formée selon la réaction ϵ -FeSi+Si \rightarrow β provoque l'espacement entre les deux phases ϵ -FeSi et Si. Avec l'apparition de cette phase β , il devient difficile d'augmenter son pourcentage même en allongeant considérablement le temps de recuit.

III. 4.3 Résultats des autres expériences (No. 0, 1, 2, 4, 6)

Les analyses DRX ont aussi été conduites sur les autres essais après recuit des échantillons à différentes températures et durées. Les pourcentages massiques de chaque phase détectée sont indiqués dans le Tableau III. 20 en fonction de ces conditions de recuit.

Il apparaît qu'une quantité plus importante de β phase est formée après le recuit et l'échantillon contient très peu de phase ϵ et d'élément Si. Pour les différentes conditions testées, différentes proportions de chaque phase ont pu être mesurées, estimées comme un rapport fonction de la hauteur du pic principal.

Tableau III. 20 Proportions massiques des phases présentes dans les échantillons (Essai No.0 à 6) sous différentes conditions de recuit

No	700 °C-5H (phase %)	750 °C-3H (phase %)	800 °C-3H (phase %)	800 °C-8H (phase %)	850 °C-5H (phase %)	850 °C-6H (phase %)
0	$\beta+\epsilon=$ 91.3+8.7	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 88.5+7.7+3.8	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 90.1+6.7+3.3	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 91.1+6.2+2.7	$\beta+\epsilon=$ 92.6+7.4	$\beta+\epsilon=$ 94.1+5.9
1	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 87.7+8.2+4.2	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 89.2+7.5+3.3	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 91.3+5.3+3.4	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 92.7+3.8+3.4	$\beta+\epsilon=$ 94.5+5.5	$\beta+\epsilon=$ 92.7+7.3
2	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 88.8+6.8+4.4	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 89.5+6.6+3.9	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 90.4+6.7+2.9	$\beta+\epsilon=$ 92.9+7.1	$\beta+\epsilon=$ 96.6+3.4	$\beta+\epsilon=$ 93.9+6.1
4	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 89.7+5.9+4.4	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 71.1+15.6+13.3	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 92.7+3.2+4.1	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 89.1+7.1+3.8	$\beta+\epsilon=$ 95.9+4.1	$\beta=100$
5	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 80.8+11.8+7.3	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 78.7+12.8+8.5	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 80.3+11.8+7.9	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 78.1+12.6+9.3	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 86.8+8.6+4.6	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 85.3+8.2+6.5
6	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 88.7+6.6+4.7	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 88.1+6.9+5.1	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 90.1+4.7+5.2	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 88.5+5.5+6.1	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 92.2+4.9+2.9	$\beta+\epsilon+\text{Si}=$ 93.1+4.2+2.7

Les résultats montrent que plus le temps et la température du recuit sont élevés, plus le pourcentage massique de la phase β est important. Il pourrait être envisagé de prolonger le temps du recuit pour obtenir la seule phase β dans l'échantillon avec des risques que cela ne soit pas économiquement rentable.

En se basant sur les résultats du Figure III. 46, nous avons analysé par MEB et EDS l'échantillon obtenu par l'essai No.4 recuit à 850°C pendant 6h puisqu'il correspond à la proportion massique maximum trouvée (100%).

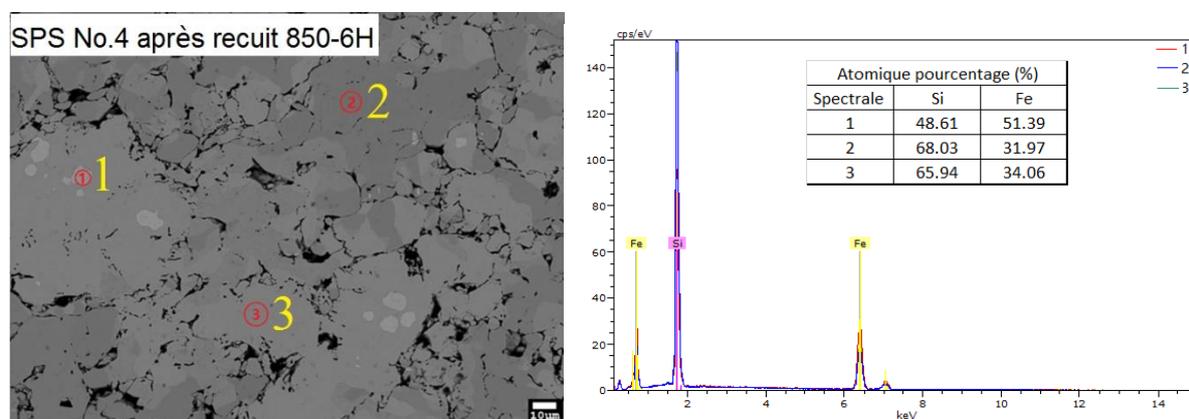


Figure III. 46 Analyses MEB et EDS de l'échantillon No. 4 après recuit à 850 °C pendant 6H

Pour l'échantillon No.4 après recuit, aucun élément Si a été détecté. La couleur blanc (position 1) sur la photo MEB indique la présence d'une faible quantité de phase ϵ après recuit, mais le résultat de l'analyse DRX ne conforte pas ces résultats dus sans doute à sa très faible quantité. Les autres positions (positions 2 et 3) correspondent à la phase β . Des pores et des fissures apparaissent encore au sein de l'échantillon.

III. 4.4 Bilan

Le procédé SPS permet de fabriquer des matériaux plus denses pour lesquels la mesure de leurs performances thermoélectriques est plus facile. Avec cette technique, l'alliage FeSi₂ a rapidement été formé à partir de quelques minutes de mélange des poudres et une densité d'échantillon de 93% par rapport à la valeur théorique a été obtenue.

III. 5 Performance thermoélectrique

III. 5.1 Performance thermoélectrique sur l'échantillon obtenu par frittage dans un four sous vide

Nous avons choisi quelques échantillons après recuit pour tester les propriétés thermoélectriques. La Figure III. 47 donne l'évolution de la conductivité thermique des échantillons (Tableau III. 16) en fonction des conditions de recuit.

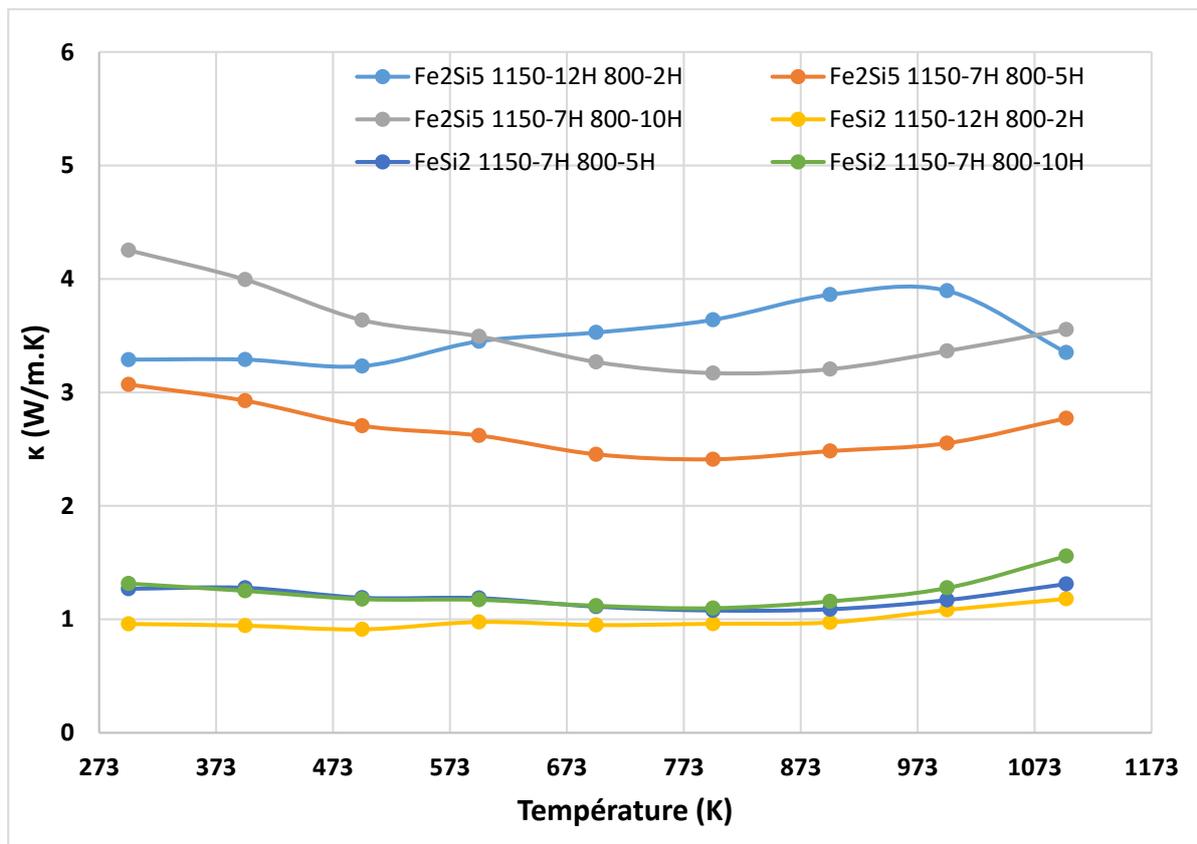


Figure III. 47 Conductivité thermique des échantillons

La conductivité thermique est très faible, inférieure à 5 W/m.K sur tous les échantillons, la conductivité thermique de FeSi₂ est plus basse que celle Fe₂Si₅ certainement liée à une densité plus faible. Bien que nous souhaitons obtenir une conductivité thermique faible, on ne peut pas « sacrifier » la densité au profit de la conductivité thermique, parce que cela entraînerait aussi une faible conductivité électrique et coefficient de SEEBECK qui ne serait pas acceptable pour augmenter la valeur de ZT.

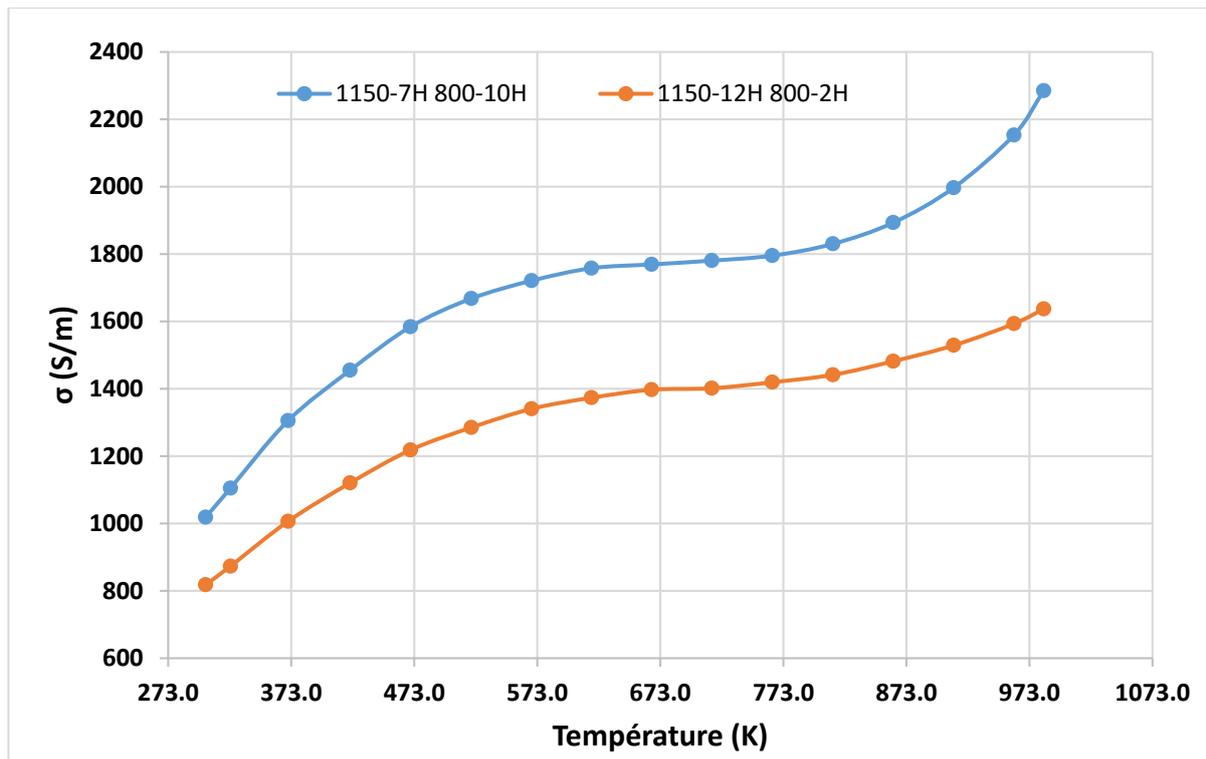


Figure III. 48 Conductivité électrique des échantillons

Avec une densité de l'échantillon très faible, il a été difficile de découper des échantillons aux dimensions de $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 10\text{ mm}^3$ pour tester la conductivité électrique et le coefficient de SEEBECK. Nous y sommes parvenus sur deux échantillons de FeSi₂ l'un (frittage à 1150°C pendant 12h puis recuit à 800°C pendant 2H) et l'autre (frittage à 1150°C pendant 7H puis recuit à 800°C pendant 2H). La valeur de la conductivité électrique reste très faible en raison des nombreux pores et de la faible densité. Dans la plage de température testée, elle est inférieure à 2400 S/m, valeur très éloignée de celles proposées par d'autres chercheurs (10000 S/m) [157].

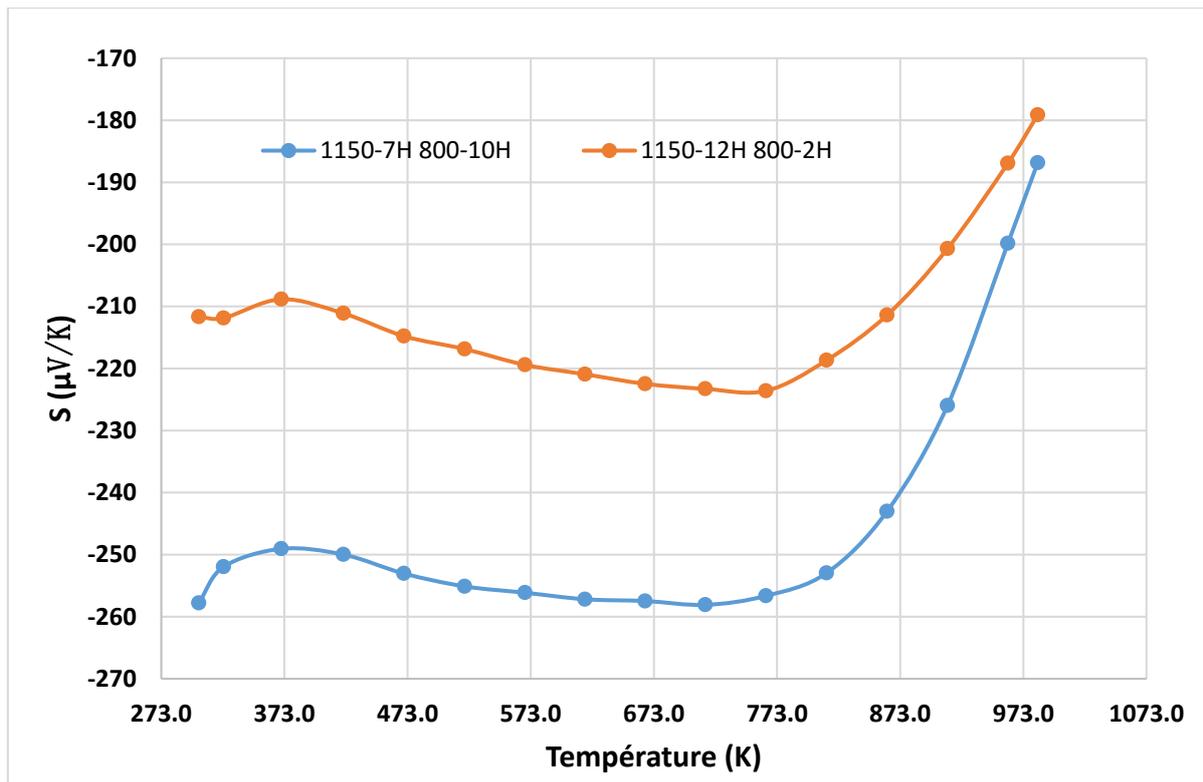


Figure III. 49 Coefficient de SEEBECK des échantillons

En correspondance, la valeur du coefficient de SEEBECK ne dépasse pas 260 $\mu\text{V/K}$, le signal négatif représente le semi-conducteur obtenu de type n les électrons étant les acteurs de la transmission.

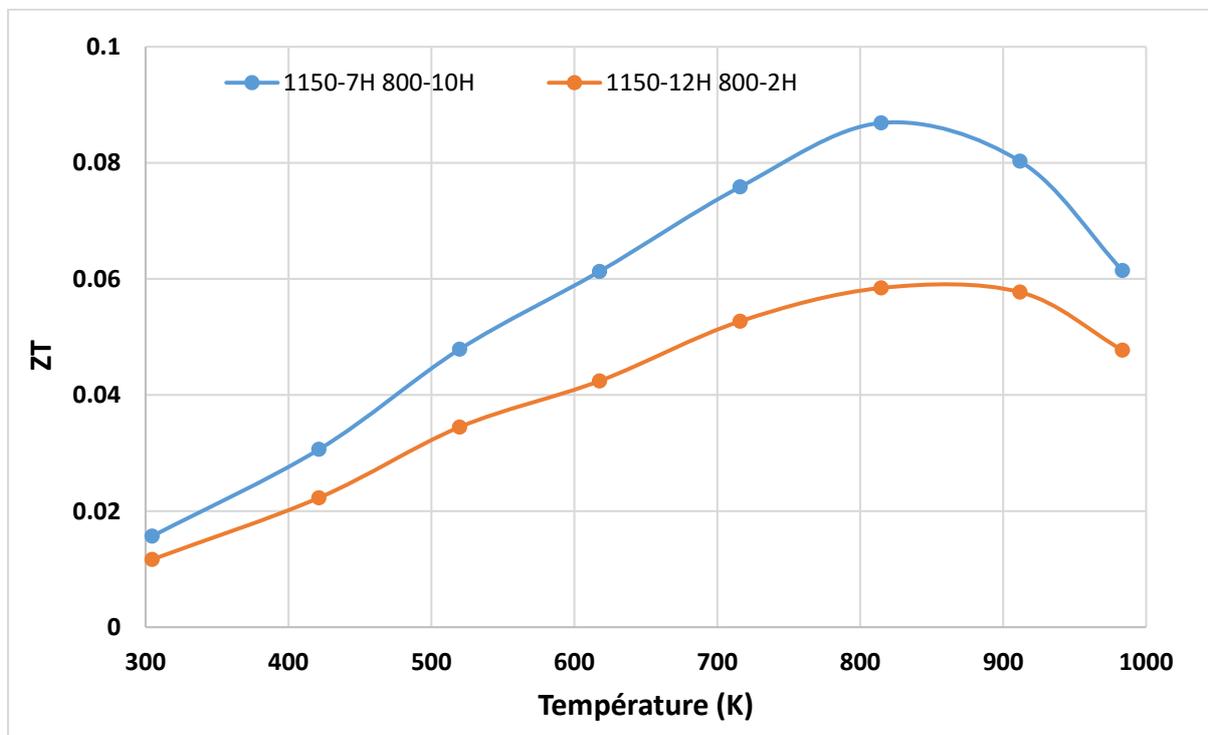


Figure III. 50 Figure du coefficient de mérite

Selon l'équation donnant le facteur de mérite $ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$, on peut évaluer le facteur de mérite adimensionnel (ZT) pour ce matériau. La Figure III. 50 indique que la valeur de ZT est très faible inférieure à 0.1, comparée à la valeur maximale $ZT_{\max}=0.4$ à 700K obtenue pour un dopage Co en *type n* [103].

