



**HAL**  
open science

# Étude de matériaux composites à base de nanosiliciures de métaux de transition pour la thermoélectricité

Katia Favier

► **To cite this version:**

Katia Favier. Étude de matériaux composites à base de nanosiliciures de métaux de transition pour la thermoélectricité. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2013. Français. NNT : 2013MON20098 . tel-01018543

**HAL Id: tel-01018543**

**<https://theses.hal.science/tel-01018543>**

Submitted on 4 Jul 2014

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

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

**Université Montpellier 2**  
**Sciences et techniques du Languedoc**

---

**THESE**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER 2**

**Discipline : Chimie des Matériaux**  
**École Doctorale : Sciences Chimiques**  
Arrêté ministériel 7 août 2006

présentée et soutenue publiquement  
le 07 novembre 2013

**Etude de matériaux composites à base de nanosiliciures de métaux  
de transition pour la thermoélectricité.**

par

**Katia FAVIER**

---

**Jury**

<b>Mme Anne DAUSCHER</b>	Chargée de recherche, Institut Jean Lamour, Nancy	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Alexandre MAITRE</b>	Professeur, Centre Européen de la céramique, Limoges	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Jean-Claude TEDENAC</b>	Professeur, Université Montpellier 2	<b>Examineur</b>
<b>M. Philippe PAPET</b>	Professeur, Université Montpellier 2	<b>Examineur</b>
<b>M. Didier RAVOT</b>	Chargé de recherche, Université Montpellier 2	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mme Christelle NAVONE</b>	Ingénieur de recherche, CEA Liten, Grenoble	<b>Encadrante</b>
<b>M. Guillaume BERNARD - GRANGER</b>	Directeur de recherche, CEA Liten, Grenoble	<b>Invité</b>



## Avant-propos

*Ces travaux ont été réalisés au sein de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, dans l'équipe Chimie et Cristallochimie des Matériaux (C2M), et au sein du CEA de Grenoble dans le laboratoire des Composants pour la Récupération d'Énergies (LCRE). Au cours de ces trois années, j'ai côtoyé plusieurs personnes qui ont participé à l'avancée de ces travaux. Je souhaite donc exprimer ma reconnaissance à toutes ces personnes.*

*Merci à Jean-Claude Tedenac qui a présidé la soutenance de thèse. Merci pour vos conseils sur ThermoCalc, et surtout merci d'avoir mis en place cette thèse.*

*Didier Ravot, Chargé de Recherches CNRS dans l'équipe C2M, a suivi ce travail en temps que directeur de thèse. Je vous remercie vivement.*

*Je remercie énormément Christelle Navone, Chargée de Recherches au CEA dans le laboratoire LCRE, qui a co-encadré mes travaux. Merci pour tes nombreux conseils avisés durant la thèse, ainsi que tout ton soutien pendant ces trois années.*

*Je tiens à remercier Anne Dauscher, Chargée de Recherches CNRS à l'Université de Nancy, et Alexandre Maitre, Professeur au Centre Européen de la céramique à Limoges, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.*

*Je remercie de même Philippe Papet, Professeur à l'Université de Montpellier II, qui a accepté de juger ce travail et d'en être l'examineur.*

*Je tiens ensuite à remercier Emmanuelle Rouvière, directrice du LCRE, et Julia Simon, chef de l'équipe thermoélectricité, de m'avoir aussi bien accueillie au sein du laboratoire.*

*Un grand merci à Guillaume Bernard-Granger d'avoir suivi tous mes travaux. Je n'oublierais pas toutes les heures passées au microscope avec toi, ainsi que tous les problèmes rencontrés lors de ces séances. Je n'oublierais pas non plus tes qualités de manager hors paires et certaines phrases cultes qui vont avec.*

*Mes pensées se tournent à présent vers Laure et Mathieu B. avec qui j'ai partagé mon bureau. Merci pour tous les moments passés à parler de tout et de rien, ainsi que tous les fous-rires. Un grand merci à Mathieu S. et Jean pour leur implication dans mes travaux et résultats ainsi qu'à Guillaume S. et Luc pour les échanges que nous avons eu sur la thermoélectricité et sa place dans le domaine de l'automobile. Et merci à toutes les autres*

*personnes du LCRE pour tous les moments agréables passés ensemble.*

*Une grosse pensée aussi à Elodie, Laetitia, Mouhamad, Jeff et les autres doctorants et post-doctorants que j'ai pu rencontrer durant ma thèse à Montpellier.*

*Je voudrais à présent remercier mes parents et mes frères et sœurs, Adrien, Alexis et Maguelone, pour m'avoir toujours soutenue durant toutes ces années d'études.*

*Et pour terminer, le plus grand des mercis à Igor qui a été à mes côtés durant ces trois années. Merci pour ton soutien, ton aide, et tous les moments partagés qui ont rendus cette période très agréable.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Contexte de l'étude</b>	<b>7</b>
I.1 Introduction à la thermoélectricité	9
I.1.1 Les effets thermoélectriques	9
I.1.1.1 L'effet Seebeck	9
I.1.1.2 L'effet Peltier	11
I.1.1.3 L'effet Thomson	12
I.1.1.4 Les relations de Kelvin	13
I.1.2 Le facteur de mérite réduit	13
I.1.3 Propriétés de transport des matériaux	15
I.1.3.1 La conductivité électrique	15
I.1.3.2 Le coefficient Seebeck	16
I.1.3.3 La conductivité thermique	16
I.1.4 Les matériaux thermoélectriques	18
I.1.4.1 Très basses températures	19
I.1.4.2 Basses températures	20
I.1.4.3 Moyennes températures	21
I.1.4.4 Hautes températures	23
I.1.5 Optimisation des performances	24
I.1.5.1 Approches dites classiques	24
I.1.5.2 Nouvelles approches	27

I.2	Choix de l'alliage $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$	33
I.2.1	Le dispositif thermoélectrique et son efficacité	33
I.2.1.1	Le dispositif thermoélectrique	33
I.2.1.2	L'efficacité d'un dispositif thermoélectrique [SAV 07]	36
I.2.3	Les différents secteurs d'applications des dispositifs thermoélectriques	38
I.2.4	Choix de l'alliage $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$	42
I.2.4.1	Toxicité et abondance	42
I.2.4.2	Différentes applications hautes températures	43
I.2.4.3	La thermoélectricité et l'automobile	44
I.2.4.4	Choix de la composition	47
I.3	Le système Si-Ge	49
I.3.1	Structure et propriétés cristallines	49
I.3.1.1	Structure cristalline	49
I.3.1.2	Paramètres de maille des alliages $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	50
I.3.1.3	Températures de fusion des alliages $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	50
I.3.2	Propriétés thermoélectriques	51
I.3.2.1	Alliage $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ utilisé dans les RTGs	52
I.3.2.2	Méthodes d'amélioration des propriétés thermoélectriques de l'alliage Si-Ge	54
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales</b>		<b>65</b>
II.1	Synthèse de la matrice par mécanosynthèse	70
II.1.1	Principe de la mécanosynthèse	70
II.1.2	Mécanosynthèse de la matrice $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$	72
II.1.2.1	Etat de l'art	72
II.1.2.2	Dispositif expérimental	74

II.2	Spark Plasma Sintering (SPS)	76
II.2.1	Principe du SPS	76
II.2.2	Les différentes étapes du frittage en phase solide	78
II.2.3	Frittage de la matrice $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$	79
II.2.3.1	Etat de l'art	79
II.2.3.2	Dispositif expérimental	82
II.3	Caractérisations physico-chimiques	87
II.3.1	Analyse par diffraction des rayons X	87
II.3.2	Dosage des composants présents dans les matrices	87
II.3.2.1	Analyse ICP-OES [EAG 01]	88
II.3.2.2	Analyse IGA [EAG 02]	88
II.3.3	Microscopie électronique à balayage	89
II.3.4	Microscopie électronique à transmission	90
II.3.4.1	Préparation des lames par amincissement ionique	90
II.3.4.2	Analyse des échantillons et traitement des résultats	91
II.4	Caractérisations thermoélectriques	93
II.4.1	Mesures électriques	93
II.4.1.1	Conductivité électrique	94
II.4.1.2	Coefficient Seebeck	96
II.4.1.3	Mesure de la concentration en porteurs de charge et de leur mobilité par effet Hall	97
II.4.2	Détermination de la conductivité thermique	99
II.4.2.1	Diffusivité thermique	100
II.4.2.2	Capacité thermique	102
II.4.2.3	Densité par méthode de la poussée d'Archimède	105
II.4.3	Calcul du facteur de mérite réduit et incertitudes	106

<b>Chapitre III : Optimisation de la matrice <math>\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}</math></b>	<b>107</b>
III.1 Influence des dopants	109
III.1.1 Variation de la quantité de dopants insérés pendant la mécanosynthèse	109
III.1.1.1 Analyse physico-chimique de la poudre issue de la mécanosynthèse	109
III.1.1.2 Frittage des échantillons	114
III.1.2 Analyse microstructurale et caractérisations des propriétés thermoélectriques des matrices de type n	116
III.1.2.1 Analyse microstructurale	116
III.1.2.2 Caractérisations thermoélectriques	121
III.1.3 Analyse microstructurale et caractérisations des propriétés thermoélectriques des matrices de type p	125
III.1.3.1 Analyse microstructurale	125
III.1.3.2 Caractérisations thermoélectriques	129
III.1.4 Comparaison matrice synthétisée – matrices référencées dans la littérature	132
III.2 Influence de la présence de nodules de silice dans la matrice	133
III.2.1 Elaboration des matériaux	133
III.2.1.1 Analyse physico-chimique de la matrice élaborée à partir de petits et de gros précurseurs	134
III.2.1.2 Frittage des échantillons	135
III.2.2 Analyse microstructurale et caractérisations thermoélectriques des matrices de type n élaborées à partir de petits et de gros précurseurs	137
III.2.2.1 Analyse microstructurale	137
III.2.2.2 Caractérisations thermoélectriques	142
III.2.3 Analyse microstructurales et caractérisations thermoélectriques des matrices de type p élaborées à partir de de petits et de gros précurseurs	144
III.2.3.1 Analyse microstructurale	144
III.2.3.2 Caractérisations thermoélectriques	147
III.3 Influence de la température de densification	150

III.4	Stabilité des matrices de types n et p	154
III.4.1	Cyclage	155
III.4.1.1	Type n	155
III.4.1.2	Type p	157
III.4.2	Vieillessement de la matrice	159
III.5	Conclusion	162

**Chapitre IV : Détermination des nanoinclusions stables dans la matrice par la méthode CalPhad** **163**

IV.1	Description de la méthode CALPHAD	166
IV.1.1	Calcul d'un diagramme de phases	166
IV.1.2	Optimisation d'un diagramme de phases selon la méthode CALPHAD	168
IV.1.2.1	Choix des données expérimentales	168
IV.1.2.2	Choix des modèles thermodynamiques	169
IV.1.2.3	Principe de l'optimisation	169
IV.1.3	Les différents modèles thermodynamiques	170
IV.1.3.1	Description des éléments purs	170
IV.1.3.2	Description des composés stœchiométriques	170
IV.1.3.3	Description des solutions de substitution	171
IV.1.3.4	Description du modèle en sous-réseaux	173
IV.2	Description et optimisation des systèmes binaires	174
IV.2.1	Système Si-Ge	174
IV.2.2	Système Mo-Si	176
IV.2.3	Système Mo-Ge	178
IV.2.3.1	Diagramme de la littérature	179
IV.2.3.2	Optimisation du diagramme binaire	181

IV.3	Optimisation du diagramme ternaire	194
	IV.3.1 Calcul du diagramme ternaire	194
	IV.3.2 Vérifications expérimentales	196
IV.4	Conclusion	199

**Chapitre V : Effets des nanoinclusions sur les propriétés thermoélectriques de la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$**  **201**

V.1	Préparation des nanoparticules	203
	V.1.1 Broyage du molybdène	204
	V.1.2 Synthèse de $\text{MoSi}_2$ par combustion auto-propagée	207
	V.1.2.1 Principe de la combustion auto-propagée	208
	V.1.2.2 Synthèse de $\text{MoSi}_2$	208
	V.1.3 Mélange des nanoinclusions à la matrice $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$	214
V.2	Nanoinclusions de molybdène : siliciuration in-situ	215
	V.2.1 Détermination de la température de densification pour une fraction volumique de molybdène fixée	215
	V.2.1.1 Analyses microstructurales et caractérisations thermoélectriques des composites de type n	217
	V.2.1.2 Analyses microstructurales et caractérisations thermoélectriques des composites de type p	234
	V.2.2 Influence de la fraction volumique de molybdène insérée initialement au sein des matériaux	250
	V.2.2.1 Influence de la fraction volumique de nanoinclusions présente dans les composites de type n	252
	V.2.2.2 Influence de la fraction volumique de nanoinclusions présente dans les composites de type p	254
V.3	Inclusions de $\text{MoSi}_2$	256
	V.3.1 Influence de l'ajout de $\text{MoSi}_2$ sur les propriétés thermoélectrique de la matrice type n	257
	V.3.2 Influence de l'ajout de $\text{MoSi}_2$ sur les propriétés thermoélectrique de la matrice type p	260

V.4	Comparaison composites synthétisés – matrices référencées dans la littérature	262
V.5	Conclusion	264
	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>267</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>275</b>



# Introduction générale



Les préoccupations d'ordre énergétique n'ont jamais autant été d'actualité. Les problèmes concernant l'environnement, tels que les émissions de gaz à effet de serre ainsi que l'envolée des prix des matières fossiles, nous amènent à nous intéresser à de nouvelles sources d'énergies renouvelables. L'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie hydroélectrique, l'énergie géothermique ou encore la thermoélectricité peuvent jouer un rôle primordial dans la sécurité énergétique et dans la limitation du réchauffement climatique. Ces énergies produisent moins d'émissions de gaz à effet de serre que les carburants fossiles et sont de plus inépuisables. La récupération d'énergie occupe ainsi une place essentielle dans la stratégie mondiale actuelle. La Commission Européenne a proposé de fixer dans son projet "énergie et changement climatique" de janvier 2007 la part des énergies renouvelables à 20 % de la consommation globale d'ici 2020 à l'échelle européenne.

La thermoélectricité, conversion directe et réciproque entre énergie électrique et énergie thermique, a déjà fait ses preuves. Les modules thermoélectriques sont déjà utilisés pour la production d'énergie électrique pour les sondes spatiales de la NASA notamment. Ces modules sont nommés RTG (Générateur Thermoélectrique à Radioisotope). Ce sont des générateurs électriques nucléaires produisant de l'électricité à partir de la chaleur résultant de la désintégration radioactive de matériaux riches en un ou plusieurs radioisotopes. La chaleur est convertie en électricité par effet Seebeck à travers des couples thermoélectriques. Ces systèmes fonctionnent depuis de nombreuses années dans l'espace, bien au-delà de leur temps de vie initialement prévu.