III. 5.2 Performance thermoélectrique sur l'échantillon réalisé par SPS

Nous avons à nouveau choisi quelques échantillons pour tester les propriétés thermoélectriques (Tableau III-20). Pour tester la conductivité thermique, les échantillons ont été coupés en cylindre de dimension Φ 12.7 mm×2 mm. Pour évaluer la conductivité électrique et le coefficient de SEEBECK, les échantillons ont été coupés en cube de dimensions 2×2×10 mm³ et facteur de mérite adimensionnel (ZT) pour ce matériau a été calculé à partir de l'équation $ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$.

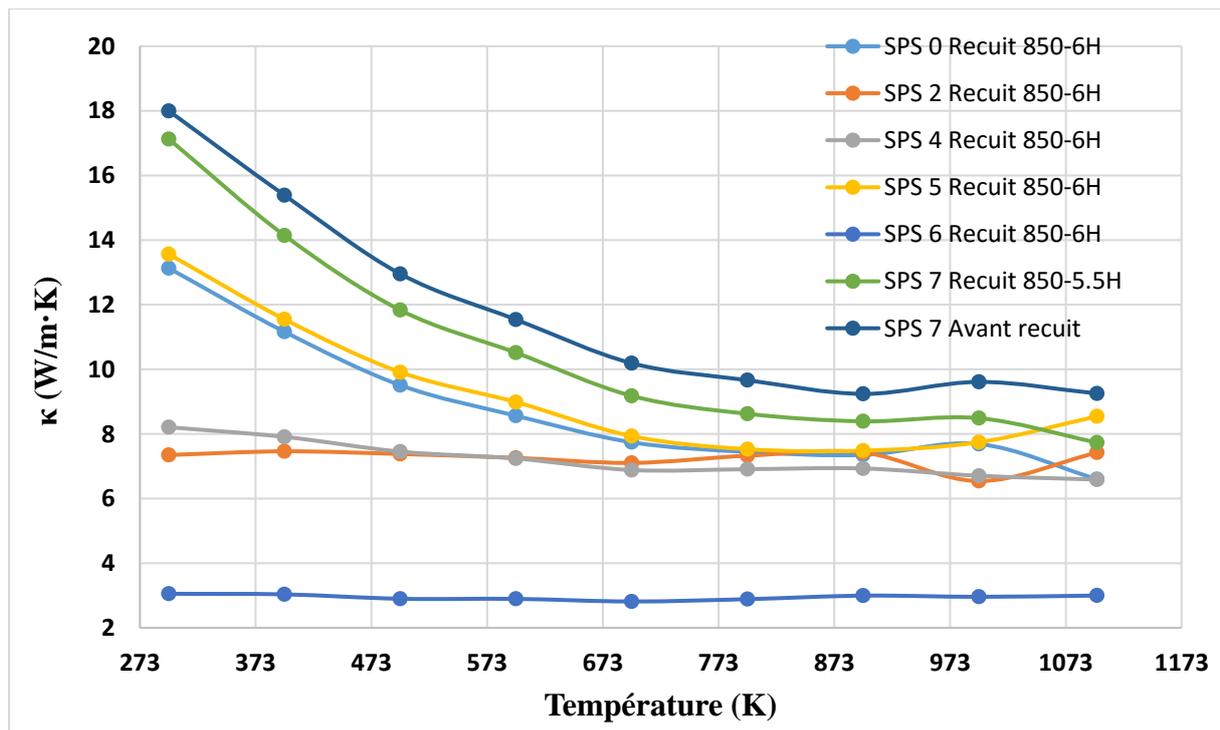


Figure III. 51 Conductivité thermique de l'échantillon par SPS

La conductivité thermique évolue de 3.0 à 18 W/m·K, valeur supérieure à celle obtenue pour l'échantillon fritté dans le tube sous vide (< 5 W/m·K). L'échantillon précédent affichant un nombre de pores plus important provoque une conductivité thermique plus faible.

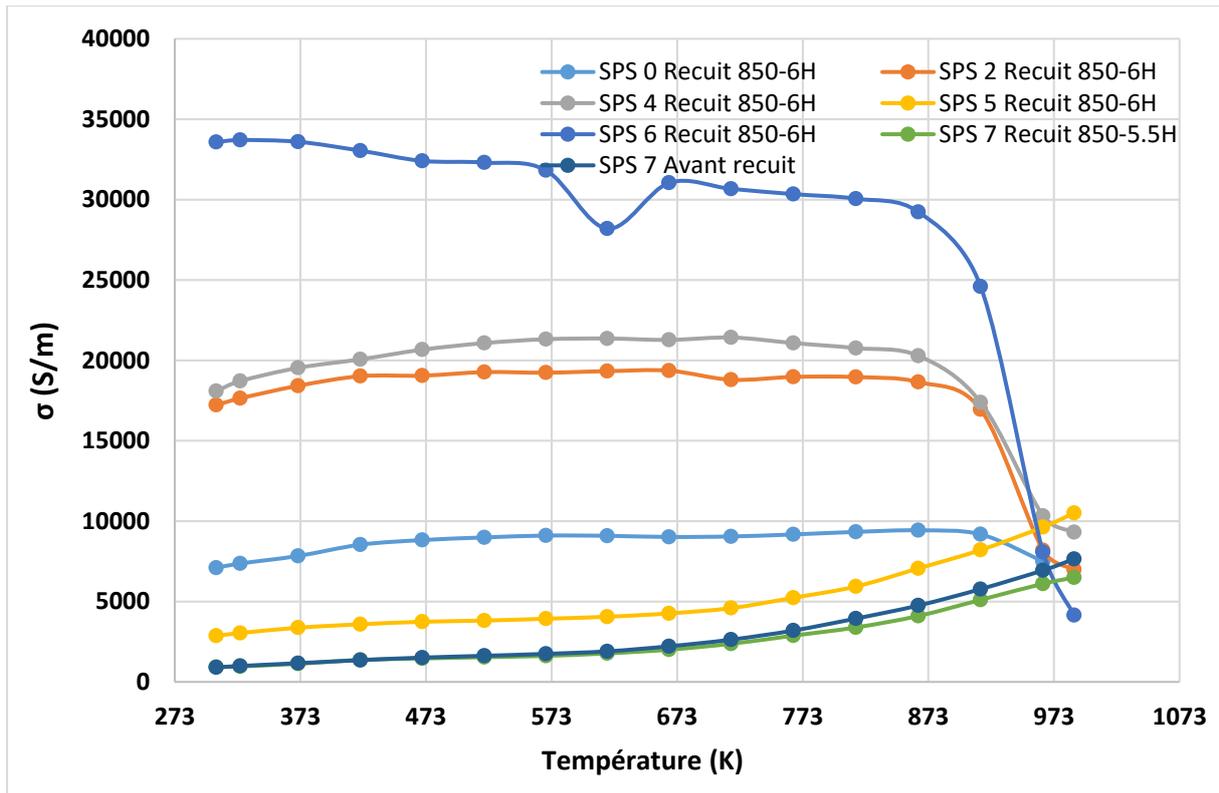


Figure III. 52 Conductivité électrique de l'échantillon par SPS

La conductivité électrique augmente significativement en raison de la densité plus importante permettant d'augmenter sa valeur d'un facteur 10.

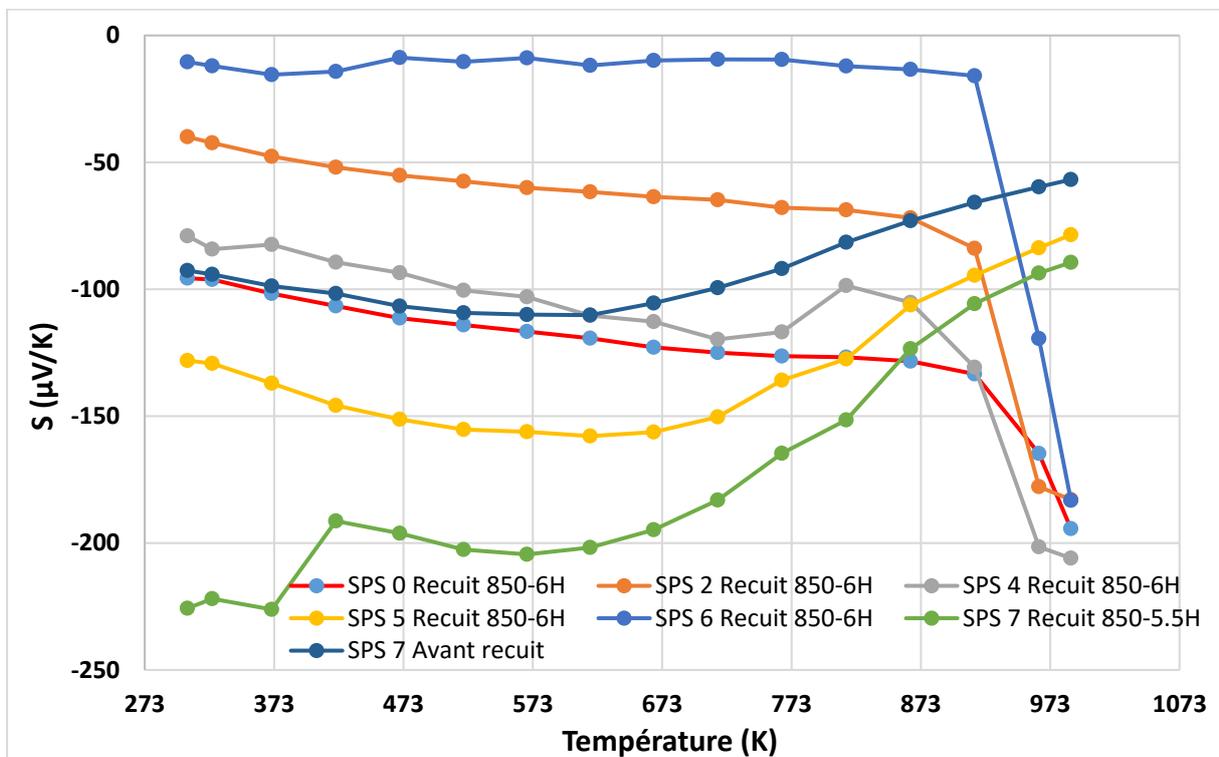


Figure III. 53 Coefficient de SEEBECK de l'échantillon par SPS

Le coefficient de SEEBECK étant sensible aux phases α et ϵ quelle que soit leur quantité, la valeur de coefficient SEEBECK a atteint $-206 \mu\text{V/K}$ pour une température de 716°C . Cette valeur est plus élevée que la valeur obtenu par le frittage laser [100].

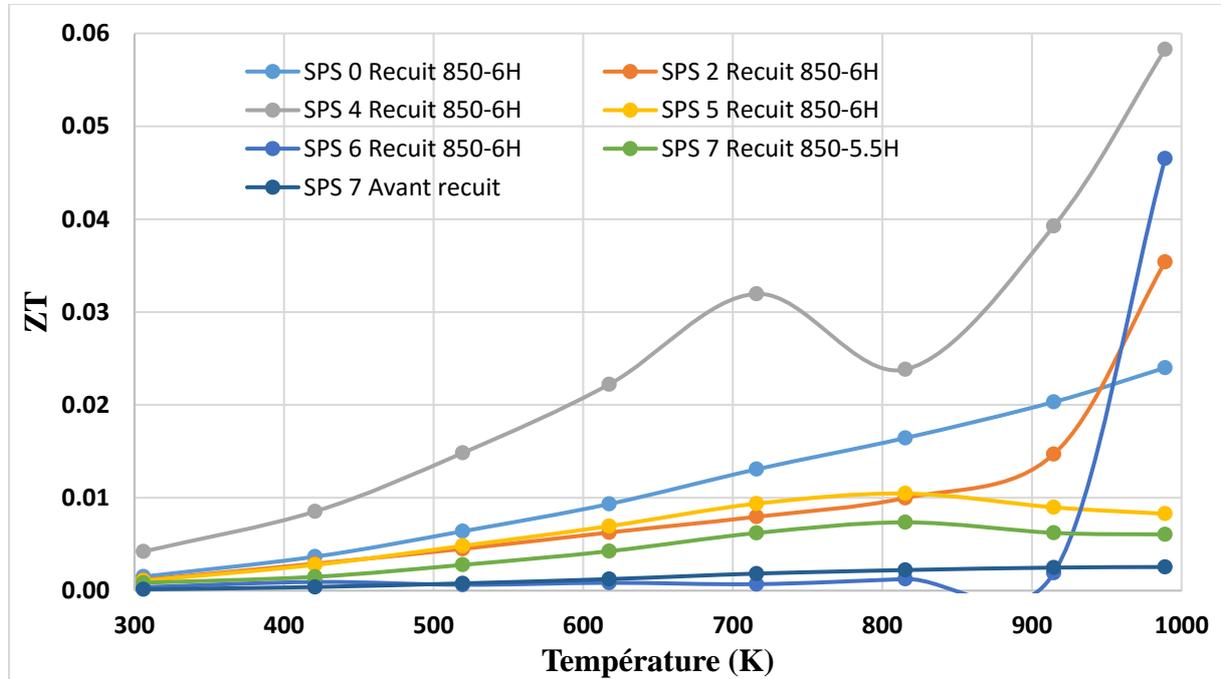


Figure III. 54 Figure de mérite ZT de SPS

Le coefficient de mérite thermoélectrique est inférieur à 0.06 ce qui laisse supposer que la taille de grain est encore trop grande.

III. 5.3 Bilan

La conductivité électrique du bloc réalisé par SPS a pu être augmentée d'un facteur supérieur à 10 en comparaison à la valeur obtenue par frittage au four, mais la conductivité thermique est augmentée aussi due à la réduction de la porosité. Des améliorations de la microstructure de β -FeSi₂ doivent être trouvées maintenant de manière à augmenter le coefficient SEEBECK, puisque la valeur maximale de ce coefficient n'excède pas 0.06 pour une température de 716°C .

Conclusion

A partir du constat de l'échec de l'élaboration des revêtements thermoélectriques par procédé LPPS pour lequel un mélange de poudres Fe et Si est utilisé, nous avons utilisé plusieurs méthodes pour fabriquer le matériau semi-conducteur β -FeSi₂. Les conclusions sont données ci-dessous :

- Avec la méthode SLM, il est difficile voire impossible de façonner un bloc complet, ce matériau étant trop fragile. Cependant, il est possible d'obtenir un bloc d'alliage de fer et silicium assez rapidement.
- Avec la méthode de frittage par compression à froid, le bloc peut être formé mais sa densité est très faible. Des solutions pourraient être apportées pour augmenter sa densité, comme par exemple d'augmenter le temps de mise en forme ou d'augmenter la température.
- Avec la méthode de frittage dans un tube sous vide, correspondant à une amélioration du procédé précédent, elle apporte une solution quant au problème du traitement à haute température, mais ne résout pas celui de la densité, critère inacceptable pour la mesure des propriétés thermoélectriques.
- Avec la méthode SPS, la fabrication du matériau est réalisable. Actuellement, la valeur de ZT n'excède pas 0.06 et pourrait sans doute être augmentée par modification de la microstructure de l'échantillon.

Chapitre IV : Elaboration de revêtements à partir de l'alliage FeSi₂

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux concernant l'élaboration de revêtements β -FeSi₂ par procédé LPPS. Les poudres utilisées pour fabriquer ce revêtement sont issues de la mise en forme de l'alliage FeSi₂ par la méthode SPS comme cela a été détaillé dans le chapitre III. Trois types de d'alliages $\varepsilon+\alpha$ -FeSi₂, β -FeSi₂ et Si+ β -FeSi₂ ont été successivement projetés sur deux types de substrats (céramique, acier inoxydable 316L). La composition de la poudre initiale et des dépôts a été déterminée par DRX. Les dépôts ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB), par EDS, par microscopie optique (MO).

IV. 1 Paramètres expérimentaux pour la réalisation des revêtements

IV. 1.1 Caractéristiques des poudres utilisées

A partir des conclusions données dans le chapitre III, nous avons choisi de travailler avec les lots de poudres No.4 et No.7 obtenus par technique SPS puisque leurs conditions d'élaboration permettaient d'obtenir le plus fort taux de phase β . Ces échantillons ont été dans un premier temps écrasés et broyés jusqu'à l'obtention de poudres, puis dans un deuxième temps collés grâce au liant PVA pour augmenter la coulabilité de la poudre et permettre son injection et finalement sa projection. Les poudres ont été enfin tamisées et seuls les diamètres inférieurs à 80 μm ont été conservés pour la projection.

Trois essais ont été menés correspondant :

- 1- Aux caractéristiques de la poudre (référence LP. 1) données en Figure IV. 1 où sont précisés sa morphologie, son diamètre moyen, ses phases. On constate que les phases α et ε présentes dans le bloc initial restent présentes dans le mélange indiquant que le procédé de broyage n'a pas modifié la proportion massique des phases à savoir 15.3 % pour la phase ε et 84.7% pour la phase α . La phase α -FeSi₂ se présente sous la forme tétragonale tandis que la phase ε -FeSi est sous la forme cubique. Comme vu précédemment, ces deux phases pourront être transformées en phase β par réaction péritectique.

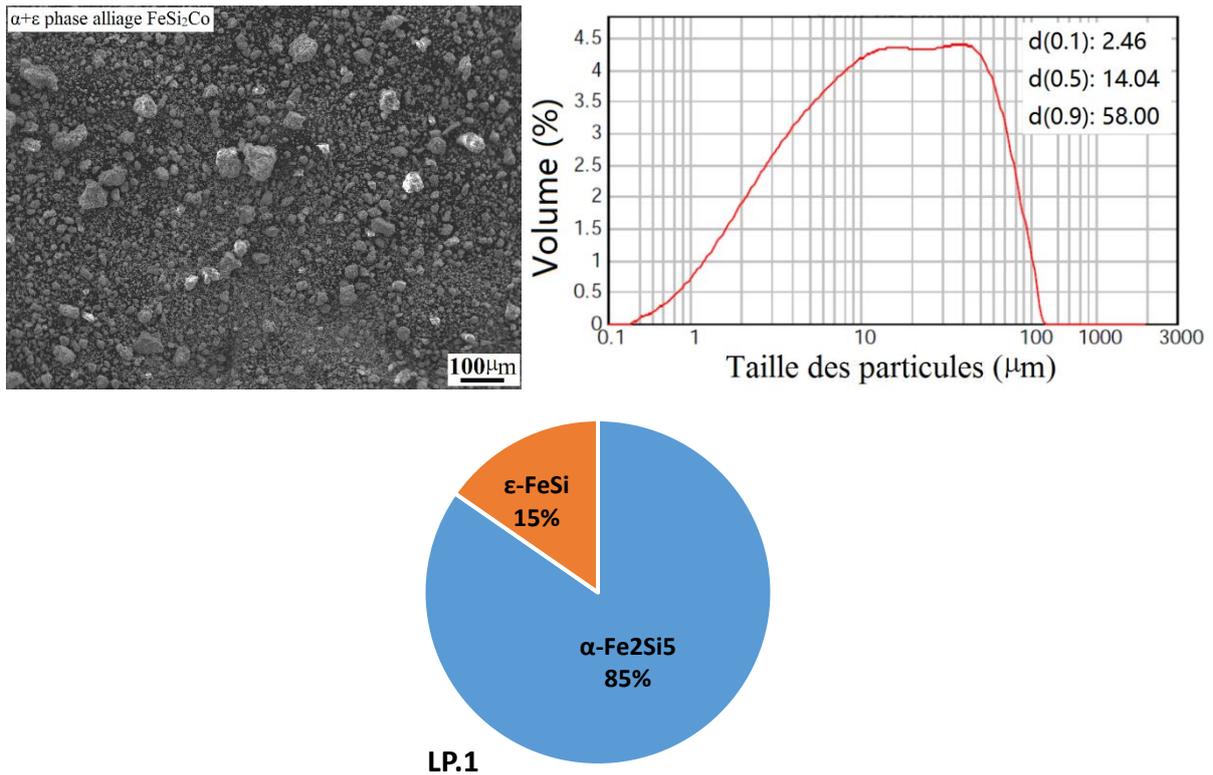
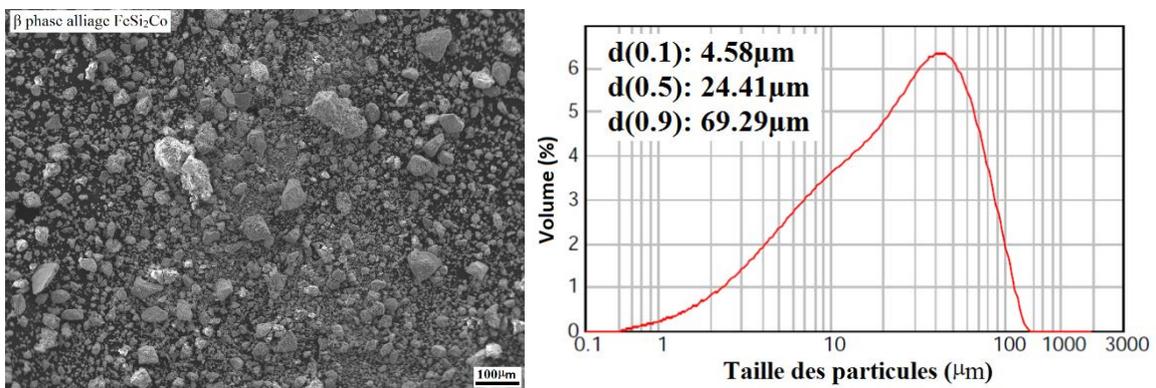
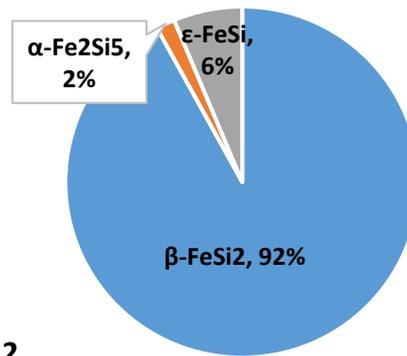


Figure IV. 1 Caractéristiques de la poudre utilisée pour la projection (LP. 1)

2- Aux caractéristiques de la poudre (référence LP. 2) données en Figure IV. 2 où sont précisés sa morphologie, son diamètre moyen, ses phases. Cette poudre provenant du recuit de l'échantillon à 850 °C pendant 6 h dans le four sous argon a été soumise aux mêmes conditions de tamisage que celles de l'essai 1. La phase principale de cet échantillon est la phase β avec quelques traces de phases α et ϵ . La proportion massique de la phase β est 92.0%, 6.3% pour la phase ϵ et 1.7 % pour la phase α .

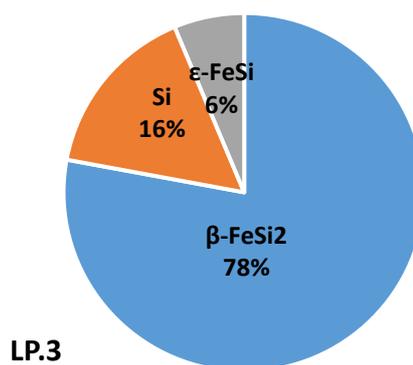
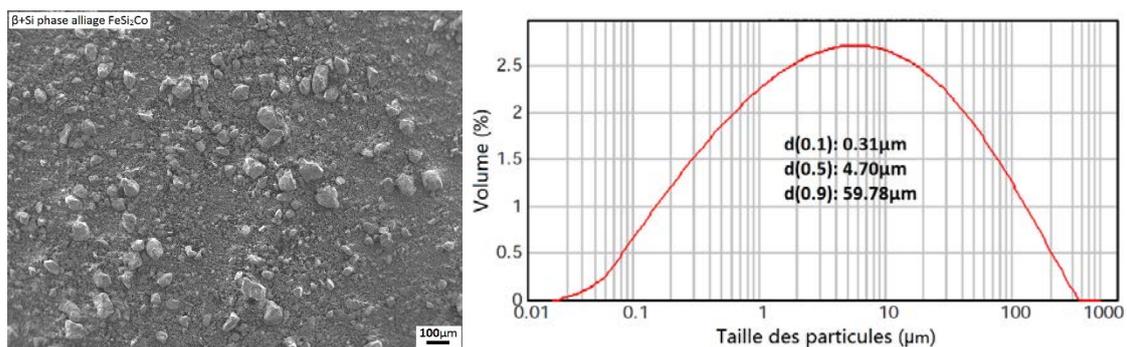




LP.2

Figure IV. 2 Caractéristiques de la poudre utilisée pour la projection (LP. 2)

3- Aux caractéristiques de la poudre (référence LP. 3) données en Figure IV. 3 où sont précisés sa morphologie, son diamètre moyen, ses phases. Cette poudre provenant du recuit de l'échantillon No.7 a été également soumise aux mêmes conditions de tamisage que les deux précédentes. La phase principale de cet échantillon est la phase β avec quelques indices de phases Si et ϵ . La proportion massique de la phase β est 78.0%, 6.3% pour la phase ϵ et 15.8% pour la phase Si.



LP.3

Figure IV. 3 Caractéristiques de la poudre utilisée pour la projection (LP. 3)

IV. 1.2 Conditions expérimentales

Le Tableau IV. 1 présente les conditions expérimentales retenues pour la projection des poudres. Quel que soit l'essai réalisé, les paramètres de projection ont été conservés identiques et seuls les substrats en céramique et inox ont été employés compte tenu de la fragilité du substrat Si sous les conditions de projection à haute température.

Tableau IV. 1 Paramètres expérimentaux utilisés pour l'élaboration des dépôts

Paramètre			
Poudre	LP. 1	LP. 2	LP. 3
Pression (mbar)	150	104	108
Température de préchauffage (°C)	700/750	700	/
Distance de projection (mm)	250		
Substrat	Céramique (Al ₂ O ₃), Acier inoxydable 316 L		
Intensité de courant (A)	700		
Débit de gaz Ar (L/min)	50		
Débit de gaz H₂ (L/min)	8		
Puissance (kW)	47.6	44.8	45.5
Tension électrique (V)	68	64	65
Débit de gaz porteur Ar (L/min)	2.4		
Epaisseur des dépôts (μm)	210	230	150

IV. 2 Résultats des analyses sur les différents revêtements

IV. 2.1 Résultats sur les revêtements conduits par LP. 1

L'analyse par microscopie optique de la microstructure des dépôts obtenus est représentée sur la Figure IV. 4.

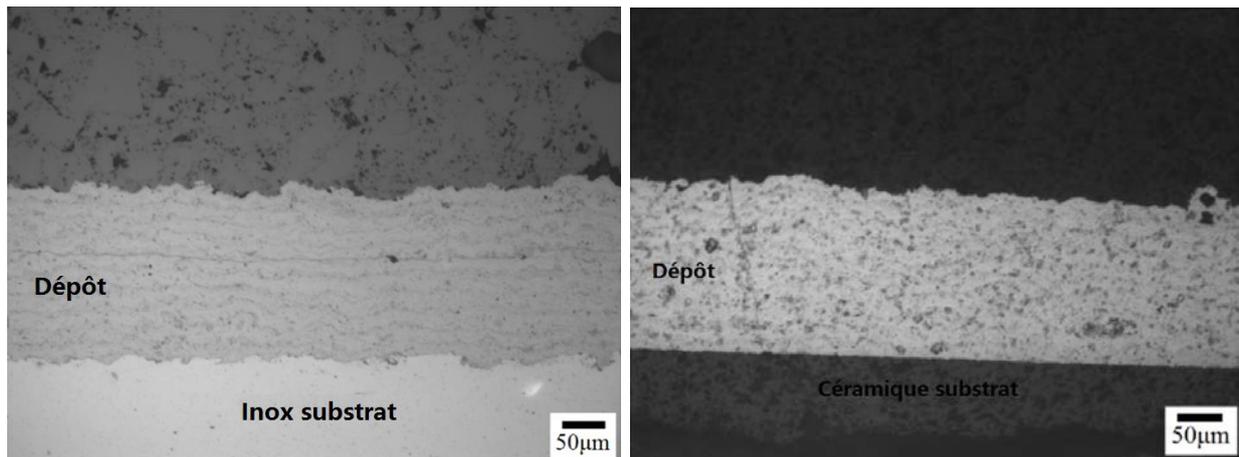


Figure IV. 4 Analyse par MO du revêtement élaboré avec la référence LP. 1

Selon les images de la Figure IV. 4, on observe que le dépôt est dense sur le substrat en inox et qu'il est constitué par l'empilement de couches successives ce qui est typique des revêtements formés par projection thermique. Sur le substrat en céramique en revanche, des pores et des fissures sont visibles. L'épaisseur de ces deux dépôts est d'environ 210 µm. En complément, des analyses DRX ont été effectuées sur ces mêmes dépôts, Figure IV. 5.

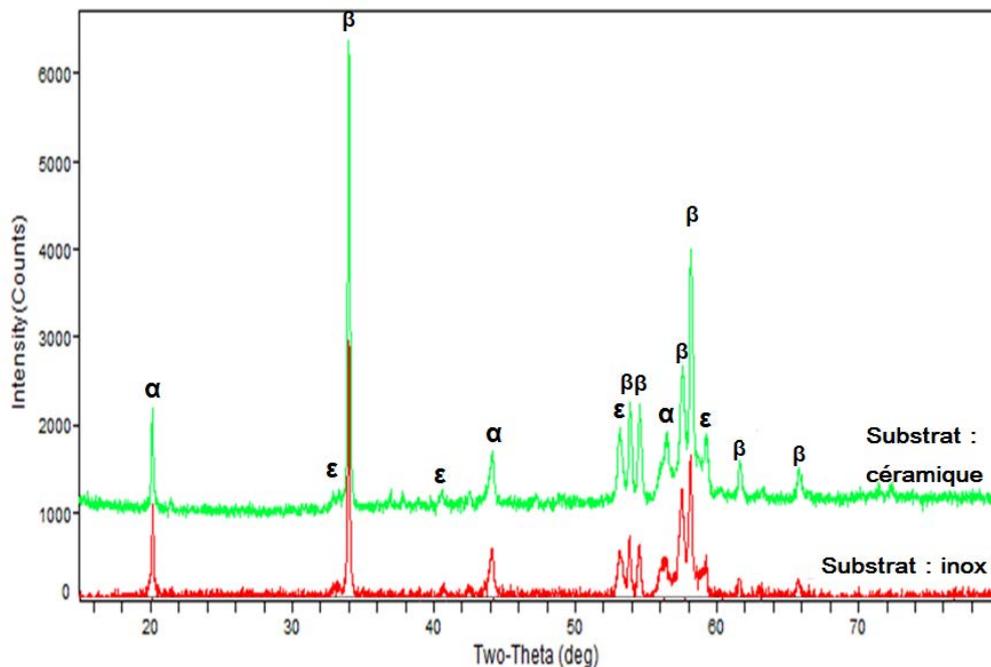


Figure IV. 5 Analyses DRX de revêtements projetés avec la référence LP. 1

On remarque que la phase principale présente dans le revêtement est la phase β où persistent quelques traces de phases ε et α . Malgré tout avec une proportion massique initiale de phases α et ε de 84.7% et 15.3% respectivement dans la poudre, il apparaît que la transformation des phases ε et α en phase β a bien été obtenue au cours de la projection grâce à l'initiation de la

réaction péritectique dans le plasma jet. La Figure IV. 6 indique les pourcentages massiques de chaque phase dans le dépôt.

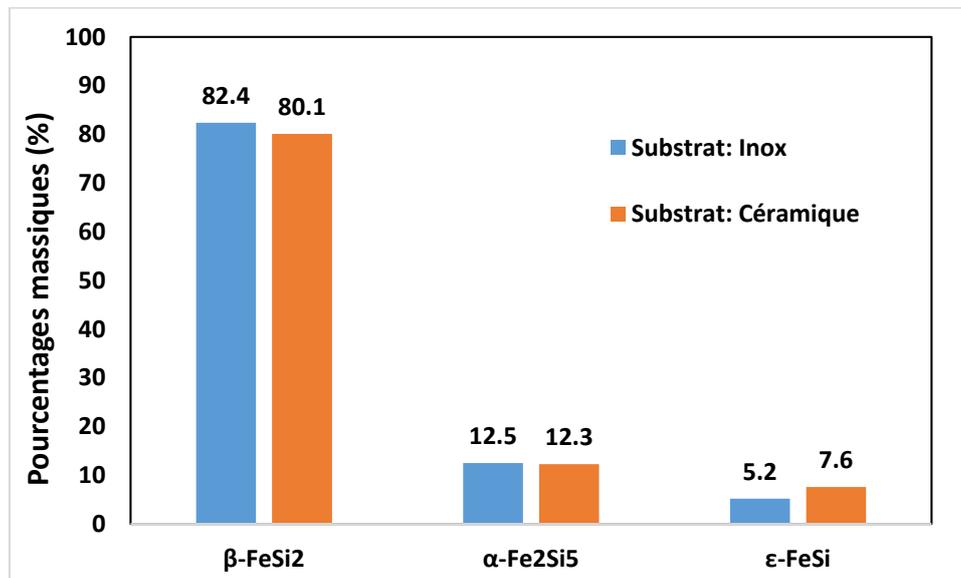


Figure IV. 7 Pourcentages massiques de chaque phase présente dans les dépôts projetés sur substrat inox et céramique avec la référence LP. 1

Le pourcentage massique maximal obtenu pour la phase β est de 82.4 % pour le dépôt projeté sur le substrat en inox. Ces résultats sont encourageants et invitent dans l'avenir à se focaliser sur l'optimisation des paramètres de projection pour obtenir un dépôt se présentant sous la phase β complète.

Ces dépôts ont ensuite subi un post traitement à 800°C pendant 1h sous gaz protecteur d'argon. Les photos par microscopie optique des revêtements sur substrat céramique et inox sont données en Figure IV. 8 et celles des analyses DRX correspondantes en Figure IV. 9.

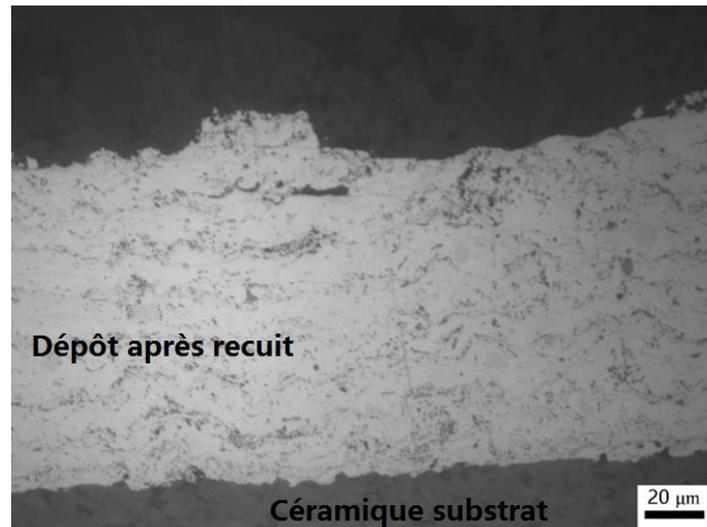


Figure IV. 8 Photo par microscopie optique du revêtement déposé sur substrat céramique et substrat inox après recuit à 800°C pendant 1h

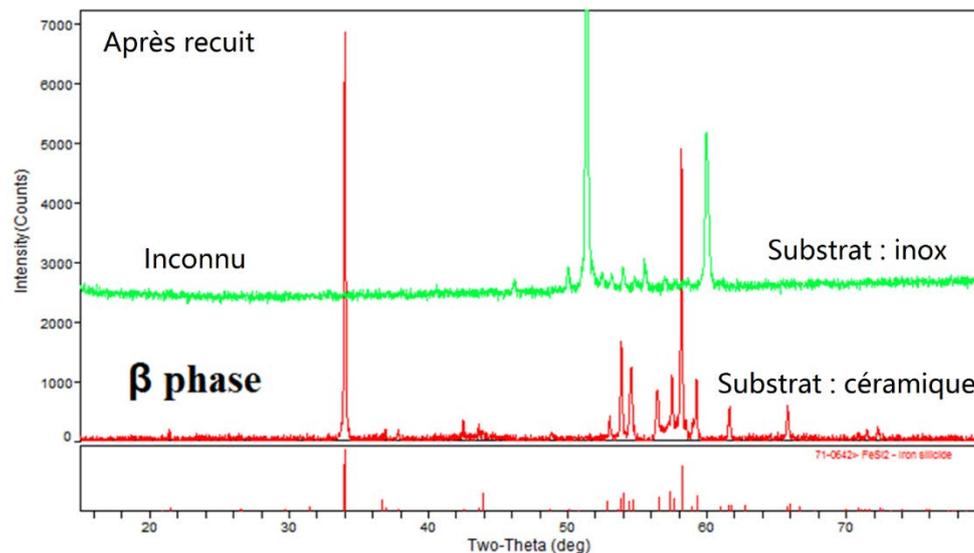


Figure IV. 9 Analyse DRX des revêtements projetés sur substrat céramique et inox après recuit à 800°C pendant 1h

On constate que le revêtement a été densifié sur le substrat céramique car seule la phase β est présente dans ce revêtement. Ainsi, le recuit permet de promouvoir cette transformation de phase et aussi de densifier les dépôts. En revanche, dans le revêtement déposé sur le substrat en inox, le post traitement a provoqué l'apparition d'une nouvelle phase qui sans doute est survenue par réaction chimique entre le revêtement et le substrat. Les analyses MEB et EDS affichées en Figure IV. 10 et Figure IV. 11 renseignent du phénomène qui a pu se produire.