De nombreuses recherches dans l'industrie automobile s'orientent vers la thermoélectricité. Seuls 30 % de l'énergie libérée par la combustion du carburant servent à produire un travail mécanique, l'énergie restante est perdue sous forme de chaleur. Une partie pourrait être récupérée par un générateur thermoélectrique afin d'alimenter les consommateurs électriques et ainsi réduire la consommation de carburant.

De nos jours, la majorité des dispositifs thermoélectriques existants concernent des modules réalisés à partir de matériaux à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , ou  $\text{PbTe}$ , solide et de leurs dérivés. Ces matériaux sont cependant toxiques, et contiennent des éléments relativement onéreux et peu abondant (le tellure). Dans un souci d'industrialisation, ces deux points sont critiques. Il est donc nécessaire de développer des matériaux à base d'éléments abondants sur terre, et biocompatibles. A basses températures, des matériaux thermoélectriques organiques sont

actuellement développés pour palier au manque de matériau inorganique non toxique et peu onéreux dans cette gamme de température. A moyenne température, des études sur les alliages Mg-Si et Mn-Si pour les types n et p respectivement sont effectuées pour remplacer les modules à base de PbTe. Deux autres familles de matériaux se développent dans cette gamme de température : les skutterudites et les clathrates. A haute température, seul l'alliage Si-Ge est performant. C'est alors un bon candidat pour le secteur automobile pour les véhicules équipés de moteurs essence. De ce fait, il a été retenu dans cette étude. Cependant, le germanium est un des éléments les plus onéreux, il est donc nécessaire de limiter sa teneur dans l'alliage, tout en conservant de bonnes propriétés thermoélectriques.

La composition choisie dans cette thèse est constituée de 92 % de silicium et de 8 % de germanium alors que la meilleure composition de l'alliage en thermoélectricité est formée de 80 % de silicium et de 20 % de germanium. Pour améliorer les performances de la composition choisie et se rapprocher des performances de la meilleure composition, plusieurs voies sont envisageables :

- diminution de la taille des grains,
- modulation de dopage,
- incorporation de nanoinclusions dans le matériau.

C'est cette dernière voie d'amélioration qui fait l'objet de cette thèse. L'étude réalisée par N. Mingo et al. [MIN 09] montre par des calculs ab-initio que l'incorporation de nanoinclusions à base de siliciures de métaux de transition permettrait d'augmenter d'un facteur 4 le facteur de mérite de ces alliages. Cependant, aucune amélioration des propriétés thermoélectriques n'a à ce jour été obtenue expérimentalement par cette approche. La principale limite est l'obtention de la taille nanométrique des siliciures lors de l'élaboration du matériau et sa conservation lors des applications.

Dans cette optique, le premier chapitre proposera une présentation générale de la thermoélectricité. Les effets thermoélectriques et les principes de base seront étudiés. Les matériaux thermoélectriques développés selon les domaines d'applications seront décrits ainsi que les approches permettant leur optimisation. Le choix de la composition  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  sera par la suite justifié. Enfin, les méthodes d'élaboration et les performances de l'alliage Si-Ge seront détaillées. Un soin particulier sera apporté à la description des différentes voies d'optimisation des propriétés thermoélectriques, de leurs avantages et de leurs inconvénients.

La voie nano-siliciuration ainsi que les premières études expérimentales associées seront présentées.

Le deuxième chapitre sera consacré aux techniques expérimentales. Cette partie abordera les méthodes utilisées pour l'élaboration de la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ , la mécanosynthèse et le Spark Plasma Sintering (SPS) pour la densification. Les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et thermoélectriques seront également présentées.

L'optimisation de la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  sera traitée dans le troisième chapitre. L'influence du taux de dopage, de la microstructure et de la présence de nodules de silice au sein des matériaux sur les propriétés thermoélectriques sera étudiée. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude de la stabilité de la matrice.

Le quatrième chapitre s'intéressera à la détermination de la nature des inclusions (siliciures de métaux de transition) stables dans la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ . Le métal de transition retenu est le molybdène, qui a une température de fusion très élevée. Ainsi, il est compatible pour les températures d'application de la matrice. La détermination de la stabilité relative des phases passe par l'optimisation du diagramme ternaire Mo-Si-Ge. La méthode ici utilisée est la méthode CalPhad. Son principe sera tout d'abord décrit. Avant l'établissement du diagramme ternaire, les trois diagrammes binaires Si-Ge, Mo-Ge et Mo-Si seront étudiés. Enfin, à partir du diagramme Mo-Si-Ge, la stabilité, la nature des siliciures de molybdène ainsi que leur limite de solubilité dans  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  seront discutées.

Le dernier chapitre portera sur l'incorporation des nano-inclusions dans la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ . La préparation des inclusions à incorporer à la matrice sera présentée ainsi que la méthode retenue pour leur incorporation. Deux voies d'élaboration seront abordées :

- l'incorporation de molybdène nanométrique dans la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ . La phase  $\text{MoSi}_2$  est alors obtenue par siliciuration in-situ lors de l'étape de densification,
- l'incorporation directe de la phase  $\text{MoSi}_2$  dans la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  par mélange mécanique.

L'influence de la température de densification des matériaux ainsi que celle de la fraction volumique de nano-inclusions introduite dans la matrice sur les propriétés thermoélectriques seront détaillées. La compréhension des résultats reposera alors sur des analyses microstructurales.

Enfin, une synthèse des résultats, les conclusions mais également les perspectives qui en découlent seront exposées.



# Chapitre I

## Contexte de l'étude

## I. CONTEXTE DE L'ETUDE

<b>I.1 Introduction à la thermoélectricité .....</b>	<b>9</b>
I.1.1 Les effets thermoélectriques .....	9
I.1.2 Le facteur de mérite réduit .....	13
I.1.3 Propriétés de transport des matériaux .....	15
I.1.4 Les matériaux thermoélectriques .....	18
I.1.5 Optimisation des performances .....	24
<b>I.2 Choix de l'alliage <math>\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}</math> .....</b>	<b>33</b>
I.2.1 Le dispositif thermoélectrique et son efficacité .....	33
I.2.2 Les différents secteurs d'applications des dispositifs thermoélectriques .....	38
I.2.3 Choix de l'alliage $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ .....	42
<b>I.3 Le système Si-Ge .....</b>	<b>49</b>
I.3.1 Structure et propriétés cristallines .....	49
I.3.2 Propriétés thermoélectriques .....	51

## I.1 Introduction à la thermoélectricité

Cette section est une introduction à la thermoélectricité. Elle a pour principal objectif de poser les éléments nécessaires à la compréhension des principes physiques de la thermoélectricité.

Dans une première partie, les principaux phénomènes thermoélectriques seront évoqués.

La seconde partie sera consacrée à la définition du facteur de mérite réduit, paramètre clé qui est représentatif de l'efficacité des matériaux. Les propriétés thermoélectriques définissant ce paramètre seront présentées dans la troisième partie.

Dans un quatrième temps, les principaux matériaux thermoélectriques seront présentés en fonction de leur température d'application.

Enfin, le dernier paragraphe détaillera l'optimisation des performances des matériaux.

### I.1.1 Les effets thermoélectriques

La thermoélectricité a été découverte il y a presque deux siècles lorsque le physicien allemand Thomas Johann Seebeck découvre en 1821 [SEE 22] qu'un matériau soumis à un gradient de température voit se former une différence de potentiel à ses extrémités. Trois années plus tard, Jean-Charles Peltier démontre l'existence du phénomène inverse : lorsqu'un courant électrique traverse un matériau en contact avec un deuxième matériau, il se produit un dégagement et réciproquement une absorption de chaleur aux jonctions. Il faut attendre 1851 pour avoir une vue d'ensemble convenable des effets thermoélectriques grâce à William Thomson. Il remarque qu'un matériau conducteur homogène soumis à un gradient de température et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Cet effet est nommé l'effet Thomson.

Ces trois effets thermoélectriques sont décrits dans les prochains paragraphes.

#### I.1.1.1 L'effet Seebeck

Considérons deux conducteurs différents, A et B, connectés électriquement en série (Figure I.1). Lorsqu'une différence de température  $dT$  est imposée de part et d'autre du matériau A, une différence de potentiel  $dV$  se crée entre les deux extrémités de cette chaîne de matériaux.

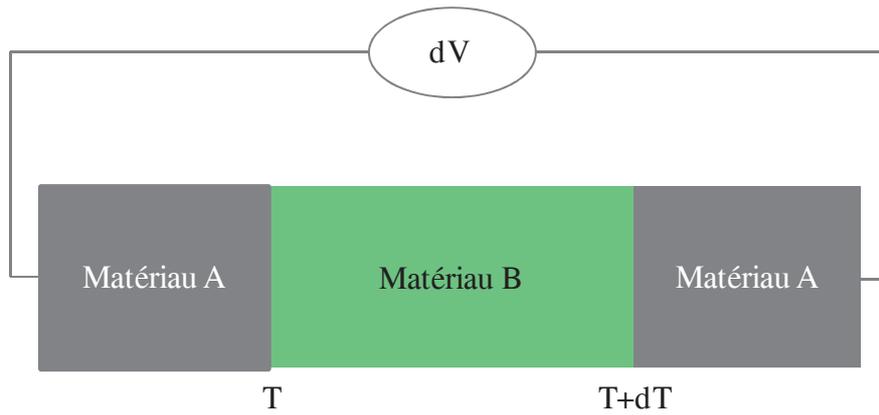


Figure I.1 : Illustration de l'effet Seebeck

Cette différence de potentiel est proportionnelle à l'écart de température  $dT$  imposé. Le coefficient de proportionnalité est appelé coefficient Seebeck,  $S_{AB}$ . Ce coefficient est tel que :

$$S_{AB}(T) = S_A(T) - S_B(T) = \left| \frac{dV}{dT} \right|$$

*Eq. I.1*

Toutefois, l'effet Seebeck est un phénomène intrinsèque à toute matière individuelle : un matériau soumis à un gradient de température génère un champ électrique. Pour de faibles différences de température, la relation peut être considérée comme linéaire. Le coefficient Seebeck  $S$  (en V/K) s'écrit :

$$S = - \frac{dV}{dT}$$

*Eq. I.2*

Le coefficient Seebeck est parfois appelé pouvoir thermoélectrique. Le signe du coefficient Seebeck dépend du type de porteurs. Il est positif pour les matériaux dont les porteurs de charge sont majoritairement des trous (type p) et négatif pour les matériaux dont les porteurs de charge sont majoritairement des électrons (type n).

A une température  $T$ , les porteurs de charge sont répartis uniformément dans le matériau. Cette distribution est modifiée lorsque le matériau est soumis à une différence de température ( $dT$ ). Les porteurs de charge présents à l'extrémité la plus chaude du matériau ont une énergie cinétique plus importante et vont diffuser dans le conducteur vers l'extrémité la plus froide, créant une différence de potentiel ( $dV$ ) aux bornes de l'élément.

Depuis plus d'un siècle, cet effet est utilisé pour mesurer la température. De nombreuses recherches sont en cours pour améliorer le coefficient Seebeck et donc la sensibilité de ces capteurs de température [HER 05] [YAM 06].

### I.1.1.2 L'effet Peltier

En 1834, l'effet thermoélectrique inverse fut découvert par Jean-Charles Peltier [PEL 34]. Lorsqu'un courant électrique traverse une série de matériaux conducteurs (Figure I.2), il s'établit une différence de températures entre les jonctions successives. Ceci se traduit par une absorption et un dégagement de chaleur aux jonctions de ces matériaux.

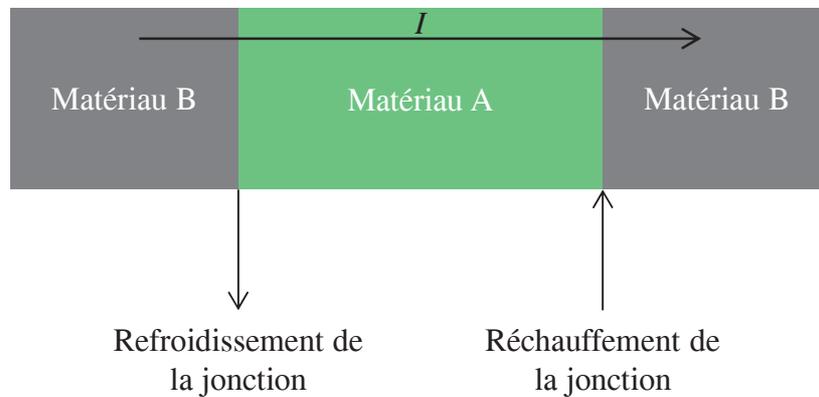


Figure I.2 : Illustration de l'effet Peltier

Cette absorption et ce dégagement de chaleur sont proportionnels à l'intensité du courant  $I$  qui les traverse. Le coefficient de proportionnalité appelé coefficient Peltier,  $\Pi$ , est tel que :

$$\Pi_{AB}(T) = \Pi_A(T) - \Pi_B(T) = \frac{dQ}{dT}$$

*Eq. I.3*

où  $\Pi_A(T)$  et  $\Pi_B(T)$  sont respectivement les coefficients Peltier à la température  $T$  des conducteurs A et B.

Par convention, le signe de  $\Pi_{AB}$  est positif si un courant électrique circulant de A vers B entraîne une absorption de chaleur au niveau de la jonction AB (comme représenté sur la Figure I.2), et négatif dans le cas contraire.

Lors du processus d'absorption de chaleur, les porteurs de charges gagnent en entropie. Réciproquement, la perte d'entropie se traduit par un dégagement de chaleur.

### I.1.1.3 L'effet Thomson

L'effet Thomson fut découvert en 1851. William Thomson [THO 51] montra qu'un matériau conducteur homogène soumis à un gradient de température et parcouru par un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur en plus de la chaleur produite par effet Joule (Figure I.3).