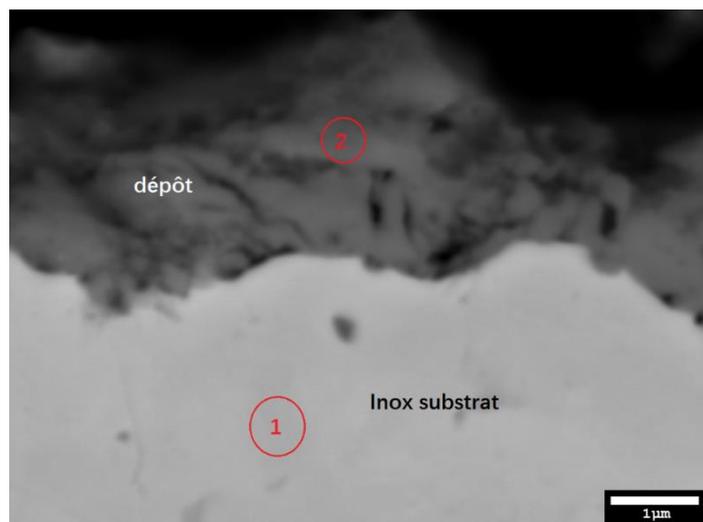


Figure IV. 10 Analyse MEB du revêtement projeté sur substrat inox après recuit à 1073 K pendant 1h

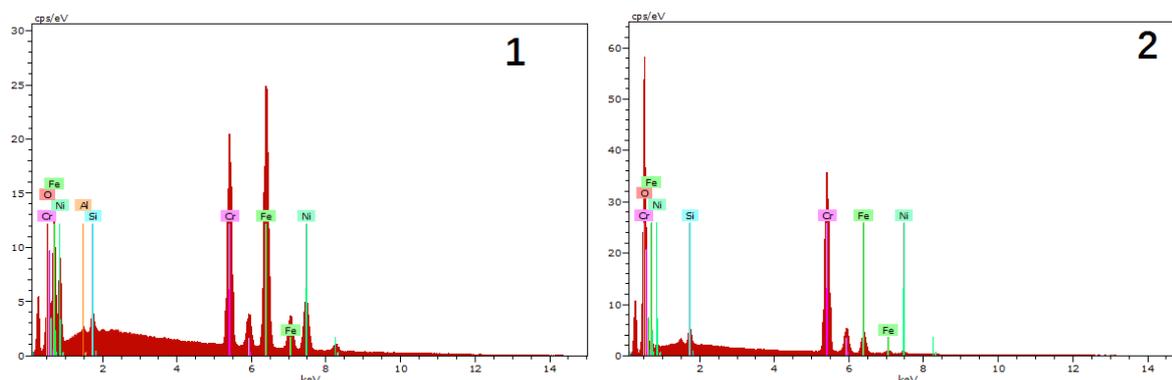


Figure IV. 11 Analyses EDS du revêtement projeté sur substrat inox après recuit à 1073 K pendant 1 h

On constate tout d'abord une nette réduction de l'épaisseur du dépôt après le recuit à 800 °C pendant 1 h sous gaz protecteur passant de 210 μm à 2 μm seulement, laissant à penser qu'une réaction a eu lieu entre le revêtement et le substrat inox ou encore qu'une évaporation a pu se produire au cours du recuit. Les deux zones pointées 1 et 2 sur la Figure IV. 10 ont été analysées par EDS, le résultat est le suivant : les phases dans le substrat inox (1) et dans le dépôt (2) sont sensiblement identiques mais en proportion différente signifiant alors qu'une réaction chimique a été provoquée entre le dépôt et le substrat inox.

Enfin, une série d'essais a été effectuée pour différentes températures de préchauffage du substrat en céramique afin de connaître l'influence de ce paramètre sur les phases présentes dans le revêtement. Les températures choisies sont 973 K et 1023 K. La Figure IV. 12 donne les proportions massiques des phases dans le revêtement.

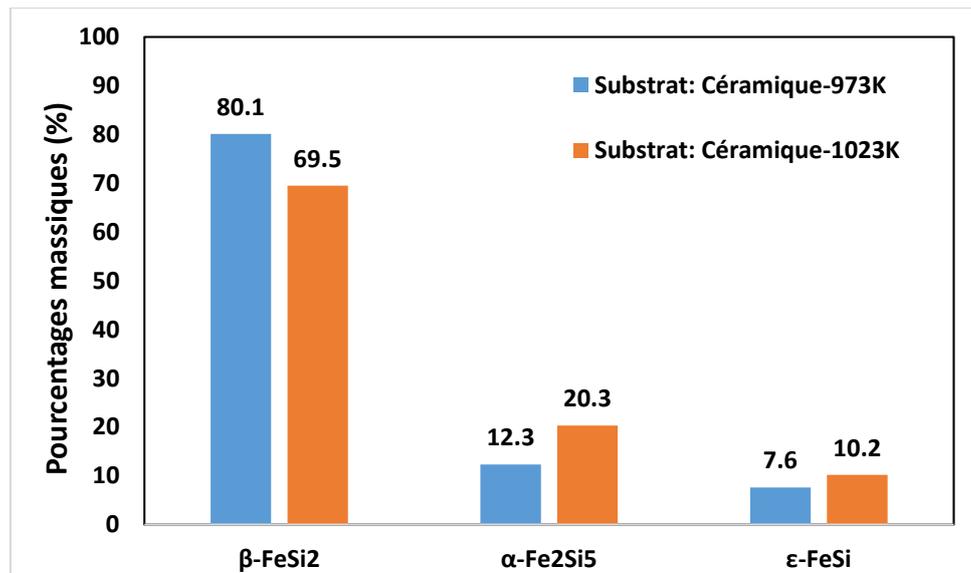


Figure IV. 12 Pourcentages massiques de chaque phase dans le dépôt après préchauffage du substrat céramique avec la référence LP. 1

Il semble que la température de préchauffage plus faible facilite la transformation en phase β . En raison de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et du revêtement, il devient difficile pour le revêtement d'adhérer au substrat si aucun préchauffage n'est réalisé.

IV. 2.2 Résultats sur les revêtements élaborés avec la référence LP. 2

Pour la 2^{ème} poudre composée de 92.0% de phase β , 6.3% de phase ϵ et 1.7% de phase α , les mêmes paramètres opératoires de projection ont été conservés. La microstructure des revêtements est donnée en Figure IV. 13.

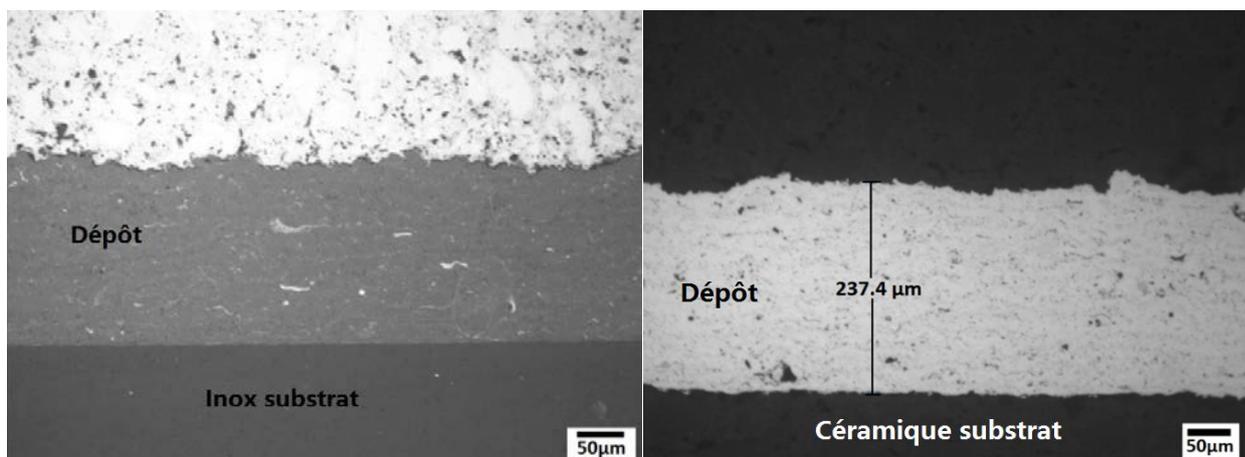


Figure IV. 13 Photo par microscopie optique du revêtement élaboré avec la référence LP. 2

Il apparaît que les dépôts sur les deux substrats sont relativement denses en particulier sur le substrat acier inoxydable 316 L avec l'observation d'empilements successifs de couches, pour une épaisseur d'environ 230 μm . Les analyses DRX de ces dépôts sont présentées en Figure IV. 14.

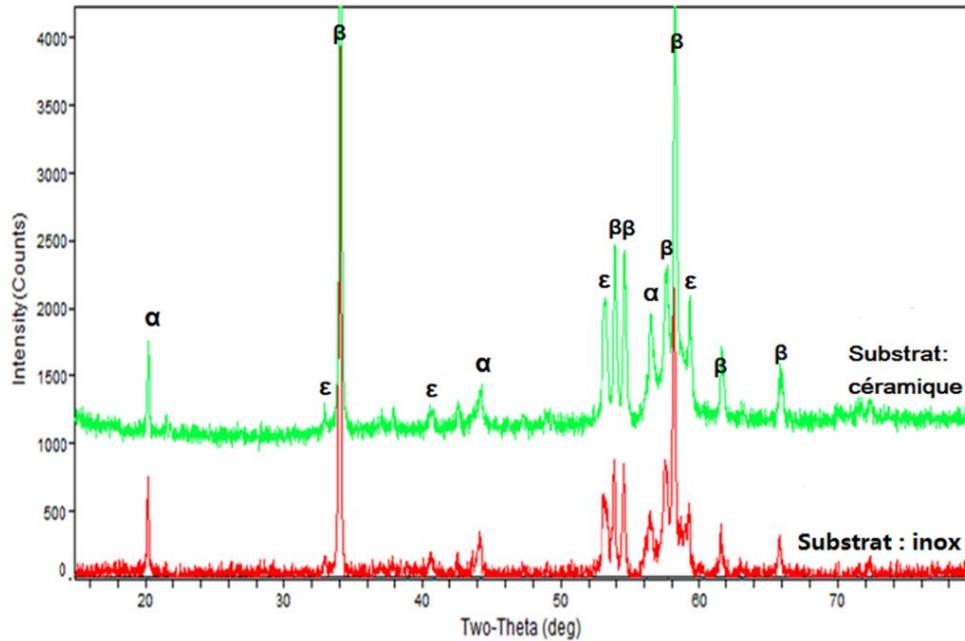


Figure IV. 14 Analyses DRX du revêtement avec la référence LP. 2

On remarque que les phases trouvées (α et ϵ) coïncident avec celles mentionnées précédemment pour LP. 1 et que bien que la proportion initiale en phase β soit plus importante maintenant, cela ne se répercute pas ensuite sur les phases et leurs proportions présentes dans le dépôt comme indiqué par la Figure IV. 15. En effet, la proportion massique en phase β passe de 92 % initialement à 87 % dans le dépôt après projection indiquant qu'au cours de la projection une transformation de la phase β en phase α et ϵ a eu lieu.

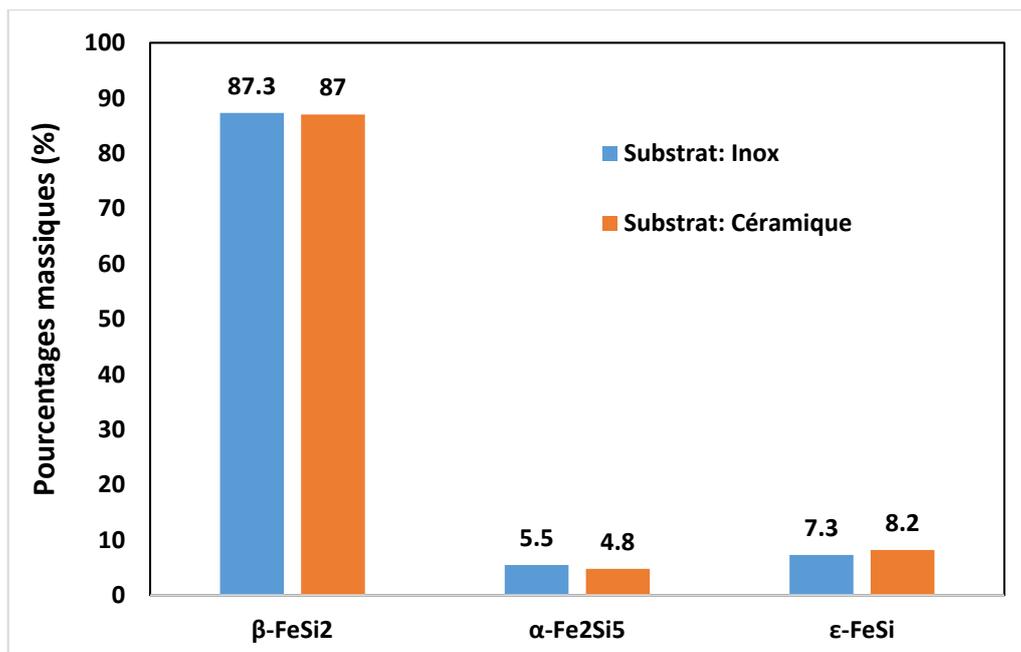


Figure IV. 15 Pourcentages massiques de chaque phase présente dans les dépôts projetés sur substrat inox (a) et céramique (b) avec la référence LP. 2

Comme précédemment encore, afin d'augmenter autant que faire ce peu la phase β dans le dépôt, les échantillons ont été recuits dans un four sous vide sous gaz protecteur d'argon. Après un recuit à 800 °C pendant 1 heure, on constate que la phase dans le revêtement élaboré sur le substrat en céramique est totalement changée en phase β mais que par contre une phase indésirable est apparue dans le revêtement obtenu sur le substrat inox, Figure IV. 16. Ce résultat est cohérent avec le résultat obtenu pour l'essai 1 précédent. Une réaction chimique est survenue entre le substrat et le revêtement comme expliqué par les analyses MEB et EDS, Figure IV. 17.

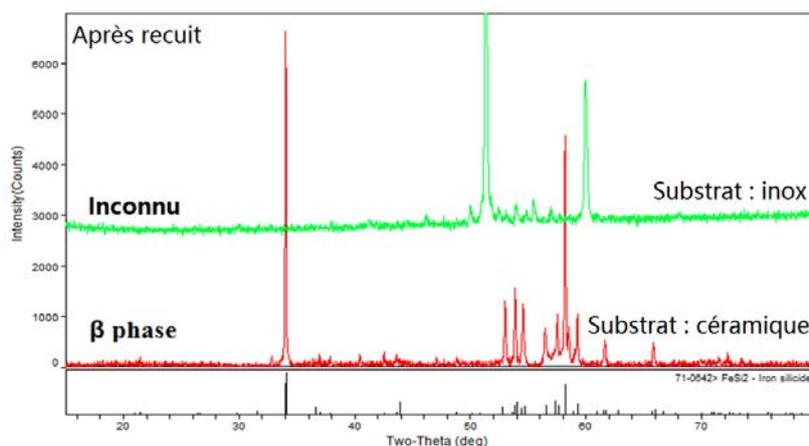


Figure IV. 16 Analyses DRX des revêtements projetés sur substrats céramique et inox après recuit à 800°C pendant 1h

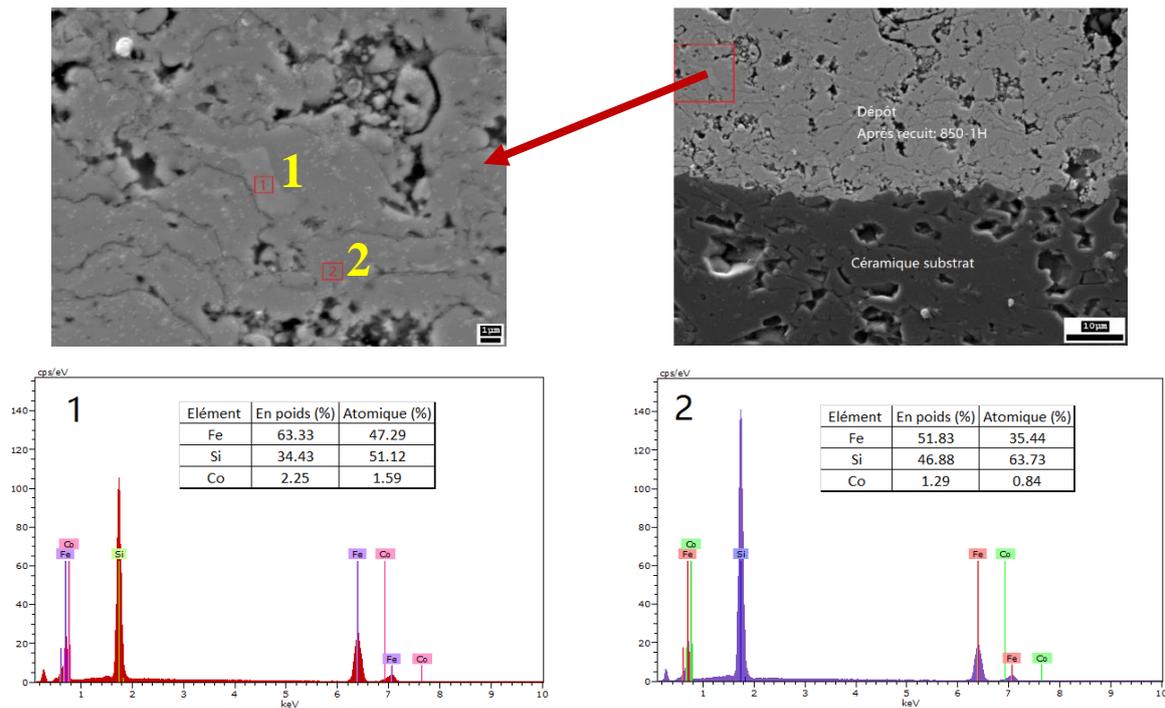


Figure IV. 17 Analyses MEB et EDS de revêtement projeté sur substrats céramiques après recuit à 800°C pendant 1h

Cependant, alors que l'analyse DRX confirme bien la présence de la phase β complète, par l'analyse EDS, on constate que pour la position 1, le rapport atomique 1: 1 est légèrement modifié signifiant alors qu'une autre phase existe. Cette autre phase pourrait correspondre à la phase ϵ et bien qu'en très petite quantité, elle justifie d'un dépôt qui ne présente pas 100 % de phase β .