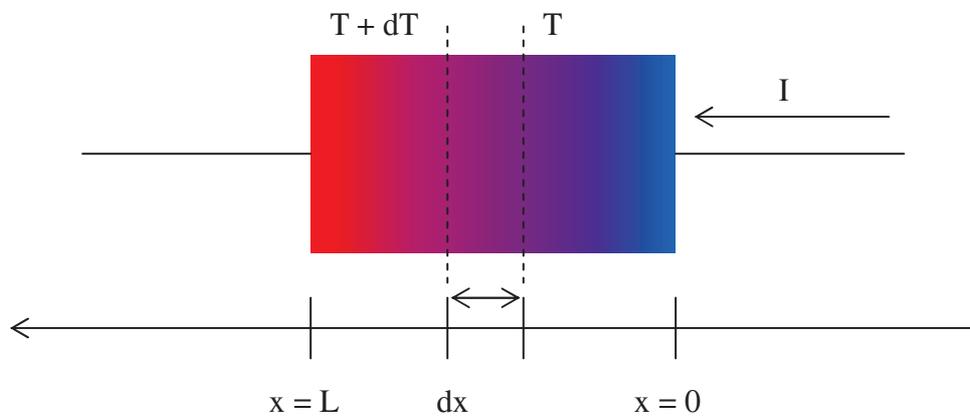


Figure I.3 : Schéma de principe de l'effet Thomson

La quantité de chaleur  $dQ$  absorbée ou émise par la portion  $dX$  du matériau est proportionnelle au produit du gradient thermique  $dT$  et de l'intensité du courant  $I$ . Lorsque la différence de température est faible, la relation est linéaire comme indiqué dans la formule suivante :

$$\frac{dQ(x)}{dt} = -\tau \times I \times \frac{dT(x)}{dx} dx$$

**Eq. I.4**

Le coefficient de proportionnalité  $\tau$ , appelé coefficient Thomson, est positif si le conducteur absorbe de la chaleur lorsque le courant circule de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide.

W. Thomson [THO 82] établit également la relation entre les différents coefficients de Peltier ( $\Pi$ ), Seebeck ( $S$ ) et Thomson ( $\tau$ ) par les relations de Kelvin. Précisons que lord Kelvin et W. Thomson sont la même personne.

#### I.1.1.4 Les relations de Kelvin

Ces trois effets témoignent tous de la façon dont l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique. Les trois coefficients décrits précédemment sont ainsi reliés par les formules suivantes [REI 95] :

$$\Pi = S \times T$$

*Eq. I.5*

et

$$\frac{\tau}{T} = \frac{dS}{dT}$$

*Eq. I.6*

#### I.1.2 Le facteur de mérite réduit

La performance d'un matériau thermoélectrique est liée à un paramètre adimensionnel appelé facteur de mérite réduit,  $ZT$  :

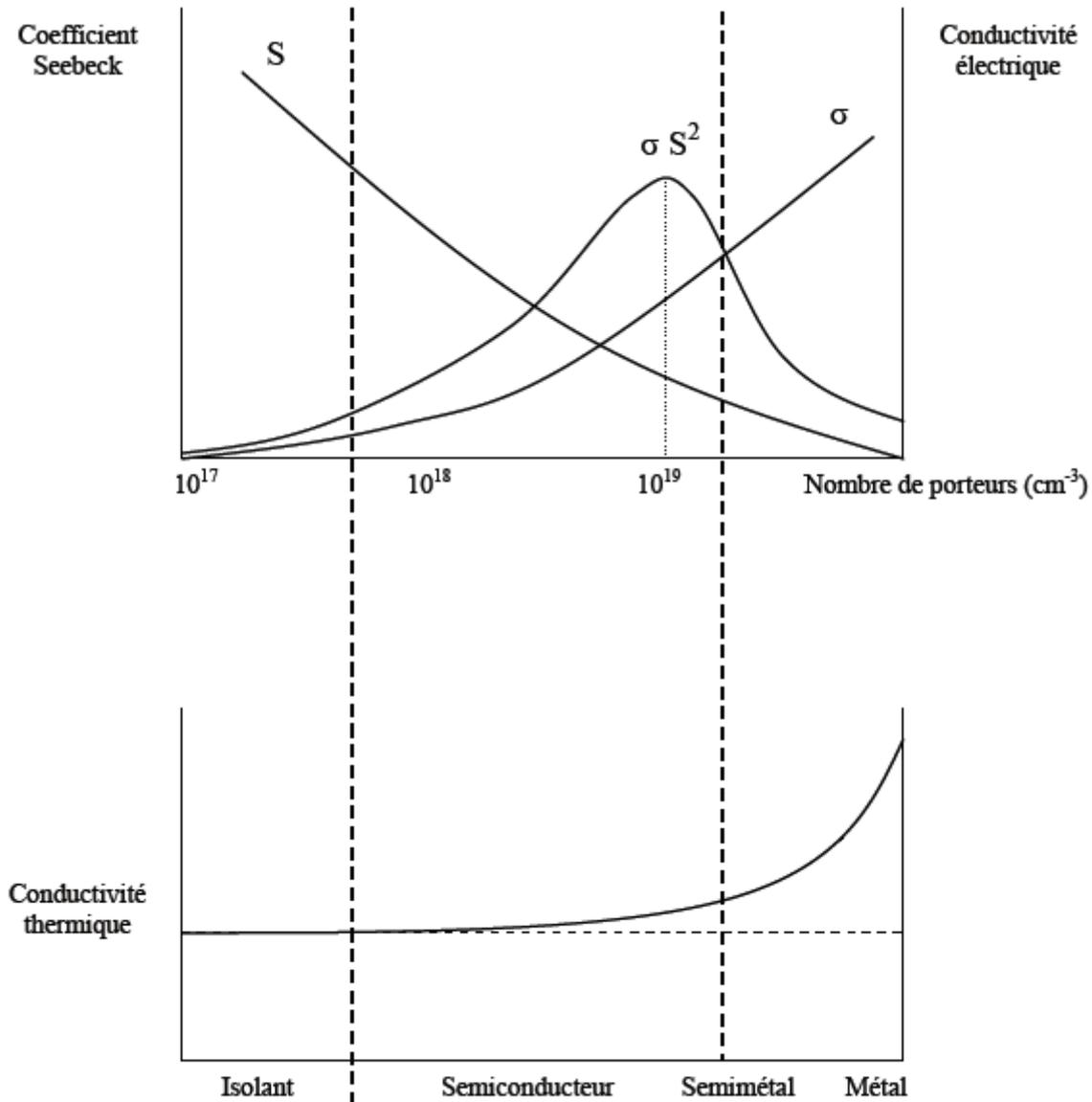
$$ZT = \frac{\sigma \times S^2}{\kappa} T$$

*Eq. I.7*

Où  $\sigma$ ,  $S$ ,  $\kappa$  et  $T$  représentent respectivement la conductivité électrique du matériau (S/m), le coefficient Seebeck (V/K), la conductivité thermique (W/m.K) et la température (K). Le produit  $\sigma \times S^2$  est appelé facteur de puissance.

Plus le facteur de mérite réduit est élevé, plus les matériaux sont performants. Selon l'équation I.7, de bons matériaux thermoélectriques exigent donc un fort coefficient Seebeck, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique. Cependant ces trois propriétés thermoélectriques sont liées les unes aux autres, de sorte qu'il est très difficile d'améliorer une propriété sans affecter les autres. La Figure I.4 illustre la variation de ces trois propriétés avec la concentration de porteurs de charge [GAR 06]. Elle met en évidence que

l'augmentation de la concentration de porteurs de charge améliore la conductivité électrique, mais accroît aussi la conductivité thermique. En outre, le coefficient Seebeck est inversement proportionnel à la concentration de porteurs.



*Figure I.4 : Evolution du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et de la conductivité thermique en fonction de la concentration de porteurs de charge*

Bien que les métaux aient une forte conductivité électrique, leur forte conductivité thermique et leur faible coefficient Seebeck leur confère des propriétés thermoélectriques médiocres. Ainsi, les métaux ne sont pas de bons matériaux thermoélectriques. Les isolants ou les semi-conducteurs faiblement dopés ont certes un coefficient Seebeck important mais ils ont une

conductivité électrique trop faible pour permettre l'obtention d'un facteur de mérite réduit élevé. Le meilleur compromis se situe donc pour des concentrations en porteurs de l'ordre de  $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , valeurs que l'on retrouve dans les semi-conducteurs fortement dopés. Un avantage des semi-conducteurs est qu'en raison de la faible contribution des électrons à la conductivité thermique, un changement de concentration de porteurs de charge a peu d'effet sur la conductivité thermique.

En conclusion,  $\sigma$ ,  $S$  et  $\kappa$  dépendent tous les trois de la concentration en porteur. Il est donc complexe d'optimiser le facteur de mérite réduit. Afin de procéder à une recherche systématique de bons matériaux thermoélectriques, les trois propriétés de transport doivent être exprimées par des propriétés plus fondamentales, telles que la concentration en porteurs, leur masse effective et le temps de relaxation des phonons. Ainsi, H. J. Goldsmid [GOL 86] a montré en 1986 que les semi-conducteurs sont les matériaux thermoélectriques les plus adaptés, car ils ont une grande mobilité de porteur, une grande masse effective, et une faible conductivité thermique. Ces trois propriétés sont détaillées dans la partie qui suit.

### I.1.3 Propriétés de transport des matériaux

#### I.1.3.1 La conductivité électrique

La formule suivante exprime la conductivité électrique,  $\sigma$ , d'un semi-conducteur :

$$\sigma = ne\mu = ne^2 \frac{\tau}{m^*}$$

*Eq. I.8*

où  $n$  est la concentration en porteur de charge ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\mu$  leur mobilité ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ),  $e$  la charge élémentaire de l'électron (C),  $\tau$  le temps de relaxation des électrons (s) et  $m^*$  la masse effective.

Comme nous pouvons le déduire de l'équation I.8, la conductivité électrique dépend principalement du temps de relaxation des électrons.

### I.1.3.2 Le coefficient Seebeck

Dans le cas des semi-conducteurs, le coefficient Seebeck est défini comme suit :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \times \frac{8m^*}{h^2} \times \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$

*Eq. I.9*

où  $e$  est la charge élémentaire de l'électron (C),  $m^*$  la masse effective,  $k_B$  la constante de Boltzmann (J/K), et  $h$  la constante de Planck (J/s).

On peut ainsi constater que le coefficient Seebeck est proportionnel à la masse effective  $m^*$ , à la température  $T$ , et inversement proportionnel à la concentration en porteur de charge  $n$  (en accord avec la Figure I.4). Ainsi, un important coefficient Seebeck passe par :

- une importante masse effective  $m^*$ ,
- une faible concentration en porteur de charge, contrairement à la conductivité électrique.

### I.1.3.3 La conductivité thermique

Quand les porteurs de charge circulent dans un matériau, ils transportent non seulement l'énergie électrique, mais aussi l'énergie thermique. La conductivité thermique (W/m.K) est la somme de deux contributions. La première contribution, nommée conductivité thermique électronique et notée  $\kappa_e$ , est liée aux électrons. La seconde contribution appelée conductivité thermique de réseau, notée  $\kappa_L$  (pour Lattice), est liée aux phonons. La conductivité thermique peut ainsi être décomposée de la façon suivante :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L$$

*Eq. I.10*

### I.1.3.3.1 La conductivité thermique électronique

La conductivité thermique électronique d'un métal est proportionnelle à la conductivité électrique, comme indiqué par la loi de Wiedmann-Franz :

$$\kappa_e = L_0 \times \sigma \times T$$

*Eq. I.11*

où  $\sigma$  est la conductivité électrique (S/m),  $L_0$  le nombre de Lorentz ( $V^2/K^2$ ) et  $T$  la température (K). Le nombre de Lorentz est une constante définie par :

$$L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \approx 2,45 \times 10^{-8} V^2/K^2$$

*Eq. I.12*

Par conséquent, il est difficile de diminuer la conductivité thermique électronique sans faire de même pour la conductivité électrique.

### I.1.3.3.2 La conductivité thermique de réseau

La conductivité thermique de réseau peut généralement être exprimée comme suit à l'aide de l'équation de Boltzmann :

$$\kappa_L = \frac{C_V V_s^2 \tau}{3}$$

*Eq. I.13*

où  $C_V$ ,  $V_s$ , et  $\tau$  représentent respectivement la chaleur spécifique à volume constant (en  $J.K^{-1}.m^{-3}$ ), la vitesse du son (en  $m.s^{-1}$ ), et le temps de vie des phonons (en s).

Le temps de vie total des phonons est donné d'après la loi de Matthiesen :

$$\tau^{-1} = \tau_a^{-1} + \tau_d^{-1} + \tau_{np}^{-1} + \tau_{GB}^{-1}$$

*Eq. I.14*

où  $\tau_a^{-1}$  est la contribution anharmonique intrinsèque,  $\tau_d^{-1}$  la contribution solution solide,  $\tau_{np}^{-1}$  la contribution des nanoparticules et  $\tau_{GB}^{-1}$  la contribution des joints de grain.

Cette formule montre l'intérêt de la réduction du libre parcours moyen des phonons afin de diminuer la conductivité thermique de réseau. Celle-ci est indépendante du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique. Elle apparaît donc très clairement comme un paramètre clé qui permettra l'optimisation du facteur de mérite réduit.

#### I.1.4 Les matériaux thermoélectriques

Cette partie a pour objectif de présenter les principaux matériaux thermoélectriques selon leur intervalle de température d'application mais aussi de justifier le choix de ceux qui seront utilisés et développés par la suite dans ce manuscrit, les siliciures de germanium.

Les matériaux thermoélectriques n'ont de bonnes performances thermoélectriques que dans un intervalle de température restreint, où leur facteur de mérite réduit atteint un maximum et reste à peu près constant. Ainsi, la température moyenne d'application impose le choix du matériau thermoélectrique [ABE 06]. Il est donc souhaitable de considérer les matériaux thermoélectriques en fonction d'une gamme de température. Pour cela, des graphiques, comme ceux de C. Godart en 2009 [GOD 09], répertorient les évolutions de ZT en fonction de la température des principaux matériaux thermoélectriques de type n (Figure I.5) et de type p (Figure I.6).

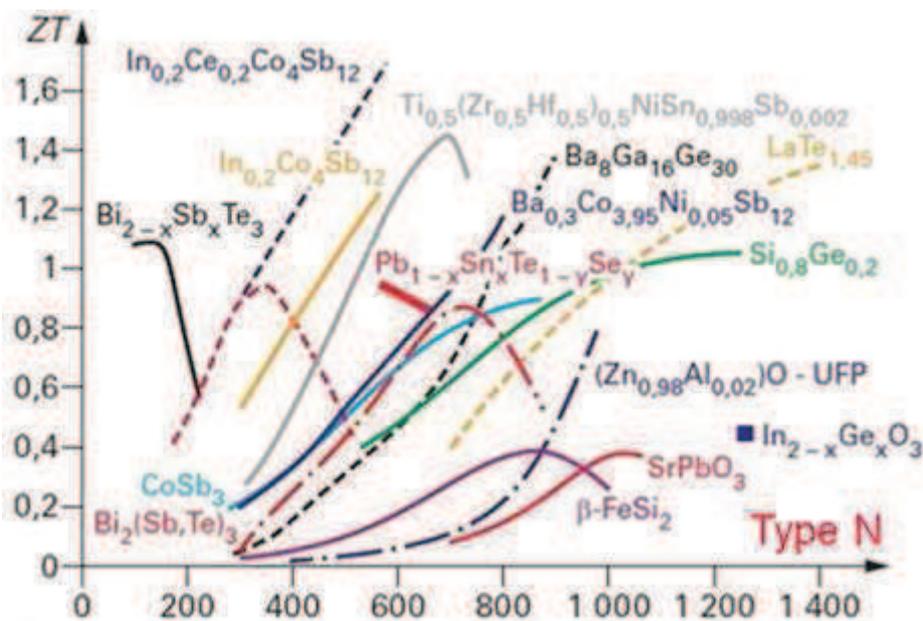


Figure I.5 : Facteur de mérite réduit des matériaux thermoélectriques de type n en fonction de la température [GOD 09]

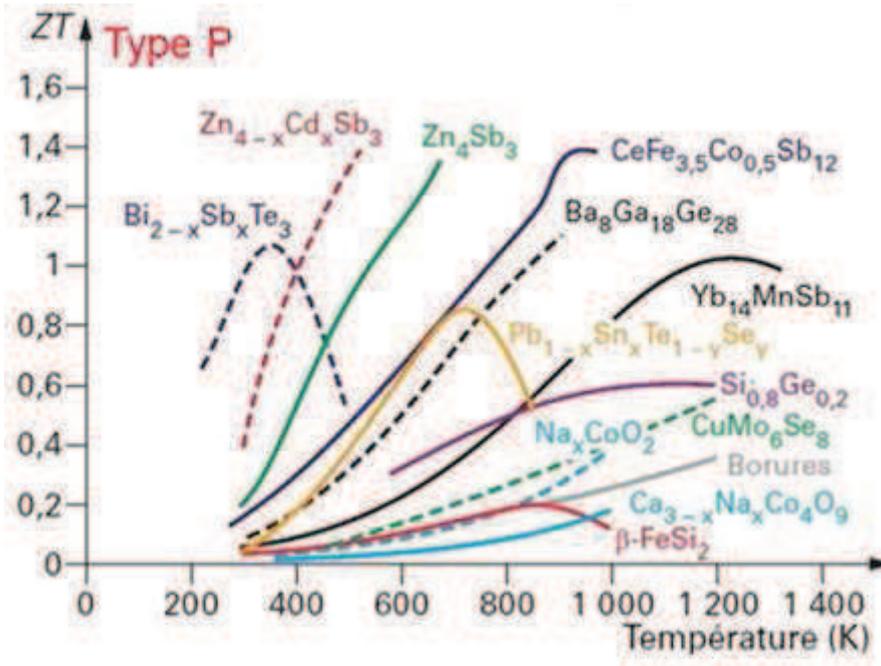


Figure I.6 : Facteur de mérite réduit des matériaux thermoélectriques de type p en fonction de la température [GOD 09]

De nombreux matériaux avec de bonnes propriétés thermoélectriques existent dans les différents domaines de température, comme par exemple, les composés  $Zn_4Sb_3$ ,  $FeSi_2$ ,  $La_2Te_3$ ,  $ZnO$  ou les alliages  $Ti-Ni-Sn$  et ses dérivées. Cependant, l'absence de leur homologue respectif du type n ou p, ou leur faible tenue mécanique rendent leur utilisation difficile.

Les matériaux thermoélectriques performants dans les différentes gammes de température sont détaillés ci-dessous.

#### I.1.4.1 Très basses températures

A très basses températures ( $<200$  K), les alliages à base de bismuth et d'antimoine sont les meilleurs matériaux thermoélectriques de type n ([BEN 06], [FAI 04] et [FAI 08]). Le facteur de mérite réduit maximum est de 1,1. Cependant, seul le type n est performant. Actuellement, aucun matériau de type p n'est utilisable à si basse température.

### I.1.4.2 Basses températures

Dans la gamme de température supérieure (de l'ambiante jusqu'à 450 K), les alliages Bi-Te et leurs dérivés ternaires à base de Sb et de Se sont les plus performants. Ils ont été découverts et développés depuis les années 1950. Le bismuth étant un semi-métal et le tellure un métalloïde, ils peuvent former le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  qui est un semi-conducteur. Ainsi, cette composition possède de très bonnes propriétés thermoélectriques autour de la température ambiante [NOL 01].

Le coefficient Seebeck de cette phase dépend de la composition chimique. Il est possible d'obtenir des coefficients Seebeck négatifs (matériaux type n) ou positifs (matériaux type p) en modifiant légèrement la stœchiométrie, sans ajouter de dopants. Le type p est obtenu avec 60 % at. de Te. Lorsque la quantité de Te augmente, le coefficient Seebeck tend vers zéro jusqu'à devenir négatif pour environ 63 % at. de Te. Concernant la conductivité thermique, elle est indépendante de la composition. Ainsi le facteur de mérite réduit maximum de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  type n est de 0,86 [FLE 88']. Pour le type p, il est de 0,75 [FLE 88].

Ce matériau peut être amélioré par la substitution :

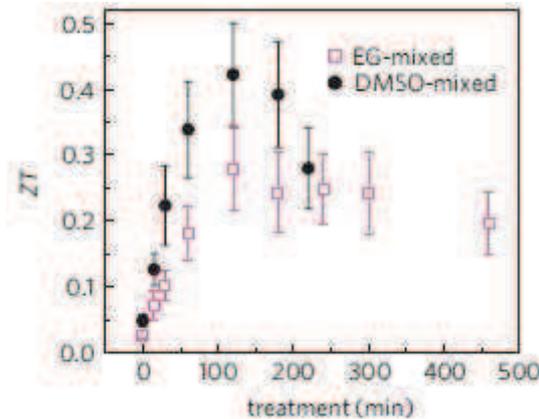
- du tellure par du sélénium en formant des solutions solides du type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$
- du bismuth par de l'antimoine pour former des solutions solides du type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$

Concernant le type n, la composition optimale est  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . Celle pour le type p est  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Au voisinage de la température ambiante, ces compositions possèdent un ZT proche de 1,1 [KAJ 06].

Les composés à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sont très intéressants à température ambiante et sont actuellement utilisés dans les modules. Les principaux fabricants de modules thermoélectriques sont Hi-Z, Melcor et Altec. Cependant le tellure étant peu abondant et toxique, il est nécessaire de trouver un matériau pouvant le remplacer.

Actuellement, aucun autre matériau inorganique n'a prouvé son efficacité dans cette gamme de température. Mais la recherche de matériaux organiques présentant de bonnes propriétés thermoélectriques à température ambiante se développe considérablement. Récemment, G-H. Kim [KIM 13] a étudié le matériau poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) dopé

par du poly(styrènesulphonate) (PSS) : le PEDOT : PSS, très stable à l'air. En mélangeant ce matériau à des solutions comprenant 5 % d'éthylène glycol (EG) ou de diméthylsulphoxide (DMSO), il a obtenu un facteur de mérite réduit à température ambiante de 0,42 (Figure I.7).



*Figure I.7 : Facteur de mérite réduit à température ambiante du PEDOT : PSS mélangé à des solutions comprenant 5 % d'EG ou DMSO en fonction de la durée de traitement [KIM 13]*

Ce type de matériau pourrait donc pallier le manque de matériau inorganique non toxique et peu onéreux dans cette gamme de température. Ils présentent également l'avantage non négligeable d'être faciles à mettre en forme.

#### I.1.4.3 Moyennes températures

Les alliages à base de tellure de plomb, qui sont des semi-conducteurs, sont utilisés pour des applications de génération de puissance dans le domaine des moyennes températures (entre 500 et 850 K). Le début de leur étude a été effectué par A. F. Ioffe en 1957 [IOF 57]. Le type n ou p du matériau peut être obtenu par dopage. Les dopants régulièrement utilisés sont [GOL 09] :

- Zn, Cd, In, Bi ou Cl pour le type n
- Na, Au, Ti ou O pour le type p

Les performances du composé PbTe peuvent être améliorées en formant des solutions solides par substitution d'une partie du plomb par de l'étain, ou une partie du tellure par du sélénium :  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  et  $PbTe_{1-x}Se_x$ . Les meilleurs résultats sont obtenus pour les composés du type  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , ils sont donc utilisés dans les applications thermoélectriques. Le ZT des composés du type  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  est proche de 1 aux alentours de 700 K, contre 0,8 pour PbTe [FLE 98].

Des études plus récentes ont permis l'obtention d'un ZT supérieur à 2 lors de l'incorporation de nanoparticules telles que  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  [HSU 04],  $\text{NaPb}_{20}\text{SbTe}_{22}$  [POU 06] et  $\text{SrTe}$  [BIS 12]. Elles sont détaillées dans la partie I.5.2.1 de ce manuscrit.

Les modules à base de  $\text{PbTe}$  sont utilisés dans des appareils de Global Thermoelectric et Teledyne. Aujourd'hui, ces modules thermoélectriques sont commercialisés par plusieurs sociétés telles que Kryotherm et Termo-Gen par exemple.

Cependant, comme pour l'alliage  $\text{Bi-Te}$ , ces composés sont très toxiques. Actuellement, de nombreuses études s'orientent vers de nouveaux alliages pour les remplacer. Les composés du type  $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$  ou  $\text{Sn}$ ) ainsi que leurs solutions solides ont longtemps été considérés comme des matériaux thermoélectriques prometteurs dans la gamme de températures de 600 à 850 K [NIK 62], [LAB 63], [NOD 92] et [FED 97]. Les résultats reportés en 2006 par V. K Zaitsev et al. [ZAI 06] sur les solutions solides  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ , qui présentent un facteur de mérite réduit de 1,1 ont retenu beaucoup d'attention et relancé d'importantes recherches autour de ces matériaux. Leur intérêt réside non seulement dans le facteur de mérite réduit proche de celui des matériaux conventionnels, mais aussi dans la disponibilité (donc faible coût) et la non-toxicité des éléments constitutifs. Cependant, ces matériaux ne présentent pas d'homologue du type p avec des performances similaires. L'alliage  $\text{Mn-Si}$ , qui est de type p, présente un facteur de mérite réduit de 0,9 dans la même gamme de température [BIE 66], [KOR 64] et [VED 88]. Comme dans le cas de l'alliage  $\text{Mg-Si}$ , les éléments qui le constituent sont abondants sur terre et non toxiques, mais l'homologue du type n reste encore à améliorer.

Deux autres familles de matériaux se développent dans cette gamme de température : les skutterudites et les clathrates.

Les structures skutterudites sont de la forme  $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}) (\text{P}, \text{Sb}, \text{As})_3$ . Leur composition correspond à la formule chimique  $\text{LM}_4\text{X}_{12}$ , où L est un métal de terre rare, M un métal de transition et X un métalloïde, un élément du groupe V ou un pnictogène. Quant aux clathrates, ils sont de la forme  $\text{X}_8\text{Y}_{16}\text{Z}_{30}$  ( $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$  ;  $\text{Y} = \text{Al}, \text{Ga}$  et  $\text{In}$  ; et  $\text{Z} = \text{Si}, \text{Ge}$  et  $\text{Sn}$ ).

Respectivement, les meilleures compositions des skutterudites et des clathrates sont  $\text{Ba}_{0,14}\text{In}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{11,84}$  [ZHA 09] et  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  [SAR 06] pour le type n et  $\text{Yb}_{0,6}\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$  avec 5 % de nano-inclusions de  $\text{FeSb}_2$  [ZHO 12] et  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15,9}\text{Sn}_{30,93}\text{Ge}_{0,07}$  [CHE 13] pour le type p. Leur structure cristalline complexe permet de diminuer considérablement la conductivité thermique. Concernant les skutterudites, le facteur de mérite réduit atteint 1,34 à

850 K et 0,74 à 780 K pour les types n et p respectivement. Pour les clathrates, il est de 1,35 à 900 K et de 0,87 à 540 K pour les types n et p respectivement

#### I.1.4.4 Hautes températures

Autour de 1000 K, les matériaux utilisés en thermoélectricité sont les alliages Si-Ge. Le silicium et le germanium sont des semi-conducteurs qui présentent de bonnes propriétés électriques et une très forte conductivité thermique. C'est pourquoi leur facteur de mérite réduit reste faible. Il peut être amélioré en diminuant la conductivité thermique grâce à la réalisation d'une solution solide  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . La plus forte diminution de la conductivité thermique est obtenue pour la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  [FLE 98]. Le facteur de mérite réduit de l'alliage utilisé dans les RTGs est de 0,7 et 0,5 pour les types n et p respectivement aux alentours de 1000 K. Les dopants généralement utilisés sont le phosphore et le bore pour les types n et p respectivement.

Actuellement, le facteur de mérite réduit maximal obtenu pour la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  est respectivement de 1,3 et 0,9 aux alentours de 1200 K pour le type n [BAT 12], [WAN 08] et le type p [JOS 08]. Ces résultats sont obtenus sur des matériaux nanométriques. Ces études sont détaillées plus largement dans la partie I.5.2.1 de cette section.

Cet alliage présente l'avantage d'être non-toxique, mais l'inconvénient d'avoir un coût élevé du fait de la forte concentration en germanium (20 %) présente dans la composition ayant les meilleures propriétés thermoélectriques. Il est donc nécessaire de diminuer la proportion de germanium, tout en conservant les bonnes propriétés de l'alliage, pour que ce matériau soit compétitif.

Cet alliage a été retenu lors de cette étude, il sera détaillé plus largement dans la dernière section de ce chapitre. Les principales pistes déjà exploitées pour diminuer le coût de ces matériaux seront alors abordées. Leurs avancées et leurs limites seront également présentées. Auparavant, les différentes méthodes pour l'optimisation des performances des matériaux thermoélectriques seront décrites dans la partie suivante.

### I.1.5 Optimisation des performances

Les prédictions théoriques faites par M. S. Dresselhaus et al. [DRE 07] sur l'amélioration du facteur de mérite réduit en utilisant des structures de dimensions réduites ont relancé la recherche en thermoélectricité, ce qui a permis de trouver des matériaux avec des facteurs de mérite allant jusqu'à 3,5. C'est le cas de structures du type super réseaux de boîtes quantiques [VIN 07], [HAR 05]. Cependant, les matériaux utilisés dans les modules thermoélectriques commerciaux ont un ZT qui ne dépasse pas 1 [SHA 11]. Afin de parvenir à une amélioration du ZT, les recherches se sont orientées vers l'augmentation du facteur de puissance sans accroître la conductivité thermique, ou inversement, vers une diminution de la conductivité thermique sans impacter le facteur de puissance.

Le premier paragraphe recensera les approches dites classiques pour parvenir à l'augmentation du facteur de mérite réduit des matériaux. Les approches récentes utilisées pour atteindre cet objectif seront détaillées dans le second.

#### I.1.5.1 Approches dites classiques

Les approches classique s'appuient sur des méthodes visant, soit à augmenter le facteur de puissance, soit à diminuer la conductivité thermique [SZC 11]. Elles passent par [DIS 99], [SNY 08] et [SZC 11] :

- l'optimisation de la concentration en porteurs de charge par dopage,
- l'utilisation de matériaux composés d'éléments de grande masse atomique,
- la formation de composés dont les défauts ponctuels sont efficaces pour la diffusion des phonons,
- l'utilisation des matériaux ayant une structure cristalline complexe,
- l'utilisation de dopants qui puissent introduire des niveaux d'énergie résonants proches du niveau de Fermi du matériau.