Pour le dépôt sur substrat en inox, après recuit, la phase a totalement changé, comme montré sur la Figure IV. 18.

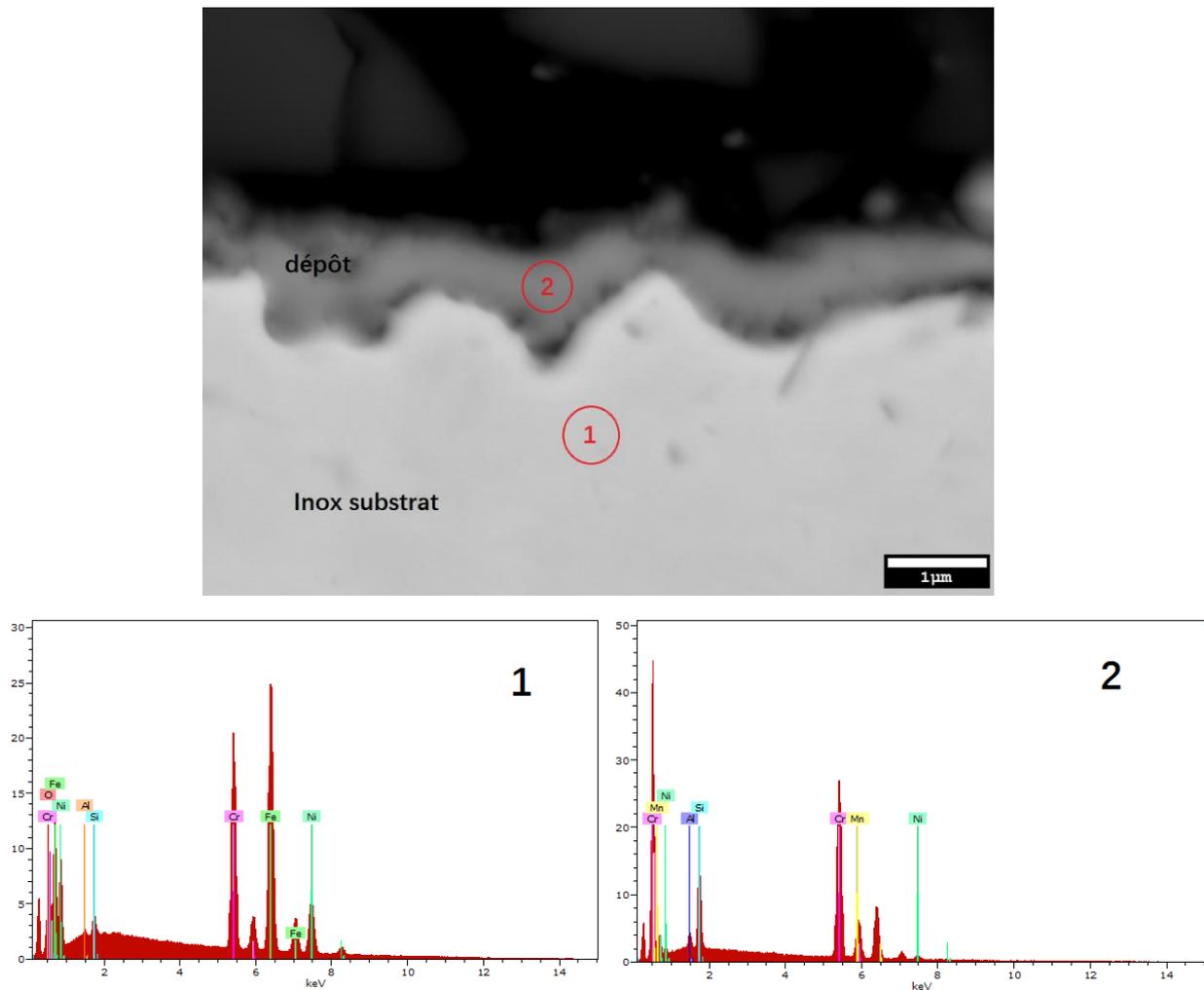


Figure IV. 18 Analyses MEB et EDS du revêtement projeté sur substrat inox après recuit avec la référence LP. 2

Les compositions des deux zones pointées (1 et 2), l'une dans le substrat inox (1) et l'autre dans le dépôt (2), sont sensiblement identiques, mais différent en proportions. Cela permet de conclure qu'en effet une réaction chimique entre le dépôt et le substrat inox a eu lieu nécessitant la projection préalable d'une couche céramique pour éviter ce type de réaction.

IV. 2.3 Résultats sur les revêtements élaborés avec la référence LP. 3

Pour la 3^{ème} poudre composée de 78.0% de phase β , 6.3% de phase ε et 15.8% de phase silicium, projetée avec les mêmes paramètres opératoires, la microstructure des revêtements est donnée en Figure IV. 19.

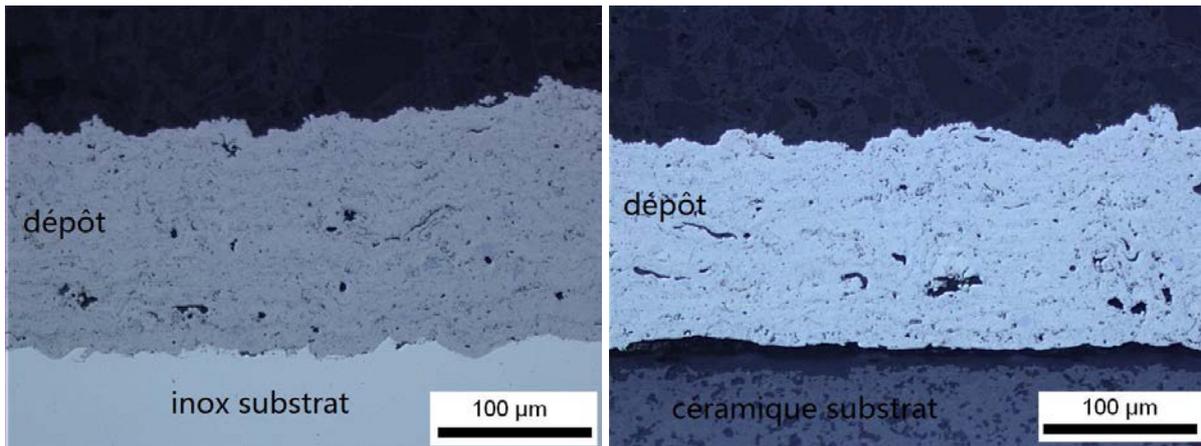


Figure IV. 19 Analyse par MO du revêtement élaboré avec la référence LP.3

Il apparaît que les dépôts sur les deux substrats sont relativement denses en particulier sur le substrat inox avec l'observation d'empilements successifs de couches, pour une épaisseur d'environ 150 μm. Les analyses DRX de ces dépôts sont présentées en Figure IV. 20.

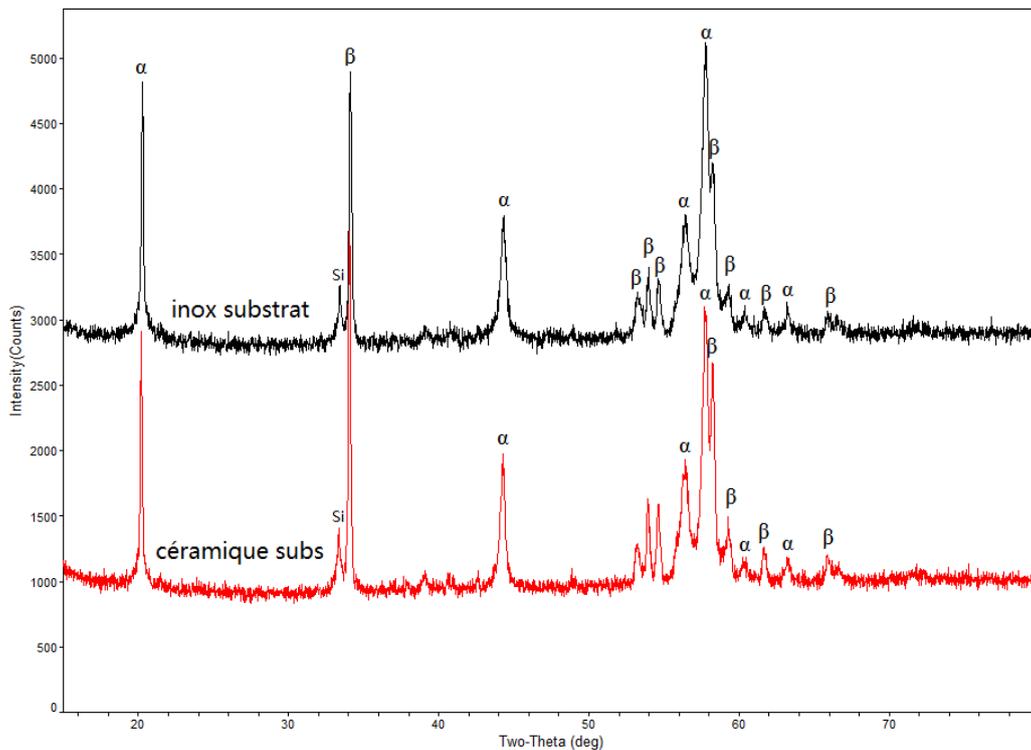


Figure IV. 20 Analyses DRX du revêtement avec la référence LP. 3

On remarque que les phases trouvées après projection plasma sont α , Si et β , et que la phase ϵ n'existe plus dans le dépôt. Ainsi, par projection LPPS, la réaction entre les phases ϵ et Si a été initiée et a permis la transformation de la phase ϵ en phase α . La proportion massique en phase β passe de 78 % initialement à 67.7 % dans le dépôt après projection signifiant qu'au

cours de la projection une transformation de la phase β en phase α a eu lieu, avec une augmentation de 27.3% au départ jusqu'à dans le dépôt sur céramique substrat.

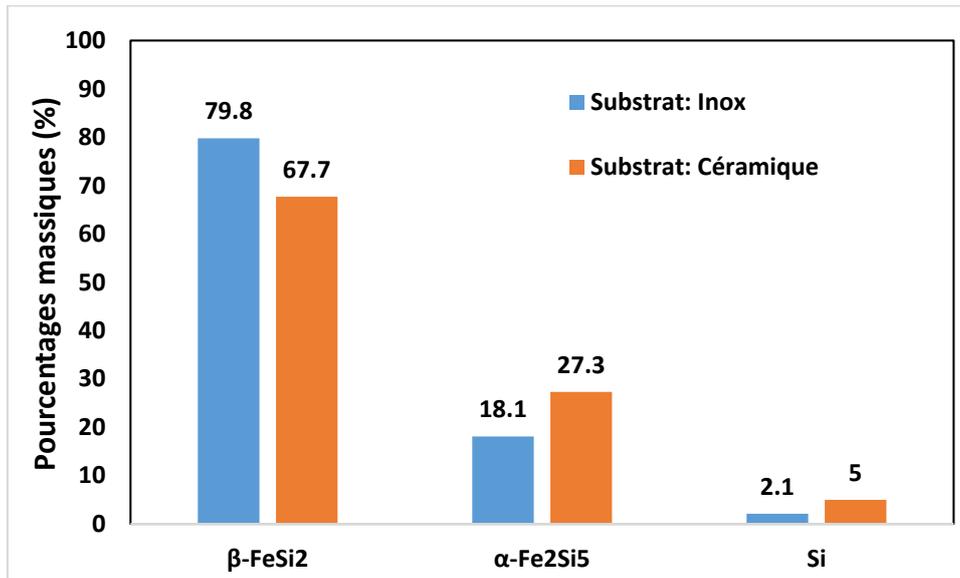


Figure IV. 21 Pourcentages massiques de chaque phase présente dans les dépôts projetés sur substrat inox et céramique avec la référence LP. 3

IV. 2.4 Calcul de la taille de grain

Pour évaluer les effets des procédés sur la taille des grains, on a calculé la taille des grains sur les échantillons No. 4 et No. 7 obtenus par la technique SPS. Ces valeurs sur le bloc ont été comparées à celles sur le dépôt réalisé par projection LPPS. Ainsi, sont analysés ensemble les résultats sur l'échantillon de SPS No. 4, sur le revêtement élaboré avec la référence LP. 2, sur l'échantillon de SPS No. 7 et sur le revêtement élaboré avec la référence LP. 3. Selon l'équation de Scherrer :

$$L = K\lambda/B_L \cos \theta$$

où L est la taille de cristallite moyenne, B_L est la largeur à mi-hauteur du pic, K est constante de Scherrer (égale généralement à 0.89), λ est la longueur d'onde de la lumière incidente et θ est l'angle de Bragg, on peut calculer la valeur de L .

Afin de mesurer avec précision la valeur de B_L , on a utilisé les analyses DRX. On a évalué les pics compris entre 33-35°, on a choisi un incrément de 0.004 degrés et une vitesse de balayage est 1 seconde/étape. Dans l'étude actuelle, les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker AXS-D8 Focus (Allemagne) équipé d'une anticathode en cobalt ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Les résultats du calcul sont présentés en le Tableau IV. 2 :

Tableau IV. 2 Taille de cristallite moyenne sur le procédé LPPS

Echantillon	Taille de cristallite moyenne (nm)
SPS No. 4 après recuit 800 °C-6 H	156.2
Dépôt avec la référence LP. 2 sur inox substrat	66.4
Dépôt avec la référence LP. 2 sur céramique substrat	96.7
Dépôt avec la référence LP. 2 sur céramique substrat après recuit	114.7
SPS No. 7	119.7
Dépôt avec la référence LP. 3 sur inox substrat	69.4
Dépôt avec la référence LP. 3 sur céramique substrat	70.0

Il est clair que la taille de cristallite est plus petite sur le dépôt obtenu par procédé LPPS que sur le bloc formé par SPS passant d'une valeur supérieure à 120 nm à des valeurs les plus faibles de l'ordre de 70 nm pour le dépôt sur le substrat inox. On peut dire alors que le procédé LPPS permet d'affiner les grains cela étant dû aux écarts de températures très importants provenant du chauffage de la poudre par le jet et ensuite de son refroidissement sur le substrat.

La réduction de taille des grains contribue à améliorer la valeur de ZT, en réduisant en particulier la conductivité thermique du matériau. Bien que nous n'ayons pas testé les propriétés thermoélectriques, il peut être pressenti que la valeur de ZT du dépôt sera supérieure à celle du bloc fabriqué par SPS.

IV. 2.5 Mesure de la conductivité électrique des revêtements

La conductivité électrique de ces dépôts, réalisés à partir de l'Essai 1, 2 et 3 a finalement été mesurée par la méthode quatre-pointes. Les tests ont été conduits à température ambiante sous pression atmosphérique. Le Tableau IV. 3 ci-dessous donne les résultats des mesures de la conductivité électrique des différents dépôts.

Tableau IV. 3 Conductivité électrique des revêtements sur substrat céramique

Revêtement référence	Conductivité électrique (S·cm⁻¹)
Revêtement avec la référence LP. 1	10.44
Revêtement avec la référence LP. 1 après recuit	1.20
Revêtement avec la référence LP. 2	13.77
Revêtement avec la référence LP. 2 après recuit	1.11
Revêtement avec la référence LP. 3	11.96

D'après les résultats de ces mesures, qui s'accordent avec les résultats trouvés par d'autres auteurs [138, 141, 229, 230], il s'avère que la conductivité électrique des revêtements est largement diminuée après recuit des échantillons et cela quelle que soit la composition du mélange utilisé. La phase ϵ étant une phase métallique et la phase β une phase semi-conducteur, la quantité de phase métallique dans le dépôt est alors plus importante lorsqu'aucun recuit n'est effectué.

Conclusion

Par rapport aux résultats obtenus directement à partir de la poudre originale dans le chapitre III, la poudre d'alliage utilisée dans ce chapitre a permis d'augmenter de façon très significative la proportion de phase β dans les revêtements. Le temps de recuit est aussi considérablement raccourci. Les résultats les plus intéressants peuvent être résumés comme suit :

- Pour les revêtements formés à partir des poudres d'alliage, le procédé LPPS engendre une transformation de phase favorable passant à plus de 82% de phase β sur le dépôt projeté sur le substrat céramique.
- Après recuit à 800°C pendant 1 heure dans le four sous l'argon, des revêtements constitués de phase β entièrement ont été obtenus sur le substrat céramique. En revanche, sur le substrat en acier inoxydable, le dépôt n'apparaît pas sous une phase β complète en raison d'une probable réaction chimique entre le substrat inox et le revêtement.
- Les revêtements sont relativement denses, avec la présence d'une petite quantité de porosités dans le revêtement projeté sur le substrat céramique.
- La taille de cristallite moyenne dans le dépôt est inférieure à 100 nm, inférieure à la valeur du grain calculé après procédé SPS. Il est raisonnable de penser que suivant cette réduction de taille la valeur de du coefficient de mérite sera augmenté avec le procédé LPPS.

Synthèse globale sur la mise en forme de l'alliage:

Procédé	Conditions	Phases obtenues	Avantages	Inconvénients
SLM	100W, environ 400 μ s, 1123 K-recuit 8 H	β	Formation rapide Affinage des cristallites	Formation d'un bloc difficile Tests thermoélectriques impossibles
Frittage	1423 K- frittage 7 H 1073 K-recuit 10 H	β , ϵ ou Si	Coût opératoire faible	Densité du bloc faible (< 64% de la valeur théorique) Durée de recuit très longue
SPS	1348 K-frittage 6 min 1073 K-recuit 6 H	β , ϵ ou Si	Formation rapide Densité du bloc importante : 93 % de la valeur théorique	Durée de recuit longue Taille des grains trop grosse

Synthèse globale sur les revêtements:

Procédé	Conditions	Phases obtenues	Avantages	Inconvénients
LPPS	Mélange de poudre 1073 K-recuit 16 H	ϵ , Si, β	Formation rapide	Formation d'alliage difficile
	Alliage poudre 1073 K-recuit 1 H	β	Formation rapide Affinage des cristallites	Tests thermoélectriques

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse résidait dans l'étude de la faisabilité de fabrication de revêtements thermoélectriques de type β -FeSi₂ pour des applications liées au domaine de l'automobile dans sa récupération de chaleur perdue par le moteur de la voiture. Au cours de cette étude, la projection plasma sous faible pression a été utilisée pour élaborer ces dépôts sur différents types de substrats. Des poudres Fe et Si ont été mélangées en proportions différentes puis injectées dans le jet plasma et des dépôts ont été réalisés. Ces dépôts ont été caractérisés thermoélectriquement grâce à la détermination entre autre de la valeur de leurs coefficients de mérite.

La démarche méthodologique a été la suivante :

Une élaboration directe des revêtements à partir du mélange de poudres accompagnée de l'étude de leurs microstructures et de leurs phases. C'est la première fois qu'une projection plasma sous faible pression a été employée pour fabriquer un revêtement thermoélectrique de matériaux β -FeSi₂. Pour cela, la torche plasma F4-VB a été utilisée et quatre types de poudres ont été injectés axialement. La projection s'est effectuée sous une pression de 150 mBar et les proportions de chaque poudre ont été modifiées pour saisir leurs influences sur les caractéristiques du dépôt basées sur la lecture du diagramme de phase Fe/Si. Malheureusement, il a été constaté que ce type de revêtement ne pouvait pas être formé par réaction chimique in-situ entre les poudres Fe et Si et que la phase β qui correspond à la phase attendue pour les applications thermoélectriques restait minoritaire même après un recuit ultérieur du dépôt.

- Suite à échec, une recherche de différentes techniques a été entreprise pour la mise en forme de l'alliage β -FeSi₂ à partir du mélange de poudres Fe et Si. Les procédés de SLM (Selective Laser Melting), des méthodes de métallurgie des poudres et de SPS (frittage par Spark Plasma) ont été successivement expérimentées :
 - Concernant la méthode SLM, il a été possible d'obtenir un alliage présentant les phases α et ϵ à partir du mélange de poudres Fe et Si et après recuit, il est possible d'obtenir un matériau semi-conducteur thermoélectrique. Cependant, la fragilité du silicium associée à une différence importante de température de fusion entre les deux éléments Si et Fe conduit à une déformation sévère de l'alliage formé et entraîne un grand nombre de fissures et des pores dans l'échantillon qui finalement n'a pas pu être testé thermoélectriquement.

- Concernant les méthodes de frittage, deux méthodes ont été testées, le frittage par compression à froid et le frittage dans un tube sous vide. Au travers des premiers essais réalisés par compression à froid, il s'est avéré difficile de comprimer les poudres Fe et Si et difficile aussi de former un bloc directement à moins que la taille des poudres soit très petite ($< 10\mu\text{m}$). Ainsi, lorsque la durée du broyage dépasse 9 heures et avec l'addition d'une faible quantité de solvant qui évite l'agglomération des particules, la formation de l'alliage peut être obtenue. Ces tests ont été poursuivis par le frittage dans un tube sous vide dans le but d'éliminer les problèmes d'oxydation et de limitations en températures liés au four disponible au laboratoire. Grâce à cette technique, l'alliage Fe-Si a pu être formé et une phase β de FeSi_2 a été obtenue après un recuit approprié. Cependant, la densité de ces échantillons s'est révélée trop faible inférieure à 3 g/cm^3 , conduisant à une conductivité thermique, une conductivité électrique et un coefficient de SEEBECK très faibles. Finalement, la valeur du coefficient de mérite ZT n'excède pas 0.1 par cette méthode de mise en forme.
 - Enfin, concernant la technique SPS, des blocs denses ont été réalisés ce qui a permis d'améliorer la conductivité électrique de 2000 à environ 20000 S/m et la conductivité thermique de 5 à environ 10 W/m.K. Les propriétés thermoélectriques de ce bloc ont été évaluées et il ressort qu'avec une densité plus élevée, le coefficient de SEEBECK est diminué et le facteur de mérite adimensionnel reste inférieur à 0.1.
- Il a été procédé à de nouvelles projections par LPPS basées sur l'utilisation de la poudre d'alliage mise au point précédemment par la technique SPS. Selon les résultats des analyses MEB, EDS et DRX, il existe une transition de phase au cours du procédé de projection qui permet la transformation des phases ϵ et α initiales en phase β . Mais, partant d'une poudre présentant majoritairement la phase β , ce même procédé de projection provoque une perte de la phase β dans le dépôt. Après recuit des dépôts pour des temps et des températures appropriées, les revêtements élaborés sur le substrat céramique ont été entièrement transformés en phase β . En revanche, sur le substrat en acier inoxydable, la phase β n'est pas créée en raison probablement de la réaction entre le substrat inox et le revêtement. La taille de cristallite moyenne dans le dépôt est inférieure à 100 nm, inférieure à la valeur du grain calculé après procédé

SPS. Il est raisonnable de penser que suivant cette réduction de taille la valeur de du coefficient de mérite sera augmenté avec le procédé LPPS.

De ces résultats se dégagent plusieurs perspectives de travail et notamment :

- Comprendre les relations entre les paramètres de fonctionnement du procédé LPPS et les transformations de phase générées de manière à optimiser ce procédé et aboutir à des dépôts aux propriétés contrôlées. En effet, selon les résultats préliminaires, le préchauffage du substrat pourrait être un facteur critique permettant d'ajuster les quantités de phase présentes dans le dépôt mais permettant surtout de modifier la taille des grains, donc la microstructure des revêtements et en conséquence la valeur du coefficient de mérite.
- Réussir à élaborer des revêtements plus épais, d'épaisseur supérieure à 2 mm par LPPS à partir de l'alliage pour faciliter les mesures des propriétés thermoélectriques.
- Optimiser les conditions expérimentales du procédé SPS afin de modifier la microstructure des blocs. En ce sens, il faudrait que la taille de la poudre soit diminuée ce qui permettrait alors de raccourcir le temps de frittage.
- Tester d'autres techniques laser, en particulier la technique SLS (Selective Laser Sintering) qui permettent d'augmenter la surface d'échange avec le laser et la température de cette surface.
- Modifier les additifs pour générer un dispositif thermoélectrique de *type p*, en ajoutant du manganèse par exemple et ainsi viser de nouvelles applications industrielles.

Références

- [1] T.J.Seebeck, *Abhandlungen der Deutschen Akademi der Wissenschaften*. 1823. 265.
- [2] J.C.Peltier, *Ann.Chim.* 1834.
- [3] W.Thomson, *proceedings of the Royal Society of Edinburgh*. 1851. 91.
- [4] L.Onsager, *Reciprocal relations in irreversible processes I*. PHYSICAL REVIEW 1931. **37**: p. 405.
- [5] D.D.Allred, *An overview of thermoelectrics in "Short course on thermoelectrics"*. edited by the international thermoelectric society, 1993.
- [6] L.Onsager, *Reciprocal relations in irreversible processes II*. PHYSICAL REVIEW, 1931. **38**: p. 2265.
- [7] Snyder, G.J. and E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*. Nature Materials, 2008. **7**(2): p. 105-114.
- [8] Zebarjadi, M., et al., *Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(1): p. 5147-5162.
- [9] N.F.Mott, H.J., *The theory of the properties of metals and alloys*. 1958: Dover Publications Inc, New York.
- [10] Mahan, G.D. and J.O. Sofo, *The best thermoelectric*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1996. **93**(15): p. 7436-7439.
- [11] T.K.Reynolds, J.G.B., R.F.Kelley, F.J.Disalvo, *Chemistry, physics, materials science of thermoelectric materials, beyond bismuth telluride*. 2002: Kluwer Academic/Plenum.
- [12] C.Kittel, *Introduction to solid state physics*. 1996, John Wiley & Sons, Inc., New York
- [13] Goldsmid, H.J., *Thermoelectric Refrigeration*. 1964: Plenum Press, New York.
- [14] Whitlow, L.W. and T. Hirano, *Superlattice Applications to Thermoelectricity*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(9): p. 5460-5466.
- [15] BARRETEAU, C., *Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre*. 2013, Ecole doctorale de Chimie de Paris Sud. p. 11.
- [16] B.Lenoir, J.P.Michenaud, and A.Dauscher, *Conversion d'énergie par effets thermoélectriques: théorie, matériaux et application* 3ed. 2009.
- [17] Ioffe, A., *Semiconductors, Thermoelements and Thermoelectric cooling*. 1957.
- [18] Goodman, C.H.L., *The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds*. Journal Of Physics And Chemistry Of Solids, 1958. **6**: p. 305.
- [19] Goldsmid, H.J.D., R. W, *The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration*. British journal of applied physics, 1954. **5**: p. 386.
- [20] G.A.Slack, *"New material and performance limits for thermoelectric cooling" in CRC Handbook of thermoelectrics*, ed. D.M. Rowe. 1995: CRC Press, Boca Raton. 407.
- [21] G .D. Mahan, B.C.S., J. Sharp, *Thermoelectric materials: new approaches to an old problem*. Physics Today, 1997. **50**: p. 42.
- [22] W. M. Yim, A.A., *Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling*. Solid-State Electronics, 1972. **15**: p. 1141.
- [23] B. Lenoir, H.S., and T. Caillat, *"An overview of recent developpements for BiSb alloys," in Recent Trends in Thermoelectric Materials*. Academic Press, San Diego ed. Vol. 69. 2001.
- [24] Yamashita, O. and S. Tomiyoshi, *Effect of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride compounds*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2003. **42**(2A): p. 492-500.
- [25] Simmard, J.M.V., D. Turenne, S. *Influence of composition and texture on the thermoelectric and mechanical properties of extruded (Bi_{1-x}Sb_x)₂(Te_{1-y}Se_y)₃ alloys*. in *In Proc. 22th Int. Conf. on Thermoelectrics*. 2003. La Grande Motte, France.
- [26] Sharp, J., *Some properties of Ge-Te based thermoelectric materials*, in *International Conference on Thermoelectrics*. 2003: La Grande Motte, France. p. 267.
- [27] Nowotny, H., *The chemistry of extended defects in non-metallic solid*. North holland, Amsterdam ed. 1970.
- [28] Gottlieb, U., et al., *Magnetic properties of single crystalline Mn₄Si₇*. Journal of Alloys and Compounds, 2003. **361**(1-2): p. 13-18.
- [29] Kawasumi, I., et al., *Crystal-Growth of Manganese Silicide, Mnsi Approximately 1.73 and Semiconducting Properties of Mn₁₅si₂₆*. Journal of Materials Science, 1981. **16**(2): p. 355-366.
- [30] Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, *Thermoelectric Figure of Merit of a One-Dimensional Conductor*. Physical Review B, 1993. **47**(24): p. 16631-16634.
- [31] Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, *Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit*. Physical Review B, 1993. **47**(19): p. 12727-12731.
- [32] Harman, T.C., D.L. Spears, and M.P. Walsh, *PbTe/Te superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit*. Journal of Electronic Materials, 1999. **28**(1): p. L1-L4.

- [33] Venkatasubramanian, R., et al., *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*. Nature, 2001. **413**(6856): p. 597-602.
- [34] Winkler, M., et al., *Current Status in Fabrication, Structural and Transport Property Characterization, and Theoretical Understanding of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ Superlattice Systems*. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2012. **638**(15): p. 2441-2454.
- [35] Company, T. *Implemented conventional bulk technologies to fabricate thermoelectric devices of ~200µm thick*. 2005.
- [36] Gould, C., Shammas, N, *A review of thermoelectric MEMS devices for micro-power generation, heating and cooling applications*. , in *Micro Electronic and Mechanical Systems*, K. Takahata, Editor., Available from: <http://www.intechopen.com/books/micro-electronicand-mechanical-systems/a-review-of-thermoelectric-mems-devices-for-micro-power-generation-heating-andcooling-applications>.
- [37] Puyet, M., et al., *Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled Ca_xCo_{4-x}Ni_xSb₁₂ skutterudites*. Journal Of Applied Physics, 2005. **97**(8).
- [38] Kuznetsov, V.L., et al., *Preparation and thermoelectric properties of A(8)(II)B(16)(III)B(30)(IV) clathrate compounds*. Journal Of Applied Physics, 2000. **87**(11): p. 7871-7875.
- [39] Snyder, G.J., et al., *Disordered zinc in Zn₄Sb₃ with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties*. Nature Materials, 2004. **3**(7): p. 458-463.
- [40] Akrap, A., et al., *High-pressure resistivity and thermoelectric power in Yb₁₄MnSb₁₁*. Physical Review B, 2007. **76**(8).
- [41] He, Y., et al., *High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide*. Advanced Materials, 2014. **26**(23): p. 3974-3978.
- [42] Zhao, L.D., et al., *Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals*. Nature, 2014. **508**(7496): p. 373-+.
- [43] Hogan, T.P., et al., *Nanostructured thermoelectric materials and high-efficiency power-generation modules*. Journal Of Electronic Materials, 2007. **36**(7): p. 704-710.
- [44] Uher, C., et al., *Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf)*. Physical Review B, 1999. **59**(13): p. 8615-8621.
- [45] Bhattacharya, S., et al., *Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds, TiNiSn_{1-x}Sb_x*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(16): p. 2476-2478.
- [46] Sakurada, S. and N. Shutoh, *Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(8).
- [47] Shutoh, N. and S. Sakurada, *Thermoelectric properties of the Ti-X(Zr_{0.5}Hf_{0.5})(1-X)NiSn half-Heusler compounds*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **389**(1-2): p. 204-208.
- [48] Ouardi, S., et al., *Electronic transport properties of electron- and hole-doped semiconducting C1b Heusler compounds: NiTi_{1-x}M_xSn (M=Sc, V)*. Physical Review B, 2010. **82**(8).
- [49] Ouardi, S., et al., *Thermoelectric properties and electronic structure of substituted Heusler compounds: NiTi_{0.3-x}Sc_xZr_{0.35}Hf_{0.35}Sn*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(25).
- [50] Graf, T., S.S.P. Parkin, and C. Felser, *Heusler Compounds-A Material Class With Exceptional Properties*. Ieee Transactions on Magnetics, 2011. **47**(2): p. 367-373.
- [51] Graf, T., et al., *Phase separation in the quaternary Heusler compound CoTi(1-x)M_xSb - A reduction in the thermal conductivity for thermoelectric applications*. Scripta Materialia, 2010. **63**(12): p. 1216-1219.
- [52] Yan, X.A., et al., *Enhanced Thermoelectric Figure of Merit of p-Type Half-Heuslers*. Nano Letters, 2011. **11**(2): p. 556-560.
- [53] D.M.Rowe, *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*. 2006: CRC/Taylor & Francis.
- [54] Casper, F., et al., *Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications*. Semiconductor Science and Technology, 2012. **27**(6).
- [55] Nolas, G.S., et al., *Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(2): p. 178-180.
- [56] Saramat, A., et al., *Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate Ba₈Ga₁₆Ge₃₀*. Journal Of Applied Physics, 2006. **99**(2).
- [57] Guch, M., et al., *Crystal Structure and Physical Properties of the New Antimonide Hf₃Cu₂Ge_{3.58}Sb_{1.42}*. Chemistry Of Materials, 2010. **22**(23): p. 6433-6437.
- [58] Christensen, M., S. Johnsen, and B.B. Iversen, *Thermoelectric clathrates of type I*. Dalton Transactions, 2010. **39**(4): p. 978-992.
- [59] Shevelkov, A.V.K., K. , *Structure and bonding 139*. Springer, Berlin, 2011 ed. 2011.
- [60] Dong, Y., et al., *High-temperature thermoelectric properties of p-type skutterudites Yb_xCo₃FeSb₁₂*. Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2013. **7**(6): p. 418-420.
- [61] Puyet, M., et al., *High temperature transport properties of partially filled Ca_xCo₄Sb₁₂ skutterudites*. Journal Of Applied Physics, 2004. **95**(9): p. 4852-4855.
- [62] Dyck, J.S., et al., *Thermoelectric properties of the n-type filled skutterudite Ba_{0.3}Co₄Sb₁₂ doped with*