#### I.1.5.1.1 Optimisation de la concentration en porteurs de charge

La concentration des porteurs de charge influence les performances thermoélectriques d'un matériau. Elle est contrôlée par le dopage.

#### I.1.5.1.2 Matériaux composés d'éléments de grande masse atomique

Dans les années 50, A. F. Ioffe [IOF 57] a proposé de travailler avec des matériaux dont les éléments ont une grande masse atomique. En effet, les atomes lourds peuvent réduire la densité de phonons, diminuant ainsi la conductivité thermique  $\lambda_L$ , à température ambiante comme à haute température.

#### I.1.5.1.3 Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels présents dans les composés permettent de diminuer la propagation des phonons. En effet, il est possible de créer des fluctuations dans le réseau cristallin. Elles apparaissent lorsqu'une différence de masse atomique entre un élément de substitution et un élément majoritaire est présente. Ces fluctuations de masse jouent le même rôle que les défauts ponctuels à l'échelle atomique, ce qui est très efficace pour diffuser les phonons. Cependant, il est important de choisir de manière judicieuse l'élément de substitution (par exemple un élément du même groupe du tableau périodique) afin de minimiser la dispersion des charges, et ainsi maintenir une bonne conductivité électrique.

#### I.1.5.1.4 Structure cristalline complexe

Cette approche, considérée comme étant parmi les plus efficaces pour diminuer la conductivité thermique, a permis l'obtention des solutions solides  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  (ZT aux alentours de 1,1),  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  (ZT = 1), des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , ou bien les récentes solutions solides  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  (ZT proches de 1,1) [ZAI 06], [ZAI 06'].

L'essentiel de cette approche est récapitulé par G. A. Slack dans le concept Phonon Glass – Electron Crystal (PGEC) [SLA 95]. Ceci revient à dire que les matériaux thermoélectriques idéaux doivent présenter une structure cristalline d'une certaine complexité afin que la

propagation des phonons soit limitée comme dans les verres et que le transport des charges reste important comme dans les cristaux.

Ces matériaux peuvent être obtenus en réalisant des structures cristallines présentant de grandes cages qui peuvent accueillir des atomes faiblement liés, pouvant ainsi vibrer dans les espaces vides et disperser de manière efficace les phonons. Le désordre induit par ces atomes n'engendre pas de trop forte dégradation de la conductivité électrique [SAL 96], [NOL 96]. Cette approche constitue l'un des axes le plus étudié dans le domaine des matériaux thermoélectriques massifs.

On peut citer deux familles ayant ce type de structure :

- les skutterudites [NOL 99]
- les clathrates [NOL 01']

Les facteurs de mérite reportés sont supérieurs à ceux des matériaux présentés jusqu'ici. Ils atteignent 1,35 entre 850 et 900 K pour le type n et entre 0,74 et 0,87 pour le type p.

#### I.1.5.1.5 Modification des niveaux d'énergie

Des études théoriques montrent que le coefficient Seebeck augmente avec la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi [ROW 95], [MAH 96]. Un des composés où ce phénomène est le plus marquant est PbTe. Ce matériau dopé au sodium a un coefficient Seebeck d'environ 200  $\mu\text{V/K}$ , ce qui lui confère un ZT maximum proche de 0,7. En le dopant au thallium (Th), il peut atteindre un facteur de mérite réduit allant jusqu'à 1,5, soit le double du composé initial [HER 08]. Cette forte amélioration provient de l'augmentation du coefficient Seebeck ( $S \approx 350 \mu\text{V/K}$ ) grâce à la modification de la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi. Ce changement résulte de l'introduction de niveaux d'énergie résonnants par l'élément dopant. Ainsi, la densité locale d'états électroniques peut être augmentée sans modifier significativement la concentration de charges.

Le coefficient Seebeck étant indépendant des propriétés des phonons, cette approche semble très prometteuse. En effet, le facteur de mérite réduit pourrait encore être amélioré par la réduction de la conductivité thermique via les approches décrites dans le paragraphe suivant.

Ces approches visant à augmenter le facteur de puissance, ou à diminuer la conductivité thermique, ont abouti à la découverte de plusieurs matériaux thermoélectriques. Cependant, l'amélioration du facteur de mérite réduit reste modeste, en raison de l'interdépendance des propriétés intrinsèques des matériaux. Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles approches permettant d'améliorer considérablement le facteur de mérite réduit.

### I.1.5.2 Nouvelles approches

Pour parvenir à améliorer le facteur de mérite réduit, un important axe de recherche porte sur les matériaux nano-structurés. Ces matériaux peuvent avoir une structure nanométrique. Ils comprennent des couches minces sous forme de super réseaux (empilement de couches nanométriques (2D) ou avec incorporation de nano-fils (1D) ou nano-dots (0D)), mais également des matériaux massifs constitués de grains nanométriques ( $< 100$  nm). Ces matériaux peuvent aussi comprendre des constituants nanométriques ( $< 100$  nm) tels que des nano-inclusions.

L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus [HIC 93-93'-96] ont initié cette recherche dans les années 1990. Ainsi, de nombreux travaux ont été menés, marquant d'importants progrès dans l'amélioration du facteur de mérite réduit avec des valeurs de 2 à 3 [VIN 07], [SZC 11] et [DRE 09], [VIN 10]. L'intérêt porté à cette approche est récent, et se développe considérablement [DMI 10].

Les objectifs de cette voie de recherche sont :

- de créer de nombreuses interfaces pour la diffusion des phonons afin de diminuer la conductivité thermique de réseau,
- d'augmenter le coefficient Seebeck par effet de confinement quantique des charges.

#### I.1.5.2.1 Diminution de la conductivité thermique

A l'échelle atomique, la conductivité thermique des matériaux massifs peut être efficacement diminuée en augmentant la diffusion des phonons par des défauts ponctuels.

En ce qui concerne les nanostructures, trois mécanismes de collisions permettent la diffusion des phonons et donc la diminution du temps de relaxation [DEN 11] :

- le premier mécanisme est celui des collisions avec les interfaces de la structure. Ce mécanisme diffuse principalement les phonons de moyenne et grande longueur d'onde. Il devient prépondérant dès lors que le libre parcours moyen des phonons est nettement supérieur aux dimensions caractéristiques de la structure, ce qui est le cas à très basse température pour des structures macroscopiques ou bien à partir de la température ambiante pour des structures nanométriques ;

- un second mécanisme est celui des collisions avec les défauts structurels divers que l'on peut rencontrer dans un réseau cristallin ou encore les impuretés ionisées liées au dopage. Ce mécanisme diffuse efficacement les phonons de faible longueur d'onde. Il dépend bien sûr de la quantité de défauts mais est généralement dominant à des températures intermédiaires pour lesquelles le libre parcours moyen est négligeable devant les dimensions de la structure mais néanmoins supérieur à l'espacement moyen entre les défauts ;
- un dernier mécanisme correspond à celui des collisions des phonons entre eux. Ce mécanisme est généralement dominant à température ambiante car le libre parcours moyen des phonons devient alors négligeable devant l'espacement moyen entre les défauts de la structure.

La nanostructuration multiplie les interfaces de la matrice, et donc le nombre de collisions, ce qui augmente la diffusion des phonons. Les éléments présents dans les nanostructures (défauts, joints de grains, nanoparticules et atomes) sont de différentes dimensions. Ils permettent ainsi de disperser des phonons de libre parcours moyen compris dans une large gamme de valeur. Les nanoparticules d'assez grande taille dispersent plus efficacement les phonons de moyenne et grande longueur d'onde alors que celles de faible taille, comme les défauts, diffusent les phonons de faible longueur d'onde. Comme le libre parcours moyen des phonons s'étend de quelques nanomètres jusqu'à des centaines de nanomètres, et que celui des porteurs de charge n'est que de quelques nanomètres, il est possible de diminuer la conductivité thermique sans altérer la conductivité électrique. Cette approche a été validée expérimentalement sur des couches minces et sur des matériaux massifs.

- Validation expérimentale sur des couches minces

Dans la plupart des matériaux nanostructurés, la réduction de la conductivité thermique est principalement due à l'augmentation du nombre d'interfaces. Le ZT le plus élevé rapporté à ce jour est de 2,5 à température ambiante pour une structure 2D : un super réseau d'empilements de couches  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  de 5 nm [VEN 00]. Un autre exemple de super-réseau est celui de PbTe incorporé dans des boîtes quantiques de PbSe qui permet une multiplication du facteur de mérite réduit par 2 [HAR 02].

Concernant les structures 1D, les nanofils de silicium de 50 nm [HOC 08] et 10 nm [BOU 08] de diamètre ont permis de multiplier le ZT par 6 et 10 respectivement (ZT égal à 0,6 et 1) à

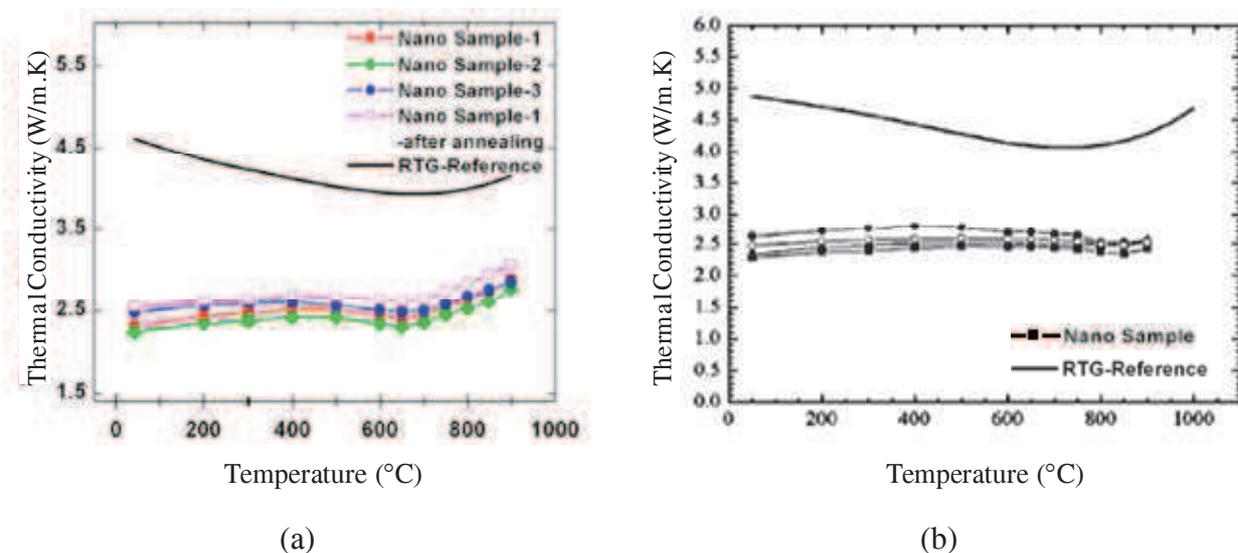
des températures de  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bien que des nanofils avec d'autres matériaux aient été réalisés, pour le moment les mesures se limitent généralement au silicium. Ce matériau est bien connu de la microélectronique ce qui rend son utilisation beaucoup plus facile.

Le facteur de mérite réduit de la matrice  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  sous forme de couches minces a été également amélioré par l'incorporation de nanoparticules ErAs (2–4 nm) où la conductivité thermique est diminuée de moitié et le facteur de mérite réduit doublé [KIM 06].

- Validation expérimentale sur des matériaux massifs

### Grains nanométriques ou nanoparticules

La nanostructuration a aussi montré son efficacité sur les matériaux massifs, tel que l'alliage Si-Ge, composé de 80 % de Si et 20 % de Ge, nanométrique. Cette composition, dont la taille moyenne des grains est proche de 20 nm, a sa conductivité thermique largement diminuée (Figure I.8), que ce soit pour le type n ou pour le type p.



**Figure I.8 : Conductivité thermique de l'alliage Si-Ge obtenue par Wang et al. [WAN 08] concernant le type n (a) et par Joshi et al. [JOS 08] concernant le type p (b)**

Ainsi, le facteur de mérite réduit est largement augmenté, si on le compare aux propriétés des RTGs (Figure I.9). A  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le ZT passe de 0,9 à 1,3 pour le type n et de 0,5 à 0,95 pour le type p.

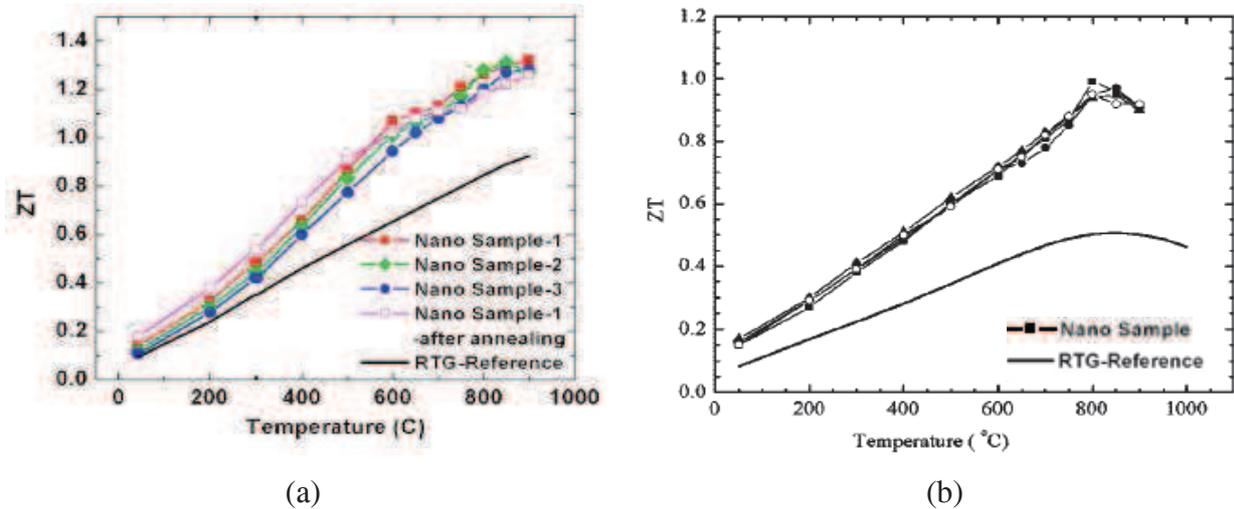


Figure I.9 : Facteur de mérite réduit de l'alliage Si-Ge obtenue par Wang et al. [WAN 08] concernant le type n (a) et par Joshi et al. [JOS 08] concernant le type p (b)

### Nanoinclusions

Récemment, de nombreux travaux ont été entrepris sur l'ajout de nanoinclusions dans des matrices de matériaux massifs. Cependant, peu d'études ont montré une large amélioration des performances thermoélectriques.