- Ni*. Journal Of Applied Physics, 2002. **91**(6): p. 3698-3705.
- [63] Tang, X.F., et al., *Synthesis and thermoelectric properties of double-atom-filled skutterudite compounds $\text{CaMnFe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$* . Journal Of Applied Physics, 2006. **100**(12).
- [64] Tang, X.F., et al., *Synthesis and thermoelectric properties of p-type- and n-type-filled skutterudite $\text{R}_y\text{M}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($R: \text{Ce, Ba, Y}; M: \text{Fe, Ni}$)*. Journal Of Applied Physics, 2005. **97**(9).
- [65] Nolas, G.S., G.A. Slack, and S.B. Schujman, *Semiconductor clathrates: A phonon glass electron crystal material with potential for thermoelectric applications*. Recent Trends In Thermoelectric Materials Research I, 2001. **69**: p. 255-300.
- [66] Toberer, E.S., et al., *Traversing the Metal-Insulator Transition in a Zintl Phase: Rational Enhancement of Thermoelectric Efficiency in $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$* . Advanced Functional Materials, 2008. **18**(18): p. 2795-2800.
- [67] Toberer, E.S., A.F. May, and G.J. Snyder, *Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials*. Chemistry Of Materials, 2010. **22**(3): p. 624-634.
- [68] Cox, C.A., et al., *Structure, Heat Capacity, and High-Temperature Thermal Properties of $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$* . Chemistry Of Materials, 2009. **21**(7): p. 1354-1360.
- [69] Kauzlarich, S.M., S.R. Brown, and G.J. Snyder, *Zintl phases for thermoelectric devices*. Dalton Transactions, 2007(21): p. 2099-2107.
- [70] Brown, S.R., et al., *$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: New high efficiency thermoelectric material for power generation*. Chemistry Of Materials, 2006. **18**(7): p. 1873-1877.
- [71] Rauscher, J.F., et al., *Synthesis, structure, magnetism, and high temperature thermoelectric properties of Ge doped $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$* . Dalton Transactions, 2010. **39**(4): p. 1055-1062.
- [72] B.Lenoir, *Ecole thématique de thermoélectricité* Juillet 2012, Ventron.
- [73] Birkholz, U.G., E. Stohrer, U. Voss, K. *Conversion of waste exhaust heat in automobiles using FeSi_2 thermoelements*. in *In Proceedings of the 7th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*. 1988.
- [74] Bass, J.E., N.B. Leavitt, A. *Performance of the 1 kW thermoelectric generator for diesel engines*. in *In proceeding of the 13th International Conference on Thermoelectrics*. 1995. AIP Conf. Proc. New York.
- [75] Morelli, D.T. *Potential applications of advanced thermoelectrics in the automobile industry*. in *In proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics*. 1996.
- [76] Morelli, D.T., *Advanced thermoelectric materials and systems for automotive applications in the next millennium*, in *Material Research Society Symposium Proceedings*. 1997: Pittsburgh, PA. p. 297.
- [77] Matsubara, K. *Development of a high efficient thermoelectric stack for a waste exhaust heat recovery*. in *In Proceedings of the 21st International Conference on Thermoelectrics*. 2002. CA.
- [78] Linde, D.A.E.D.M., *Manager Advanced Development-BMW EfficientDynamics/ Thermal Management*. 2011: San Diego.
- [79] Nishihata, H.K., O. Ueno, T. *Peltier cooling system utilizing liquid heat exchanger combined with pump*. in *Proceedings of the 21st International Conference on Thermoelectrics*. 2002.
- [80] Davis, M.W., R. Clarke, P. *CPU cooling using high efficiency liquid flow heat exchangers*. in *Proceedings of the 23rd International Conference on Thermoelectrics*. 2004.
- [81] Caillat, T., J.P. Fleurial, and A. Borshchevsky, *Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3* . Journal Of Physics And Chemistry Of Solids, 1997. **58**(7): p. 1119-1125.
- [82] S.R.Taylor, *The chemical composition of australites*. Geochimica et cosmochimica acta, 1962. **26**: p. 685-722.
- [83] Yang, J.H. and F.R. Stabler, *Automotive Applications of Thermoelectric Materials*. Journal Of Electronic Materials, 2009. **38**(7): p. 1245-1251.
- [84] Longtin, J.P., et al., *Fabrication of Thermoelectric Devices Using Thermal Spray: Application to Vehicle Exhaust Systems*. Journal Of Thermal Spray Technology, 2013. **22**(5): p. 577-587.
- [85] R.M.Ware and D.J.Mcneill, *Iron disilicide as a thermoelectric generator material*. Proc IEEE, 1964: p. 111.
- [86] Heinrich, A.B., G. Griessmann, *Thermoelectric properties of beta- FeSi_2 single crystals prepared with 5N source material*, in *in proc, 16th Int. Conf. on thermoelectrics*. 1997: Dresden, Germany. p. 287-290.
- [87] Fedorov, M.I.Z., V. K. Eremin, I. S. Kartenko, N. F. Konstantinov, P. P., *Interconnection of iron disilicide crystal structure parameters with its thermoelectric properties*, in *in Proc. 20th Int. Conf. on Thermoelectrics*. 2001: Beijing, China. p. 214-217.
- [88] Komabayashi, M., K. Hijikata, and S. Ido, *Effects Of Some Additives on Thermoelectric Properties Of FeSi_2 Thin-Films*. Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1991. **30**(2): p. 331-334.
- [89] Y.Dusausoy and J.Protas, *Structure Cristalline du Disiliciure de Fer*. Acta Crystallographica Section B, 1971. **27**(6): p. 1209-1218.
- [90] Kulatov, E., H. Nakayama, and H. Ohta, *Electronic and optical properties of alpha-, beta-, and gamma-*

- FeSi₂*. Journal of the Physical Society of Japan, 2001. **70**(7): p. 2199-2204.
- [91] Yamauchi, I., S. Ueyama, and I. Ohnaka, *beta-FeSi₂ Phase formation from a unidirectionally solidified rod-type eutectic structure composed of both alpha and epsilon phases*. Materials Science And Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure And Processing, 1996. **208**(1): p. 108-115.
- [92] Yamauchi, I., H. Ohata, and I. Ohnaka, *Effects of Cu addition on beta-phase formation rate in Fe₂Si₅-B alloys and their thermoelectric power*. Journal Of the Japan Institute Of Metals, 1997. **61**(10): p. 1021-1030.
- [93] Yamauchi, I., et al., *beta-phase transformation and thermoelectric power in FeSi₂ and Fe₂Si₅ based alloys containing small amounts of Cu*. Journal Of Alloys And Compounds, 1997. **260**(1-2): p. 162-171.
- [94] Yamauchi, I., et al., *Effect of copper addition on the beta-phase formation rate in FeSi₂ thermoelectric materials*. Journal Of Materials Science, 1997. **32**(17): p. 4603-4611.
- [95] Yamauchi, I., T. Nagase, and I. Ohnaka, *Temperature dependence of beta-phase transformation in Cu added Fe₂Si₅ thermoelectric material*. Journal Of Alloys And Compounds, 1999. **292**(1-2): p. 181-190.
- [96] Yamauchi, I., S. Ueyama, and I. Ohnaka, *Effects of Mn and Co addition on morphology of unidirectionally solidified FeSi₂ eutectic alloys*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1996. **208**(1): p. 101-107.
- [97] Umemoto, M., *Preparation of Thermoelectric Beta-Fesi₂ Doped with Al and Mn by Mechanical Alloying*. Materials Transactions Jim, 1995. **36**(2): p. 373-383.
- [98] Nagai, H., *Effects Of Mechanical Alloying And Grinding on the Preparation And Thermoelectric Properties Of Beta-Fesi₂*. Materials Transactions Jim, 1995. **36**(2): p. 365-372.
- [99] Song, T.H., et al., *Thermal conductivity of Fe-Si alloys prepared by the SHS process*. Journal of Materials Science Letters, 1995. **14**(23): p. 1715-1717.
- [100] Wu, H., et al., *Preparation of beta-FeSi₂ thermoelectric material by laser sintering*. Materials Letters, 2011. **65**(19-20): p. 2877-2879.
- [101] Zhu, T.J., X.B. Zhao, and S.H. Hu, *Phase transition of FeSi₂ and Fe₂Si₅ based alloys prepared by melt spinning*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**(19): p. 1831-1833.
- [102] Tani, J., M. Takahashi, and H. Kido, *First-principles calculations of the structural and elastic properties of beta-FeSi₂ at high-pressure*. Intermetallics, 2010. **18**(6): p. 1222-1227.
- [103] Schmidt, M.A., *Portable MEMS Power Sources*, in *2003 IEEE International Solid-State Circuits Conference*. 2003: San Francisco, USA. p. 394-395.
- [104] LaGrandeur, J., et al., *Automotive waste heat conversion to electric power using skutterudite, TAGS, PbTe and BiTe*. ICT'06: XXV International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, 2006: p. 343-348.
- [105] Ehara, T., et al., *Phosphorous doping in beta-iron disilicide by co-sputtering method*. Materials Letters, 2002. **56**(4): p. 471-474.
- [106] Kuroda, R., et al., *Studies of Ga diffusion and the elimination of pinholes in Ga-doped beta-FeSi₂ films prepared by MBE*. Optical Materials, 2005. **27**(5): p. 929-934.
- [107] Akiyama, K., et al., *Growth of epitaxial beta-FeSi₂ thin film on Si(001) by metal-organic chemical vapor deposition*. Japanese Journal Of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, 2004. **43**(4B): p. L551-L553.
- [108] Yoshitake, T., T. Hanada, and K. Nagayama, *Low temperature growth of beta-FeSi₂ films on Si(111) by RF magnetron sputtering using a FeSi₂ alloy target*. Journal Of Materials Science Letters, 2000. **19**(7): p. 537-538.
- [109] Kizaki, Y., H. Osada, and H. Aoki, *Ultrafine-Particle Beam Deposition .3. Applications To Thermoelectric-Materials*. Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1993. **32**(12A): p. 5778-5790.
- [110] Miki, T., et al., *Point-Defects And Thermoelectric Properties Of Iron Disilicide Ceramics Sintered with SiH₄-Plasma-Processed Micrograins*. Journal Of Applied Physics, 1994. **76**(4): p. 2097-2103.
- [111] Kloc, C., et al., *Preparation And Properties Of Fesi, Alpha-Fesi₂ And Beta-Fesi₂ Single-Crystals*. Journal Of Alloys And Compounds, 1995. **219**: p. 93-96.
- [112] Udono, H. and I. Kikuma, *Electrical properties of p-type beta-FeSi₂ single crystals grown from Ga and Zn solvents*. Thin Solid Films, 2004. **461**(1): p. 188-192.
- [113] Udono, H., S. Takaku, and I. Kikuma, *Crystal growth of beta-FeSi₂ by temperature gradient solution growth method using Zn solvent*. Journal Of Crystal Growth, 2002. **237**: p. 1971-1975.
- [114] Udono, H., et al., *Optical properties of beta-FeSi₂ single crystals grown from solutions*. Thin Solid Films, 2004. **461**(1): p. 182-187.
- [115] Hesse, J., *Leistungsthermoelemente aus Eisendisilicid fur die Stromerzeugung*. Zeitschrift Fur Angewandte Physik, 1969. **28**: p. 133.
- [116] Birkholz, U.G., E. Stoehrer, U., *Polycrystalline iron disilicide as a thermoelectric generator material*. CRC Press ed. 1995.

- [117] Ito, M., T. Tada, and S. Katsuyama, *Thermoelectric properties of Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ with ZrO₂ and rare-earth oxide dispersion by mechanical alloying*. Journal Of Alloys And Compounds, 2003. **350**(1-2): p. 296-302.
- [118] Ito, M., T. Tanaka, and S. Hara, *Thermoelectric properties of beta-FeSi₂ with electrically insulating SiO₂ and conductive TiO dispersion by mechanical alloying*. Journal Of Applied Physics, 2004. **95**(11): p. 6209-6215.
- [119] Nagai, H., et al., *Thermoelectric properties of beta-FeSi₂ mechanically alloyed with Si and C*. Materials Transactions Jim, 1998. **39**(11): p. 1140-1145.
- [120] Nagai, H., et al., *Effect of Si/C ratio on thermoelectric properties of beta-FeSi₂ mechanically alloyed with (Si plus C) additions*. Materials Transactions Jim, 2000. **41**(2): p. 287-292.
- [121] Ito, M., et al., *Thermoelectric properties of beta-FeSi₂ with B₄C and BN dispersion by mechanical alloying*. Journal Of Materials Science, 2002. **37**(13): p. 2609-2614.
- [122] Lakshantha, W.J., et al., *Depth profile investigation of beta-FeSi₂ formed in Si(100) by high fluence implantation of 50 keV Fe ion and post-thermal vacuum annealing*. Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials And Atoms, 2014. **332**: p. 33-36.
- [123] Terai, Y., et al., *Photoluminescence properties of Er-doped beta-FeSi₂ grown by ion implantation*. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, 2010. **42**(10): p. 2846-2848.
- [124] Geib, K.M., et al., *Epitaxial Orientation And Morphology Of Beta-FeSi₂ on (001) Silicon*. Journal Of Applied Physics, 1991. **70**(3): p. 1730-1736.
- [125] Noda, K., Y. Terai, and Y. Fujiwara, *Growth condition dependence of Ge-doped beta-FeSi₂ epitaxial film by molecular beam epitaxy*. Journal Of Crystal Growth, 2013. **378**: p. 376-380.
- [126] Momiyama, K., et al., *Fabrication of beta-FeSi₂ Films on Si(111) Using Solid-Phase Growth Reaction from Fe and FeSi Sources*. Ieice Transactions on Electronics, 2013. **E96c**(5): p. 690-693.
- [127] Funase, Y., et al., *Effect of atomic-hydrogen irradiation on reduction of residual carrier concentration in beta-FeSi₂ films grown on Si substrates by atomic-hydrogen-assisted molecular beam epitaxy*. Journal Of Crystal Growth, 2013. **378**: p. 365-367.
- [128] Terai, Y., et al., *Effect of residual impurities on transport properties of beta-FeSi₂ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy*. Journal Of Applied Physics, 2012. **112**(1).
- [129] Noda, K., et al., *Growth condition dependence of direct bandgap in beta-FeSi₂ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy*. Asian School-Conference on Physics And Technology Of Nanostructured Materials, 2012. **23**: p. 5-8.
- [130] Akutsu, K., et al., *Reduction of carrier concentrations of beta-FeSi₂ films by atomic hydrogen-assisted molecular beam epitaxy*. Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides Science And Technology Towards Sustainable Optoelectronics (Apac-Silicide 2010), 2011. **11**: p. 19-22.
- [131] Kakemoto, H., et al., *Figure of merit for thermoelectric generation obtained by enhanced transport properties of [100] oriented beta-FeSi₂ film*. Electroceramics in Japan X, 2007. **350**: p. 121-124.
- [132] Seki, N., et al., *Conduction type and defect levels of beta-FeSi₂ films grown by MBE with different Si/Fe ratios*. Materials Science In Semiconductor Processing, 2003. **6**(5-6): p. 307-309.
- [133] Jedrecy, N., et al., *Epitaxy Of Beta-FeSi₂ on Si(111)*. Physical Review B, 1993. **48**(12): p. 8801-8808.
- [134] Xu, S.C., et al., *High quality beta-FeSi₂ thin films prepared on silicon (100) by using pulsed laser ablation of Fe target*. Materials Chemistry And Physics, 2012. **135**(2-3): p. 991-997.
- [135] Xu, S.C., et al., *Growth of beta-FeSi₂ thin films on silicon (100) substrate for different annealing times by pulsed laser deposition*. Vacuum, 2012. **86**(7): p. 1007-1011.
- [136] Suzuno, M., et al., *Metalorganic chemical vapor deposition of beta-FeSi₂ on beta-FeSi₂ seed crystals formed on Si substrates*. Thin Solid Films, 2011. **519**(24): p. 8473-8476.
- [137] Mukaida, M., et al., *Preparation of beta-FeSi₂ films by chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2001. **381**(2): p. 214-218.
- [138] Regolini, J.L., et al., *Selective And Epitaxial Deposition Of Beta-FeSi₂ on Silicon by Rapid Thermal Processing-Chemical Vapor-Deposition Using a Solid Iron Source*. Applied Physics Letters, 1992. **60**(8): p. 956-958.
- [139] Regolini, J.L., et al., *Selective And Epitaxial Deposition Of Beta-FeSi₂ onto Silicon by Rtp-Cvd*. Journal De Physique Iii, 1992. **2**(8): p. 1445-1452.
- [140] Liew, S.L., et al., *Engineering thin film beta-FeSi₂/Si heterojunctions to harvest solar energy*. Physica Status Solidi C: Current Topics In Solid State Physics, Vol 10, No 12, 2013. **10**(12): p. 1661-1665.
- [141] Sawada, M., et al., *Structural and electrical properties of Co-doped beta-FeSi₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering*. Asian School-Conference on Physics And Technology Of Nanostructured Materials, 2012. **23**: p. 9-12.
- [142] Liu, H.F., C.C. Tan, and D.Z. Chi, *Magnetron-sputter epitaxy of beta-FeSi₂(220)/Si(111) and beta-FeSi₂(431)/Si(001) thin films at elevated temperatures*. Journal Of Vacuum Science & Technology A, 2012. **30**(4).

- [143] Tsunoda, T., et al., *Composition dependence of morphology, structure, and thermoelectric properties of FeSi₂ films prepared by sputtering deposition*. Journal Of Materials Research, 1996. **11**(8): p. 2062-2070.
- [144] Teichert, S., et al., *Electrical And Optical-Properties Of Thin Fe_{1-x}Co_xSi₂ Films*. Applied Surface Science, 1995. **91**(1-4): p. 56-62.
- [145] Yamaguchi, K., S. Hamamoto, and K. Hojou, *Optimization of substrate pretreatment and deposition conditions for epitaxial growth of beta-FeSi₂ film on Si(100)*. Physica Status Solidi C: Current Topics In Solid State Physics, Vol 10, No 12, 2013. **10**(12): p. 1699-1703.
- [146] Jiang, S.Z., et al., *Effect of the growth temperature on the surface characterization of beta-FeSi₂ films prepared by pulsed laser deposition*. Optoelectronics And Advanced Materials-Rapid Communications, 2012. **6**(1-2): p. 58-61.
- [147] Hunt, T.D., et al., *Ion-Beam Synthesis Of Alpha And Beta Fesi₂ Layers*. Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials And Atoms, 1993. **74**(1-2): p. 60-64.
- [148] Gerthsen, D., et al., *Structural-Properties Of Ion-Beam-Synthesized Beta-Fesi₂ In Si(111)*. Journal Of Applied Physics, 1992. **71**(8): p. 3788-3794.
- [149] Tsunoda, T., M. Mukaida, and Y. Imai, *Thermoelectric properties of Ru- or Ge-doped beta-FeSi₂ films prepared by electron beam deposition*. Thin Solid Films, 2001. **381**(2): p. 296-302.
- [150] Herz, K. and M. Powalla, *Electrical And Optical-Properties Of Thin Beta-Fesi₂ Films on Al₂O₃ Substrates*. Applied Surface Science, 1995. **91**(1-4): p. 87-92.
- [151] Fukumoto, M., et al., *Preparation of beta-FeSi₂ thermoelectric coatings by plasma spraying of mechanically-alloyed powders*. Journal Of the Japan Institute Of Metals, 1998. **62**(5): p. 449-456.
- [152] Kameyama, T., et al., *Preparation Of Ultrafine Fe-Si-C Powders In a Radiofrequency Thermal Plasma And Their Catalytic Properties*. Journal Of Materials Science, 1993. **28**(17): p. 4630-4636.
- [153] Yamada, H., et al., *Structural and electrical properties of beta-FeSi₂ bulk materials for thermoelectric applications*. Asian School-Conference on Physics And Technology Of Nanostructured Materials, 2012. **23**: p. 13-16.
- [154] Li, W., et al., *Effect of Cu or Co addition on beta-FeSi₂ growth by molten salt method*. Journal Of Crystal Growth, 2012. **340**(1): p. 51-55.
- [155] Yamada, T., H. Morito, and H. Yamane, *Preparation of Bulk beta-FeSi₂ Using a Na-Si Melt*. Japanese Journal Of Applied Physics, 2009. **48**(10).
- [156] Zhao, X.B., et al., *Electrical properties of iron disilicide thermoelectric materials containing samarium*. Rare Metal Materials and Engineering, 2003. **32**(5): p. 344-347.
- [157] Kim, S.W., et al., *High temperature thermoelectric properties of p- and n-type beta-FeSi₂ with some dopants*. Intermetallics, 2003. **11**(5): p. 399-405.
- [158] Stohrer, U., et al., *Sintered Fesi₂ for Thermoelectric-Power Generation*. Energy Conversion And Management, 1990. **30**(2): p. 143-147.
- [159] Kojima, T., et al., *Formation Of Beta-Fesi₂ From the Sintered Eutectic Alloy Fesi-Fe₂Si₅ Doped with Cobalt*. Journal Of the Less-Common Metals, 1990. **159**(1-2): p. 299-305.
- [160] Qu, X.R., et al., *Microstructure and thermoelectric properties of beta-FeSi₂ ceramics fabricated by hot-pressing and spark plasma sintering*. Journal Of Alloys And Compounds, 2011. **509**(42): p. 10217-10221.
- [161] Li, H., et al., *Quick preparation and thermal transport properties of nanostructured beta-FeSi₂ bulk material*. Chinese Physics B, 2009. **18**(1): p. 287-292.
- [162] Jiang, J.X., et al., *Thermoelectric properties of beta-FeSi₂ with Si dispersoids formed by decomposition of alpha-Fe₂Si₅ based alloys*. Journal Of Alloys And Compounds, 2005. **391**(1-2): p. 115-122.
- [163] Yamamoto, J., et al., *Fabrication of FeSi thermoelectric element utilizing the MA/SPS process and its thermoelectric properties*. Journal Of the Japan Institute Of Metals, 2003. **67**(4): p. 181-184.
- [164] Tani, J., K. Mizuuchi, and H. Kido, *Fabrication of dense iron silicides by spark plasma sintering*. Journal Of the Ceramic Society Of Japan, 2001. **109**(1): p. 55-59.
- [165] Nogi, K. and T. Kita, *Influence of copper addition to alpha-Fe₂Si₅ on thermoelectric properties of iron-silicides produced by spark-plasma sintering*. Materials Transactions, 2001. **42**(5): p. 862-869.
- [166] Nogi, K. and T. Kita, *Influence of copper addition on the rapid production of beta-FeSi₂ by spark-plasma sintering*. Materials Transactions Jim, 2000. **41**(7): p. 815-821.
- [167] Nogi, K. and T. Kita, *Rapid production of beta-FeSi₂ by spark-plasma sintering*. Journal Of Materials Science, 2000. **35**(23): p. 5845-5849.
- [168] Sugiyama, A., et al., *Preparation of functionally graded Mg₂Si-FeSi₂ thermoelectric material by mechanical alloying pulsed current sintering process*. Journal Of the Japan Institute Of Metals, 1998. **62**(11): p. 1082-1087.
- [169] Dezsi, I., et al., *Mechanical alloying of Fe-Si and milling of alpha- and beta-FeSi₂ bulk phases*. Journal Of Alloys And Compounds, 2010. **508**(1): p. 51-54.