On note néanmoins quelques résultats majeurs obtenus par cette approche, comme l'augmentation du facteur de mérite réduit de PbTe dopé au sodium à l'aide d'incorporation de SrTe (2 à 10 nm de diamètre) [BIS 12]. Elle est reportée sur la Figure I.10a. Cette amélioration est due à la diminution de la conductivité thermique lors de l'ajout de nanoparticules (Figure I.10b). Ainsi, le facteur de mérite réduit est doublé, passant de 1,1 à 2,2 à 850 K.

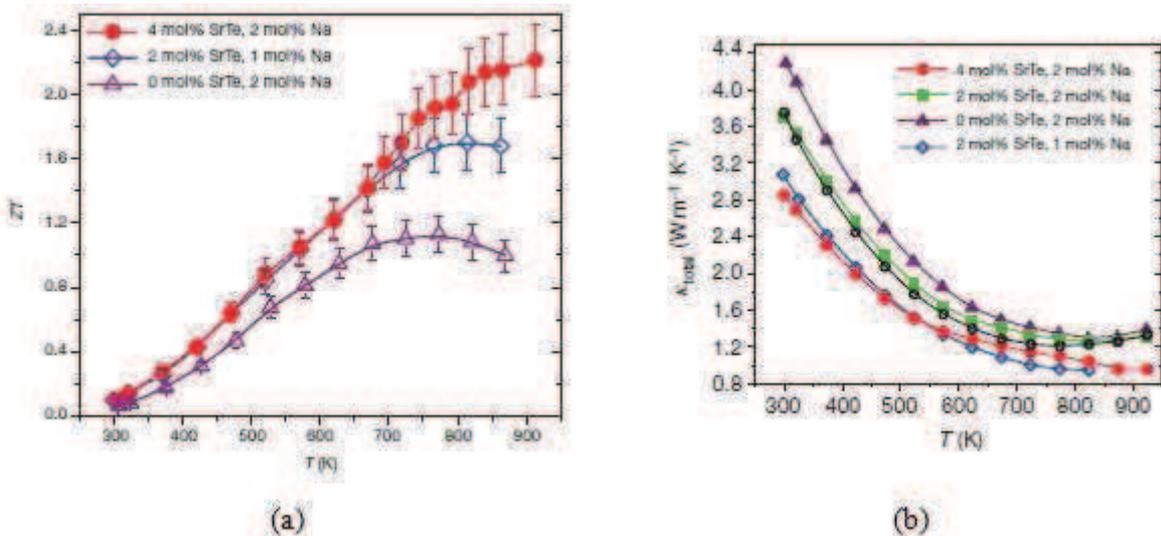


Figure 1.10 : (a)  $ZT$  de  $PbTe$  dopé  $Na$  avec différents pourcentages de  $SrTe$ ,  
(b) diminution de la conductivité thermique pour ces matériaux

Cet effet fut également observé lors d'études précédentes sur  $PbTe$ . Elles ont été menées par K. F. Hsu et al. [HSU 04] pour le type  $n$  lors de l'ajout de nano-inclusions de  $AgPb_{18}SbTe_{20}$  dans  $PbTe$  et par P. F. P. Poudeu et al. [POU 06] pour le type  $p$  en procédant à l'incorporation de nano-inclusions de  $NaPb_{20}SbTe_{22}$  dans cette même matrice. Ainsi, les facteurs de mérite obtenus sont de 2,1 à 800 K et 1,7 à 650 K pour les types  $n$  et  $p$  respectivement.

#### Remarque :

Par rapport aux nanostructures, telles que les super-réseaux ou les nano-fils, les matériaux massifs présentent un plus grand intérêt du point de vue pratique et des applications. Il faut comprendre que plus la taille du système diminue plus il devient compliqué de manipuler les matériaux et de mesurer leurs propriétés thermoélectriques. De plus, la puissance du système thermoélectrique soit comme générateur soit comme réfrigérant dépend aussi de la masse de matériau thermoélectrique, il est donc plus intéressant d'utiliser des matériaux massifs.

#### I.1.5.2.2 Amélioration du facteur de puissance

L'augmentation du facteur de mérite réduit est aussi réalisée à travers l'amélioration du facteur de puissance par le confinement quantique des porteurs de charge qui modifient fortement le coefficient Seebeck. La diminution de la taille du système permet d'imposer d'importantes différences dans la densité d'état électronique. Grâce à cette approche, L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus [HIC 93] ont proposé une amélioration du facteur de mérite réduit

d'un facteur 10. Pour des métaux et des semi-conducteurs dégénérés, le coefficient Seebeck est donné par la relation de Mott :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{d \ln \sigma(E)}{E} \right]_{E=E_F} \quad \text{Eq. I.15}$$

Or nous savons que  $\sigma$  s'exprime en fonction de la mobilité des porteurs  $\mu$  et de leur concentration  $n$  :

$$\sigma(E) = \mu(E)n(E)e \quad \text{Eq. I.16}$$

Il vient alors [HAU 11]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad \text{Eq. I.17}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n(E)$  représente la densité des porteurs de charge en fonction de l'énergie des électrons, déterminée par le produit de la densité d'états électroniques  $g(E)$  et la fonction de Fermi  $f(E)$ .

Le coefficient Seebeck peut être amélioré par l'augmentation du terme  $dn(E)/dE$  au niveau de Fermi  $E_F$  [MAH 96], [HER 08]. Ce changement est obtenu par la diminution des dimensions du système afin de confiner les porteurs de charge.

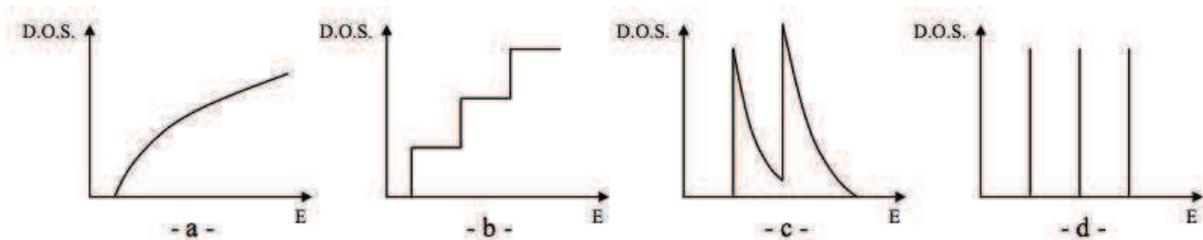


Figure I.11 : Densités d'état électronique pour a) un cristal de semi-conducteur en 3D, b) un puits quantique 2D, c) un nanofil ou nanotube en 1D, d) un plot quantique 0D

Cependant, cette approche n'a pas encore vraiment été confirmée par des résultats expérimentaux. L. D. Hicks et T. C. Harman [HIC 96'], [HAR 99'] ont effectivement mis en évidence une importante augmentation du coefficient Seebeck sur des super-réseaux de PbTe/Te, mais l'amélioration du facteur de puissance et du facteur de mérite réduit reste modeste.

## I.2 Choix de l'alliage $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$

Cette section a pour but de décrire les raisons qui nous ont fait choisir l'étude et l'optimisation de l'alliage Si-Ge. Tout d'abord, le dispositif thermoélectrique suivant ses deux modes d'applications est décrit, ainsi que son rendement et son efficacité puis les différents secteurs d'applications de ces dispositifs seront détaillés, ainsi que la place qu'occupe la thermoélectricité dans le monde automobile, qui est un domaine d'avenir pour cette énergie propre. Dans le secteur automobile, les températures d'application orienteront le choix de nos matériaux, ainsi que la composition en Si et Ge.

### I.2.1 Le dispositif thermoélectrique et son efficacité

#### I.2.1.1 Le dispositif thermoélectrique

La conversion thermoélectrique de la chaleur en électricité ou inversement se fait par l'intermédiaire de branches thermoélectriques mises en série. Une branche n est mise en série avec une branche p. La nécessité de mettre en série une branche n et une branche p s'explique puisque la jonction électrique (qui est métallique donc un très bon conducteur thermique) entre deux branches ne doit pas pouvoir servir de pont thermique entre les faces froide et chaude (ce qui casserait le gradient thermique). Cette jonction doit donc se faire sur une même face du module. Il faut donc que le courant circule du froid vers le chaud dans une branche et dans le sens opposé dans l'autre d'où l'utilisation de semi-conducteurs de type n et p. La conversion d'énergie s'effectue avec un rendement dépendant des caractéristiques propres du circuit et des caractéristiques des matériaux.

La Figure I.12 montre le schéma de deux modes d'applications des dispositifs thermoélectriques :

- un générateur de courant thermoélectrique (a),
- un dispositif de refroidissement thermoélectrique (b).

Ils utilisent respectivement l'effet Seebeck et l'effet Peltier [ROW 95].

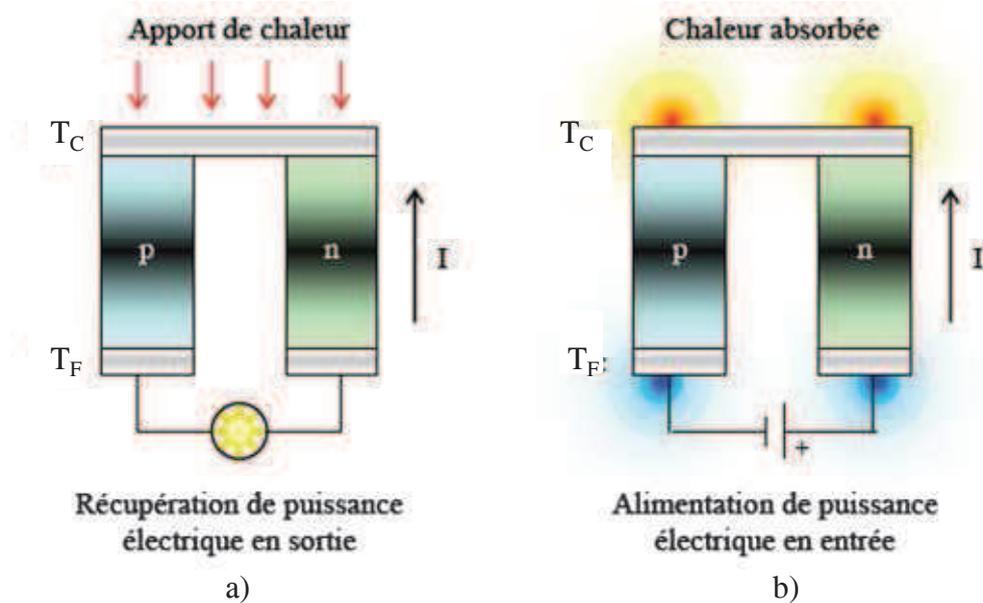


Figure I.12 : Schéma d'un générateur de courant thermoélectrique (a) et d'un dispositif de refroidissement thermoélectrique (b) [SAV 07]

(a) : En imposant un gradient de température, les porteurs de charge se déplacent de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide créant ainsi un courant électrique.

(b) : En imposant le sens du courant par le générateur, un gradient de température est créé par effet Peltier.

La Figure I.13 montre la structure interne d'un module thermoélectrique. Celui-ci est composé de plusieurs couples thermoélectriques P-N qui sont connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Cette disposition permet principalement d'éviter la création de ponts thermiques entre la zone chaude et froide. Elle permet aussi d'optimiser le flux de chaleur qui traverse le module et sa résistance électrique.

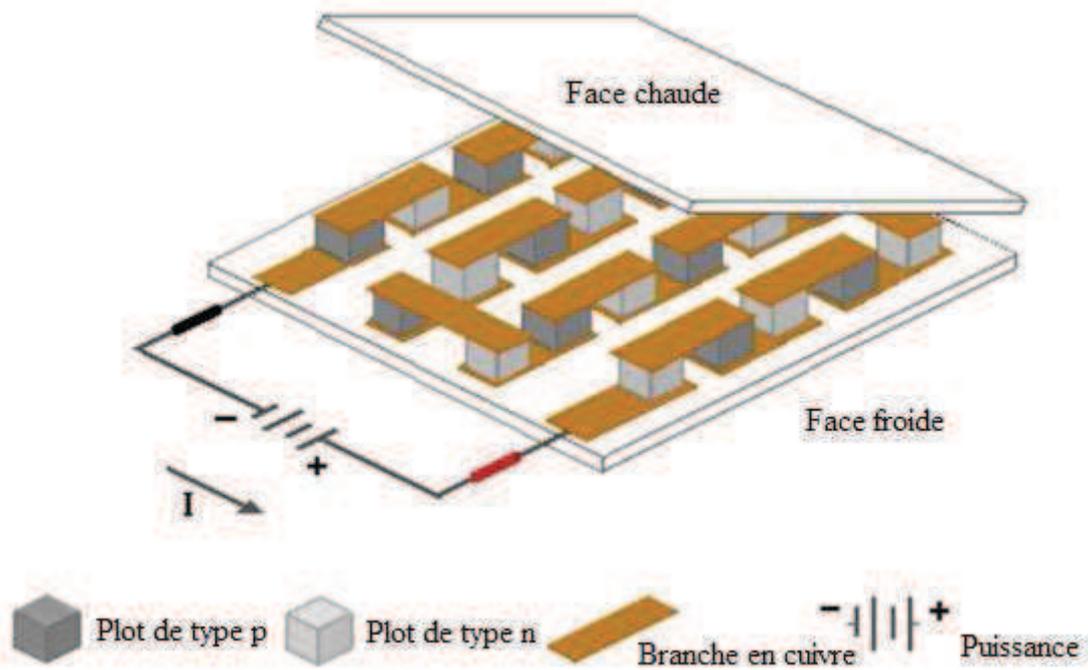


Figure I.13 : Module thermoélectrique [YU 12]

### I.2.1.2 L'efficacité d'un dispositif thermoélectrique [SAV 07]

Un convertisseur thermoélectrique est un système thermique, qui obéit aux lois de la thermodynamique. Ici, le cas idéal est considéré, c'est à dire que le générateur fonctionne sans aucune perte de chaleur. Son rendement,  $\Phi$ , est alors déterminé comme étant le rapport entre la puissance électrique  $W$  délivrée par le générateur et la puissance absorbée du côté chaud  $Q_H$  :

$$\Phi = \frac{W}{Q_H}$$

*Eq. I.18*

La puissance électrique est définie en fonction du coefficient Seebeck et de la différence de température, comme suit :

$$W = (S_p - S_n) \times I \times \Delta T$$

*Eq. I.19*

Par ailleurs, le produit de la conductance totale  $\lambda'$  (matériaux n et p) par la différence de température permet de déterminer le flux de chaleur diffusif  $\varphi$  :

$$\varphi = \lambda' \times \Delta T$$

*Eq. I.20*

La puissance thermique absorbée  $Q_H$  est définie en fonction du coefficient Seebeck et du flux de chaleur :

$$Q_H = (S_p - S_n) \times I \times \Delta T + \lambda' \times \Delta T$$

*Eq. I.21*

L'expression du rendement peut être décrite comme :

$$\Phi = \frac{(S_p - S_n) \times I \times \Delta T}{(S_p - S_n) \times I \times T_H + \lambda' \times \Delta T}$$

*Eq. I.22*

Le maximum de rendement est aussi le produit du rendement de Carnot ( $\eta_c$ ) par le rendement propre au système thermoélectrique ( $\eta_{th}$ ) :

$$\Phi = \eta_c \times \eta_{th}$$

*Eq. I.23*

Ces rendements sont définis par [ROW 06] :

$$\eta_c = \frac{T_H - T_C}{T_H}$$

*Eq. I.24*

et

$$\eta_{th} = \frac{\sqrt{1 + Z_C T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_C T_m} + \frac{T_C}{T_H}}$$

*Eq. I.25*

Respectivement,  $T_m$  et  $Z_C$  sont définis comme étant la température moyenne et le coefficient de mérite du couple p-n :

$$T_m = \frac{T_H + T_C}{2}$$

*Eq. I.26*

et

$$Z_C = \frac{(S_p - S_n)^2 \times \sigma_m}{\kappa_m}$$

*Eq. I.27*

Où  $\sigma_m = \frac{\sigma_p + \sigma_n}{2}$  et  $\kappa_m = \frac{\lambda_p + \lambda_n}{2}$

Ainsi, A. F. Ioffe a montré en 1957 [IOF 57] que le rendement maximal est donné par :

$$\Phi = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z_C T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_C T_m} + \frac{T_C}{T_H}}$$

*Eq. I.28*

Pour obtenir le meilleur rendement possible, il est important d'avoir un fort  $Z$ , et une forte différence de température, comme le montre la Figure I.14.

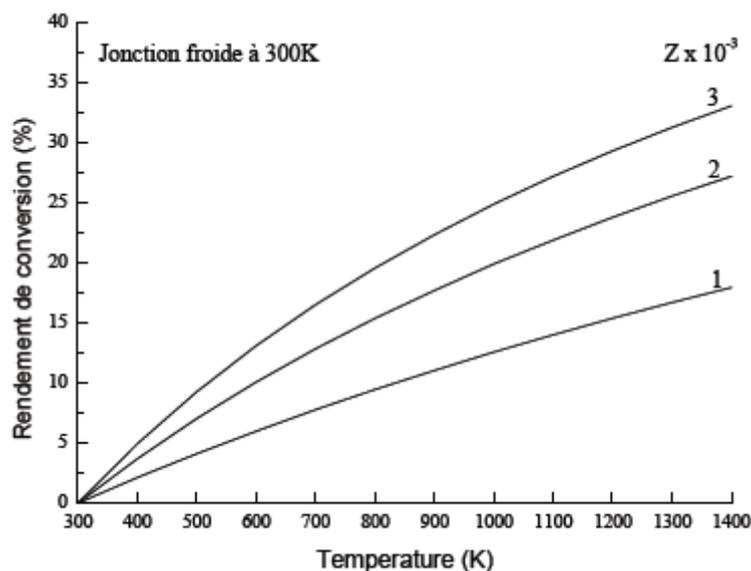
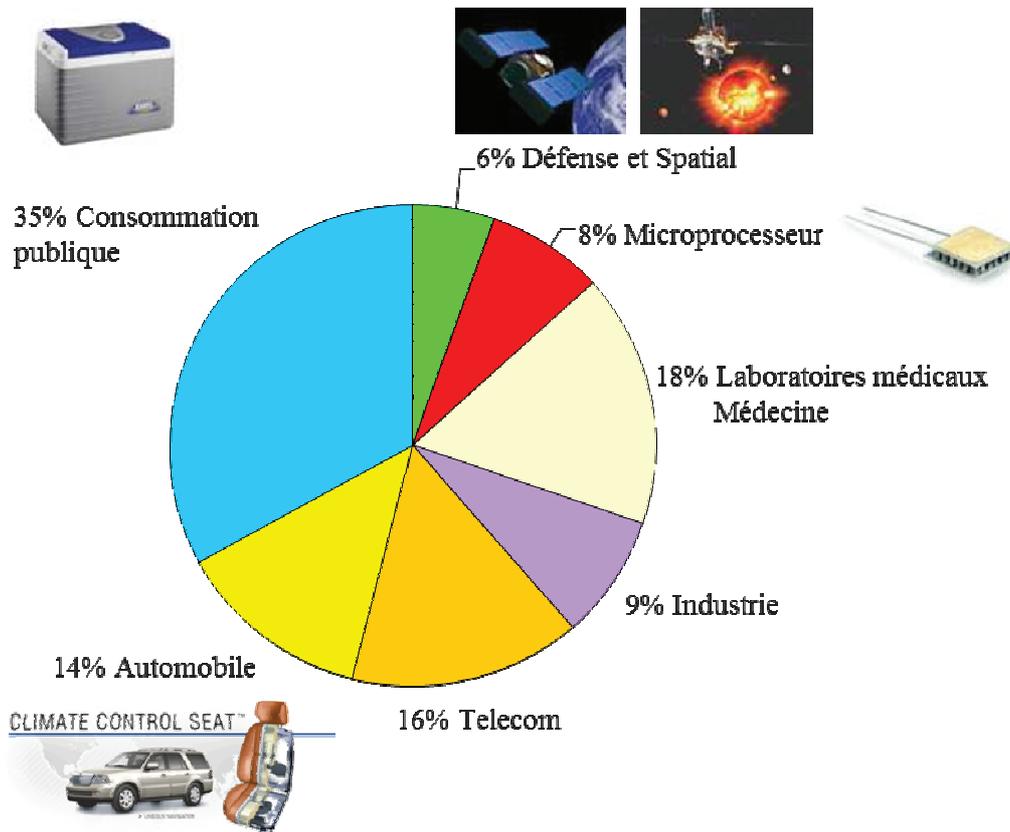


Figure I.14 : Evolution du rendement de conversion en fonction du facteur de mérite et de la température

### I.2.2 Les différents secteurs d'applications des dispositifs thermoélectriques

Le marché mondial des dispositifs de refroidissement thermoélectrique représentent 200 à 250 millions de dollars par an [HAC 07]. Leurs domaines d'applications sont représentés sur la Figure I.15.



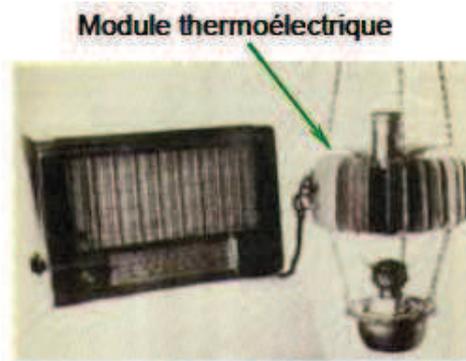
*Figure I.15 : Les différents secteurs d'application des dispositifs de refroidissement thermoélectrique*

Les dispositifs de refroidissement thermoélectrique sont essentiellement répartis entre la consommation publique (mini-frigo par exemple), les laboratoires médicaux (containers utilisés pour le transport d'organes à transplanter), la téléphonie et l'automobile (climatisation de l'habitacle, sièges climatisés).

Quant aux générateurs thermoélectriques, ils sont utilisés depuis longtemps pour la génération de puissance électrique, allant de basses puissances (microwatts) jusqu'aux hautes puissances (quelques kilowatts), à partir de sources de chaleur omniprésentes [KAJ 06]. Cependant, ces

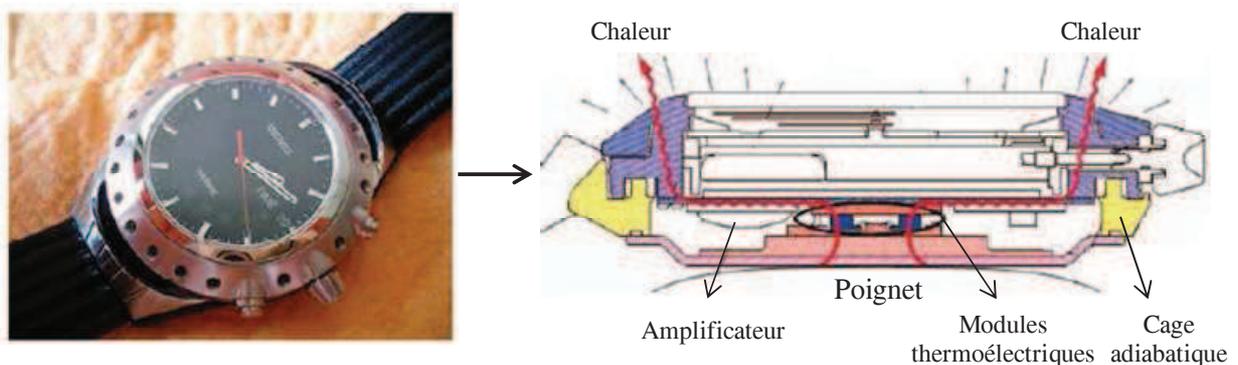
applications restent encore des "niches" et aucune application de masse n'a pour le moment émergée.

Les plus anciennes applications remontent aux années 1950 avec par exemple l'alimentation des radios par des modules thermoélectriques chauffés par une lampe à pétrole pour les régions lointaines de Sibérie [IOF 57]. La Figure I.16 représente cette application.



*Figure I.16 : Radio alimentée par un module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole*

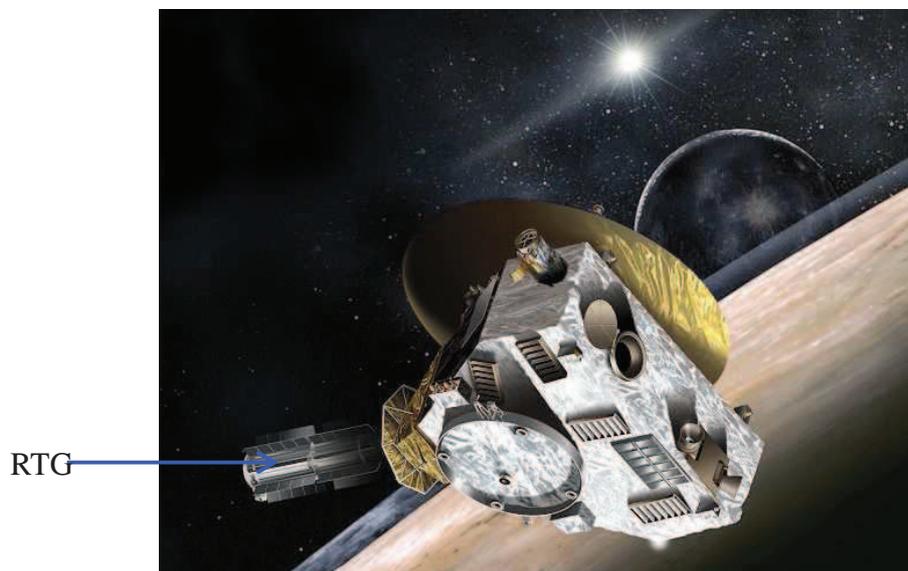
Concernant les sources de basse puissance, Seiko (1998, Japon) a commercialisé des montres qui utilisent la différence de température de quelques degrés entre la température du corps humain et celle de l'air ambiant. Le principe est schématisé sur la Figure I.17 [KIS 99], [PRI 08].



*Figure I.17: Montre Seiko Thermic et schéma représentant le principe de fonctionnement de la montre [KIS 99]*

De nombreuses sondes spatiales de la NASA (Figure I.18) [ABE 06] et [BEN 06] utilisent des générateurs thermoélectriques à radio-isotope RTG (Radioisotope Thermoelectric Generator). En convertissant la chaleur produite par des sources radioactives, ils peuvent fournir une puissance électrique de plusieurs centaines de watts. L'utilisation de ces générateurs

thermoélectriques représente l'unique choix possible. En effet, en raison d'une lumière solaire insuffisante dans l'espace, les panneaux photovoltaïques des sondes ne peuvent fonctionner. Ces RTGs sont considérés comme stables et fiables. En effet, 4 RTGs de 165 W de puissance totale ont alimentés la sonde Pioneer qui a fonctionné pendant 31 ans (de 1972 à 2003). En 1977, la sonde Voyager 2 est lancée et fonctionne toujours de nos jours. Elle est actuellement alimentée par 3 RTGs de 450 W, avec un rendement qui baisse d'environ 2 % par an. Les très récentes sondes spatiales de la NASA utilisent encore ce même type de générateurs. En 2006, la New Horizon est lancée et elle est alimentée par un RTG qui peut fournir sur plus de 50 ans une puissance électrique stable de 200 W. La sonde spatiale est représentée sur la Figure I.18.



*Figure I.18 : Générateur thermoélectrique à radio-isotope permettant l'alimentation de la sonde spatiale New Horizon lancé en 2006*

Ce mode de fonctionnement est moins développé que la réfrigération : le marché mondial des générateurs thermoélectriques représente 25 à 50 millions de dollars par an. Il est dix fois moins important que celui des dispositifs de refroidissement thermoélectrique [HAC 07]. Des prévisions faites par H. Hachiuma et K. Fukuda [HAC 07] concernant l'évolution du marché mondial sur les différents secteurs d'application pour les prochaines années sont présentées sur la Figure I.19.