- [170] Ito, M. and K. Takemoto, *Synthesis of thermoelectric Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ with fine ag dispersion by mechanical milling with AgO powder*. Materials Transactions, 2008. **49**(8): p. 1714-1719.
- [171] Qiu, Y., et al., *Fabrication and thermoelectric properties of beta-FeSi₂ prepared by mechanical alloying*. Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China, 2007. **17**: p. S618-S621.
- [172] Ur, S.C., I.H. Kim, and J.I. Lee, *Properties of Co-doped n-type FeSi₂ processed by mechanical alloying*. Metals And Materials International, 2002. **8**(2): p. 169-175.
- [173] Nagai, H., et al., *Effects of mechanical alloying and copper addition on thermoelectric properties of n-type and p-type beta-FeSi₂*. Materials Transactions Jim, 1998. **39**(4): p. 515-521.
- [174] He, Z.M., et al., *Thermoelectric properties of hot-pressed Al- and Co-doped iron disilicide materials*. Journal Of Alloys And Compounds, 2007. **438**(1-2): p. 303-309.
- [175] Chen, H.Y., et al., *Microstructures and thermoelectric properties of Co-doped iron disilicides prepared by rapid solidification and hot pressing*. Journal Of Alloys And Compounds, 2007. **433**(1-2): p. 338-344.
- [176] Ito, M., T. Tada, and S. Hara, *Thermoelectric properties of hot-pressed beta-FeSi₂ with yttria dispersion by mechanical alloying*. Journal Of Alloys And Compounds, 2006. **408**: p. 363-367.
- [177] Chen, H.Y., et al., *Influence of pre-annealing and Mn plus Al double doping on the microstructure and thermoelectric properties of iron disilicide*. ICT'06: XXV International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, 2006: p. 670-673.
- [178] Cai, K.F., et al., *The effect of titanium diboride addition on the thermoelectric properties of P-FeSi₂ semiconductors*. Solid State Communications, 2004. **131**(5): p. 325-329.
- [179] Ito, M., et al., *Effects of Zr substitution on phase transformation and thermoelectric properties of beta-FeSi₂*. Journal Of Applied Physics, 2002. **92**(6): p. 3217-3222.
- [180] Uchitomi, N., et al., *Characterization of a beta-FeSi₂ p-n junction formed by the PECS method*. Thin Solid Films, 2004. **461**(1): p. 174-178.
- [181] Zhang, Z.H., et al., *Preparation of bulk beta-FeSi₂ by synthetical control of melt cyclical superheating, solidification and cooling process*. Intermetallics, 2014. **49**: p. 143-148.
- [182] Deckard, C.R., *Method and apparatus for producing parts by selective sintering*. 1989, Board of Regents, The university of Texas System, Austin, Tex: U.S.A.
- [183] Laumer, T., et al., *Fundamental investigation of laser beam melting of polymers for additive manufacture*. Journal of Laser Applications, 2014. **26**(4).
- [184] Wudy, K., et al., *Influence of Degradation Behavior of Polyamide 12 Powders in Laser Sintering Process on Produced Parts*. Proceedings of Pps-29: The 29th International Conference of the Polymer - Conference Papers, 2014. **1593**: p. 691-695.
- [185] Zeng, L., N. Xiang, and B. Wei, *A Comparison of Corrosion Resistance of Cobalt-Chromium-Molybdenum Metal Ceramic Alloy Fabricated with Selective Laser Melting and Traditional Processing*. Journal of Prosthetic Dentistry, 2014. **112**(5): p. 1217-1224.
- [186] Zhao, Z.Q., et al., *Initial Study of Selective Laser Melting of ZrO₂/Al₂O₃ Ceramic*. Proceedings of the 1st International Conference on Progress in Additive Manufacturing, 2014: p. 251-255.
- [187] Liu, F.R., et al., *Micro scale 3D FEM simulation on thermal evolution within the porous structure in selective laser sintering*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. **212**(10): p. 2058-2065.
- [188] Shishkovsky, I. and V. Scherbakov, *Selective laser sintering of biopolymers with micro and nano ceramic additives for medicine*. Laser Assisted Net Shape Engineering 7 (Lane 2012), 2012. **39**: p. 491-499.
- [189] Louvis, E., P. Fox, and C.J. Sutcliffe, *Selective laser melting of aluminium components*. Journal of Materials Processing Technology, 2011. **211**(2): p. 275-284.
- [190] Pietrzyk, M., et al., *Computer-Aided Design of Manufacturing Chain Based on Closed Die Forging for Hardly Deformable Cu-Based Alloys*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2013. **44A**(7): p. 3281-3302.
- [191] QI, L., *Etude sur fusion laser sélective de matériau céramique Zircone Yttrée*, in LERMPS. 2013, UTBM. p. 65/160.
- [192] Shishkovsky, I.V., I.A. Yadroitsev, and I.Y. Smurov, *Manufacturing three-dimensional nickel titanium articles using layer-by-layer laser-melting technology*. Technical Physics Letters, 2013. **39**(12): p. 1081-1084.
- [193] Bryantsev, P. and M. Samoshina, *Mechanical Milling of Quasicrystalline Al-Cu-Fe Alloys*. Aluminium Alloys 2014 - ICAA14, 2014. **794-796**: p. 761-765.
- [194] Naimi, F., et al., *Dense Nanostructured Nickel Produced by SPS from Mechanically Activated Powders: Enhancement of Mechanical Properties*. Journal of Nanomaterials, 2013.
- [195] Naimi, F., *Approches scientifiques et technologiques du frittage et de l'assemblage de matériaux métalliques par SPS*, in Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. 2013, Université de Bourgogne. p. 167.
- [196] Pawlowski, L., *Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review*

- (vol 202, pg 4318, 2008). Surface & Coatings Technology, 2008. **203**(3-4): p. 397-397.
- [197] Sampath, S. and H. Herman, *Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition*. Journal of Thermal Spray Technology, 1996. **5**(4): p. 445-456.
- [198] Lin, Z., *Etude de la protection plasma sous très faible pression - torches et procédé de dépôt in LERMPS*. 2011, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00703247>. p. 12.
- [199] Zhu, L., et al., *Thin Ytria-Stabilized Zirconia Coatings Deposited by Low-Energy Plasma Spraying Under Very Low Pressure Condition*. Journal Of Thermal Spray Technology, 2011. **20**(5): p. 1118-1124.
- [200] Loch, M.B., G.Meyer, P. *Progress in the area of low pressure plasma spraying*. in *Proceedings of the international thermal spray conference*. 2002. Essen, Germany.
- [201] Loch, M.B., G. *Characteristics and Potential Application of Thermally Sprayed Thin Film Coatings, Thermal Spray*. Surface Engineering via Applied Research, ed. C.C. Berndt. 2000, Material Park, OH, USA: ASM International.
- [202] Smith, M.F., *Understanding Thermal Spray Technology*. Welding Journal, 2011. **90**(12): p. 22-27.
- [203] Cornejo, J., V. Martinez, and S. Ordonez, *Cu-Mo alloys obtained by mechanical alloying*. Advanced Powder Technology Ii, 2001. **189-1**: p. 561-566.
- [204] Shepard, D., J. Blumm, and A. Lindemann, *Measurement of the thermophysical properties of magnesia-carbon refractory materials*. Thermal Conductivity 28: Thermal Expansion 16, 2006. **28**: p. 43-51.
- [205] Abdulagatov, I.M., et al., *Thermal-Diffusivity and Heat-Capacity Measurements of Sandstone at High Temperatures Using Laser Flash and DSC Methods*. International Journal of Thermophysics, 2015. **36**(4): p. 658-691.
- [206] Parker, W.J.J., R. J. Butler, C. P. Abbott, G. L. *A flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity*. Journal Of Applied Physics, 1961. **32**(9): p. 1679-1684.
- [207] Cowan, R.D., *Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures*. journal Of Applied Physics, 1963. **34**: p. 926.
- [208] Cape, J.A.L., G. W. *Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity*. Journal Of Applied Physics, 1963. **34**: p. 1909.
- [209] Josell, D., J. Warren, and A. Cezairliyan, *Analysis for Determining Thermal-Diffusivity from Thermal Pulse Experiments - Comment*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(11): p. 6867-6869.
- [210] Faure, J., *Détermination de la diffusivité thermique des isolants par la méthode du signal très bref* 1964.
- [211] Jamet, J.J., R. Letourneur, C. *Etude expérimentale de la dégradation thermique d'un matériau ablatif*. Recherche Aérospatiale 1974. **4**: p. 233.
- [212] Clark III, L.M.T., R. E. *Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity*. Journal Of Applied Physics, 1975. **46**(2): p. 714.
- [213] Blumm, J. and J. Opfermann, *Improvement of the mathematical modeling of flash measurements*. High Temperatures-High Pressures, 2002. **34**(5): p. 515-521.
- [214] Tani, J., M. Takahashi, and H. Kido, *Lattice dynamics of beta-FeSi₂ from first-principles calculations*. Physica B-Condensed Matter, 2010. **405**(9): p. 2200-2204.
- [215] Torrens-Serra, J., et al., *Microstructure evolution and grain size distribution in nanocrystalline FeNbBCu from synchrotron XRD and TEM analysis*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(1): p. 107-113.
- [216] QI, L., *Etude sur fusion laser sélective de matériau céramique Zircone Yttrée*, in LERMPS. 2013, université de technologie de belfort-montbeliard UTBM. p. 160.
- [217] Song, B., et al., *Fabrication of NiCr alloy parts by selective laser melting: Columnar microstructure and anisotropic mechanical behavior*. Materials & Design, 2014. **53**: p. 1-7.
- [218] Campanelli, S.L., N. Contuzzi, and A.D. Ludovico, *Manufacturing of 18 Ni Marage 300 steel samples by selective laser melting*. Advances in Materials and Processing Technologies, Pts 1 and 2, 2010. **83-86**: p. 850-857.
- [219] Loh, L.E., et al., *Numerical investigation and an effective modelling on the Selective Laser Melting (SLM) process with aluminium alloy 6061*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015. **80**: p. 288-300.
- [220] Chen, H.Y., et al., *Microstructures of FeSi₂ based thermoelectric materials prepared by rapid solidification and hot pressing*. Journal Of University Of Science And Technology Beijing, 2004. **11**(1): p. 67-70.
- [221] Zhu, T.J., X.B. Zhao, and L. Lu, *Kinetics of beta-phase transformation in the heat treatment of FeSi₂- and Fe₂Si₅-based thermoelectric alloys*. Philosophical Magazine, 2003. **83**(25): p. 2865-2873.
- [222] Zhao, X.B., et al., *Microstructure development of Fe₂Si₅ thermoelectric alloys during rapid solidification, hot pressing and annealing*. Journal Of Alloys And Compounds, 2004. **365**(1-2): p. 206-210.
- [223] Tani, J. and H. Kido, *First principle calculation of the geometrical and electronic structure of impurity-*

-
- doped beta-FeSi₂ semiconductors*. Journal Of Solid State Chemistry, 2002. **163**(1): p. 248-252.
- [224] Ur, S.C. and I.H. Kim, *Thermoelectric properties of mechanically alloyed iron disilicides consolidated by various processes*. Metals And Materials International, 2005. **11**(4): p. 301-308.
- [225] Olofsson, J., et al., *C2D Spitzer-IRS spectra of disks around T Tauri stars V. Spectral decomposition*. Astronomy & Astrophysics, 2010. **520**.
- [226] Huang, L.W., et al., *Synergistic effects of multiwalled carbon nanotubes and Al on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni-type alloy prepared by mechanical alloying*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(2): p. 1538-1545.
- [227] You, S.W., et al., *Thermoelectric properties of Bi-doped Mg₂Si_{1-x}Sn (x) prepared by mechanical alloying*. Journal of the Korean Physical Society, 2013. **63**(11): p. 2153-2157.
- [228] Zhu, T.J., X.B. Zhao, and L. Lu, *Preparation and thermoelectric properties of melt-spun Fe₂Si₅ based alloys*. Advanced Materials Processing Ii, 2003. **437-4**: p. 471-474.
- [229] Ohtaki, M., et al., *Thermoelectric Properties Of Sintered Fesi₂ with Microstructural Modification*. Chemistry Letters, 1993(6): p. 1067-1070.
- [230] Herz, K., M. Powalla, and A. Eicke, *Polycrystalline Beta-Fesi₂ Thin-Films on Non-Silicon Substrates*. Physica Status Solidi a-Applied Research, 1994. **145**(2): p. 415-424.

Abstract

The uncertainty in the global energy with the constant increase in energy demand triggers the search for energy conversion technologies with high efficiency. The thermoelectrical devices (TE) can play a relevant role in the collection and recovery of energy because they can be used to recover waste heat. For example, the amount of heat emitted as waste by different combustion engines is evaluated hundreds of millions of MWh / year.

This thesis aims to demonstrate the feasibility of manufacturing heat recovery systems from waste on an industrial scale using thermoelectric generators (TE). The proposed manufacturing techniques are based on the use of advanced technologies such as spark plasma sintering, crushing, selective laser melting and thermal spray technology. These techniques make possible the development of thermoelectric material coatings with superior thermoelectric performance and high flexibility related to multiple choices of sizes, shapes and materials.

The study of semiconductor β -FeSi₂ material was conducted in this goal because it has a strong merit coefficient (ZT) in the temperature range of 300-800 °C which is the temperature of the output gas of the cars.

Selective Laser Melting, mechanosynthesis and spark plasma sintering (SPS) were successively used to lead to the manufacture of β -FeSi₂ alloy. The coatings were then obtained by low pressure plasma spraying.

Concerning the coating formed from the alloy, the phase transformation of the cubic phase ϵ -ferro-silicon and the tetragonal phase α -Fe₂Si₅ in the orthorhombic phase β -FeSi₂ is produced by obeying the peritectic and eutectic reactions. After annealing under suitable temperature and time, the coatings sprayed on the ceramic substrate present a complete phase β -FeSi₂.

In view of a large-scale application, it is necessary to spray this type of coating on a stainless steel substrate and in this case to use a suitable mask for making the appropriate thermoelectric device.

Keywords: LPPS, SPS, SLM, thermoelectric material β -FeSi₂, thermoelectric properties

Résumé

L'incertitude de l'énergie mondiale avec l'augmentation constante de la demande d'énergie déclenche la recherche de technologies de conversion d'énergie à haut rendement. Les dispositifs thermoélectriques (TE) peuvent jouer un rôle très important dans la collecte et la valorisation de l'énergie car ils peuvent être employés pour récupérer la chaleur résiduelle. Par exemple, la quantité de chaleur émise sous forme de déchets par les différents moteurs thermiques est évaluée en centaines de millions de MWh / an.

Cette thèse vise à démontrer la faisabilité de fabrication des systèmes de récupération de la chaleur issue des déchets à l'échelle industrielle en utilisant des générateurs thermoélectriques (TE). Les techniques de fabrication proposées sont basées sur l'utilisation de technologies avancées comme la fusion laser sélective, mécano-synthèse avec frittage conventionnel, le frittage par spark plasma et la technologie de projection thermique. Ces techniques rendent possible l'élaboration de revêtements de matériau thermoélectrique avec des performances thermoélectriques supérieures et une flexibilité forte liées aux choix multiples de tailles, de formes et de matériaux.

Nous nous sommes intéressés à l'étude du matériau semi-conducteur β -FeSi₂ car il présente un coefficient de mérite fort dans une plage de température de 300-800 °C qui est la température des gaz en sortie de moteur voiture.

Les techniques de SLM (Selective Laser Melting), de broyage, de frittage et de frittage flash (SPS) ont été successivement utilisées pour aboutir à l'élaboration de l'alliage β -FeSi₂. Les revêtements ont ensuite été obtenus par la technique de projection plasma sous basse pression. Concernant le revêtement formé à partir de l'alliage par procédé LPPS, la transformation de phase de la phase cubique ϵ -ferrosilicium et de la phase quadratique α -Fe₂Si₅ en phase orthorhombique β -FeSi₂ se produit en obéissant aux réactions péritectique et eutectique. Après recuit sous température et temps appropriés, les revêtements présentent une phase complète β -FeSi₂ sur le substrat céramique.

En outre pour une application à grande échelle, il est nécessaire de déposer ce type de revêtement sur un substrat en acier inoxydable et il convient dans ce cas d'utiliser un masque approprié pour fabriquer le dispositif thermoélectrique.

Mots-clés: SPS, SLM, LPPS, matériau thermoélectrique β -FeSi₂, propriétés thermoélectriques