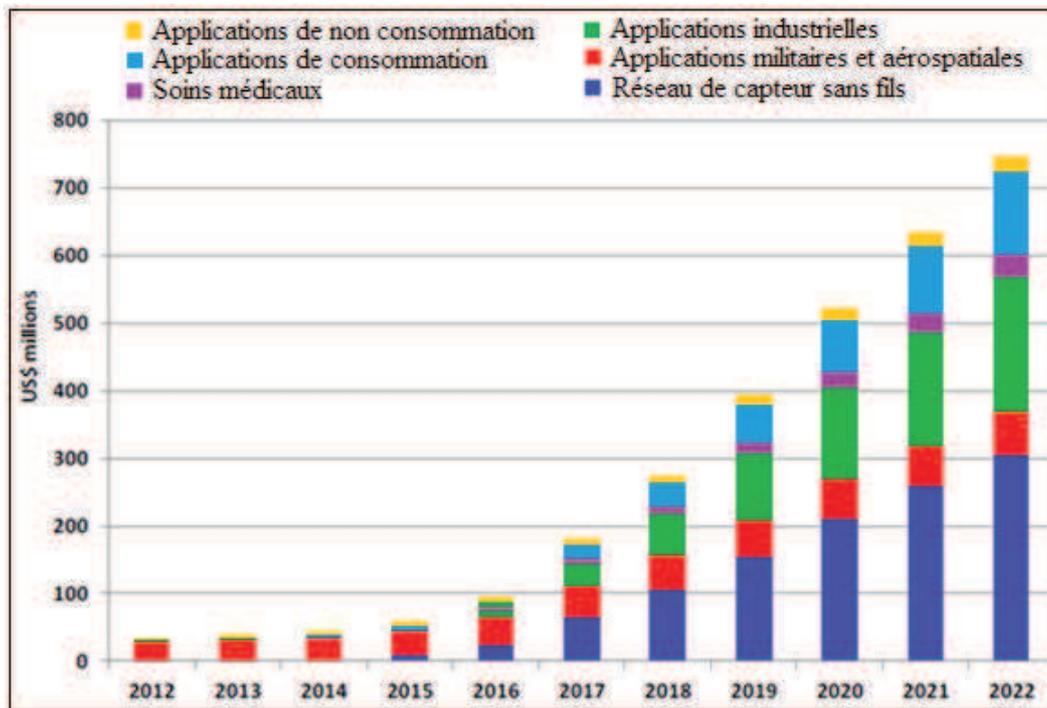


Figure I.19 : Prévisions de l'évolution sur les prochaines années des générateurs thermoélectriques au niveau du marché mondial, sur les différents secteurs d'application [HAC 07]

Actuellement, les générateurs thermoélectriques sont essentiellement utilisés dans le domaine militaire et aérospatial. Durant les dix prochaines années, les besoins dans ce secteur ne devraient pas s'accroître, contrairement à celui des soins médicaux, aux applications de consommation et de non consommation, dont la part de marché devrait augmenter. Dans les applications de consommation, le type de solution qu'offrent les générateurs thermoélectriques varie : il pourrait être lié à l'économie d'énergie lors de la cuisson en utilisant des capteurs de cuisson thermo-alimentés, alimenter les téléphones mobiles, montres et autres appareils électroniques grand public par exemple. Certaines applications terrestres (tels que des puits, des plates-formes offshore ou des gazoducs) ont vu l'adoption des générateurs thermoélectriques. Elles constituent les applications de non consommation. D'après H. Hachiuma et K. Fukuda [HAC 07], les réseaux de capteurs sans fils devraient se développer davantage et permettre l'émergence de générateurs thermoélectriques dans ce domaine. Ces réseaux sont généralement placés dans des environnements difficiles et ont pour objectifs de transmettre des informations telles que la température, la pression, le débit, aux centres de contrôle.

Un des secteurs qui devraient également fortement utiliser les générateurs thermoélectriques est le secteur automobile. En effet, on voit de nombreux projets émergés dans ce domaine. La

partie qui suit décrira cette application et justifiera le choix de l'alliage  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  de cette étude.

### I.2.3 Choix de l'alliage $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$

#### I.2.3.1 Toxicité et abondance

Dans un souci d'industrialisation et de production de masse, il est nécessaire de se préoccuper de l'abondance des éléments (Figure I.20). La toxicité est aussi à prendre en compte pour le choix des matériaux.

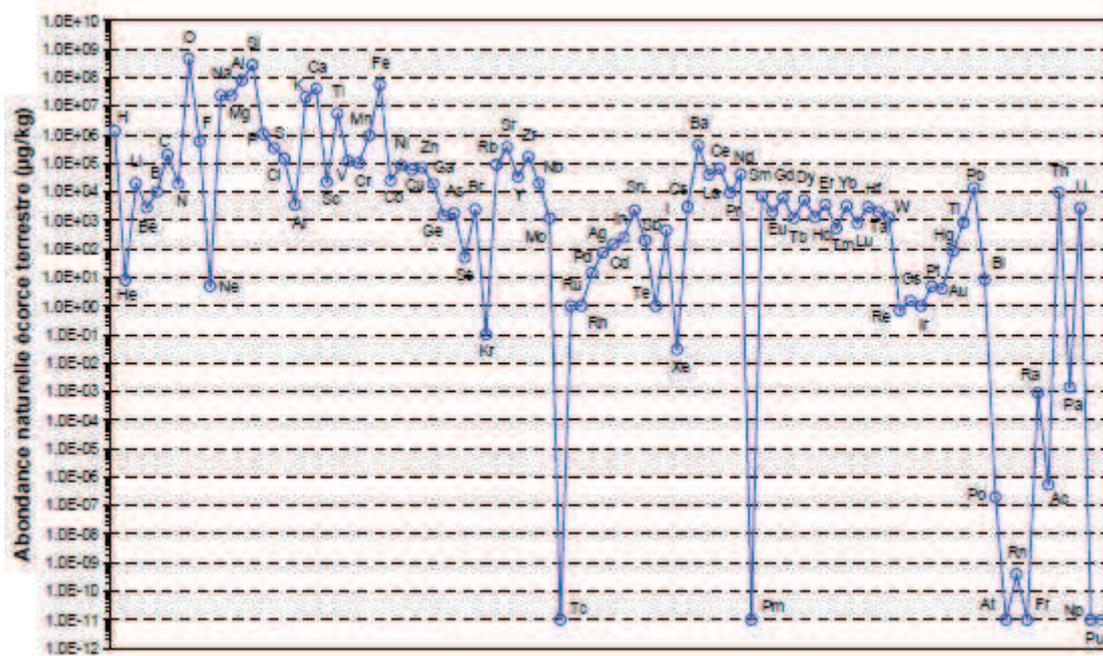


Figure I.20 : Abondance naturelle des éléments dans l'écorce terrestre

La Figure I.20 illustre l'abondance des éléments chimiques présents dans l'écorce terrestre. Afin d'obtenir des matériaux dont le coût (Figure I.21) soit intéressant dans des applications industrielles, on comprend aisément que l'emploi d'éléments situés dans la zone supérieure de cette figure sera plus favorable que celui d'éléments de la partie inférieure.

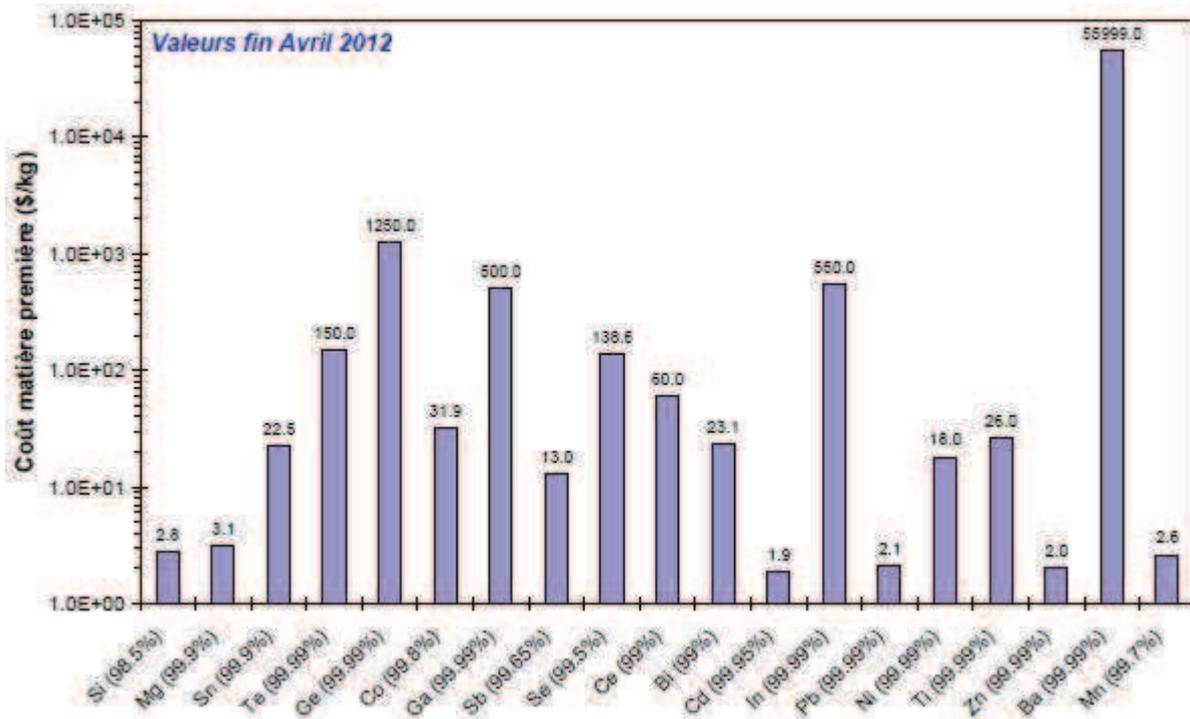


Figure I.21 : Coût de la matière première des différents éléments en avril 2012

Essentiellement, les matériaux à base de tellure, de cobalt et de plomb sont à proscrire du fait de leur forte toxicité. Les matériaux à base de silicium doivent être favorisés, car cet élément est, avec l'oxygène, le plus abondant sur terre. Contrairement, le baryum, le germanium, l'indium et le gallium sont les éléments les plus chers utilisés dans les matériaux thermoélectriques. Il est donc nécessaire de limiter leur quantité dans les composés. Ainsi, le nombre de matériaux correspondant à ces critères est réduit.

L'alliage Si-Ge a été retenu dans cette étude. En plus de répondre aux précédents critères, il se situe dans la gamme de température correspondant à différentes applications, détaillées ci-dessous.

### I.2.3.2 Différentes applications hautes températures

Récemment, un grand intérêt est survenu concernant l'utilisation de générateurs thermoélectriques pour la production d'énergie électrique à partir des sources de chaleur perdues dans des procédés industriels (incinérateurs, fours de la sidérurgie... [KAJ 06]), ou par les véhicules ([ABE 06], [FAI 08]). Les températures atteintes par ces procédés sont

proches de 1000 °C, ce qui place l'alliage Si-Ge comme matériaux de choix pour des applications thermoélectriques.

### I.2.3.3 La thermoélectricité et l'automobile

Le bilan énergétique d'un véhicule est schématisé sur la Figure I.22 [YU 12]. Seuls 30 % de l'énergie libérée par la combustion du carburant servent à produire un travail mécanique. L'énergie restante est perdue sous forme de chaleur, au niveau du système d'échappement, dans le radiateur et dans les frottements tels que ceux créés par le freinage [FAI 04].

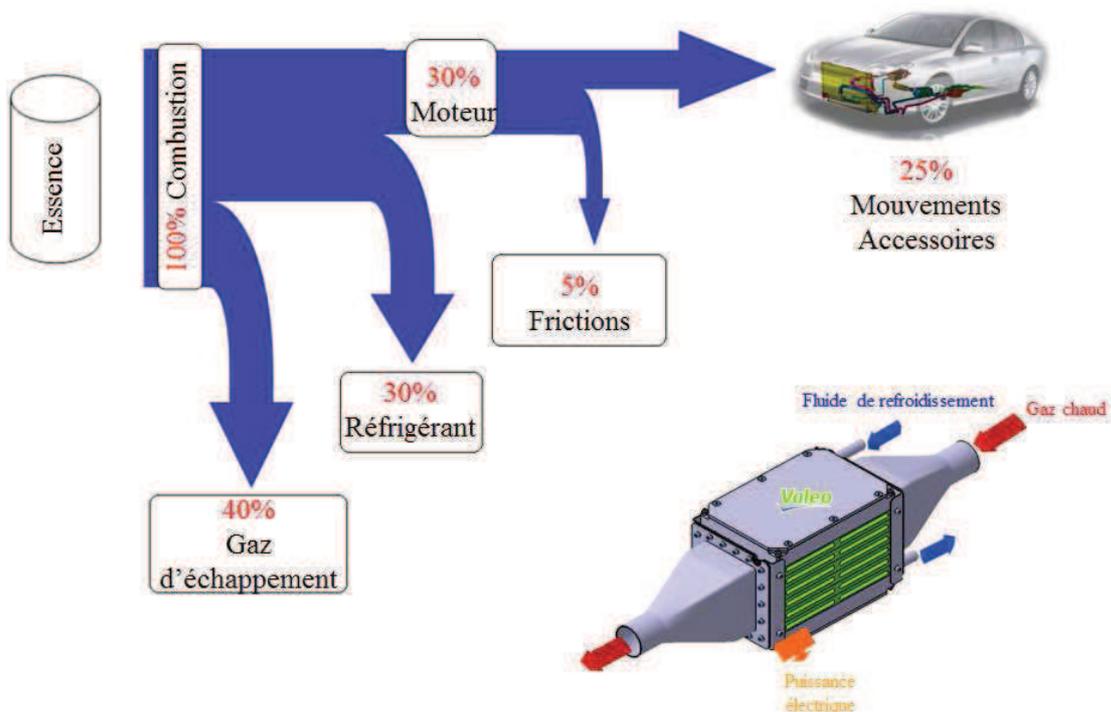


Figure I.22 : Bilan énergétique d'un véhicule et schéma d'un générateur thermoélectrique intégré au catalyseur du véhicule Renault [YU 12]

Or, une partie de cette chaleur perdue pourrait être récupérée par un générateur thermoélectrique afin d'alimenter « gratuitement » les consommateurs électriques à bord du véhicule (calculateurs, ventilation de l'habitacle, phares, autoradio,...) et donc de réduire la consommation de carburant.

De nombreux constructeurs automobiles, tels que BMW, Volkswagen, Toyota, Renault, General Motors ou encore Ford s'intéressent de près à la récupération de l'énergie à l'échappement et travaillent en R&D sur différents systèmes, dont la thermoélectricité.

### Thermogénérateurs sur les pots d'échappement

Les véhicules répondent à des normes anti-pollution qui deviennent de plus en plus strictes depuis une dizaine d'années, et l'arrivée prochaine (2014) d'Euro 6 contraindra encore plus les émissions polluantes. Les moteurs diesel et essence rejettent principalement les polluants suivants (Tableau I.1) :

Moteur diesel	Moteur essence
NO <sub>x</sub> (NO et NO <sub>2</sub> )	NO <sub>x</sub> (NO et NO <sub>2</sub> )
Particules fines	HC
	CO

*Tableau I.1 : Polluants rejetés par les moteurs diesels et essences*

Il est important de limiter au maximum ces émissions polluantes. Des filtres à particules sont actuellement utilisés afin de filtrer les fines particules sur les moteurs diesel. Les émissions d'hydrocarbures imbrûlés, de monoxyde de carbone et de NO<sub>x</sub> peuvent être diminuées par réduction de ces composés en utilisant un catalyseur trois voies sur les moteurs à essence.

Les projets sur les générateurs thermoélectriques sur la période 2000-2010 ont montré que la température d'entrée des gaz la plus élevée possible permettait d'obtenir une efficacité maximale (coût / Watts produits). Ainsi, il est nécessaire de se placer au plus près de l'échappement du moteur. Actuellement, des démonstrateurs existent pour le domaine des moyennes températures (correspondant aux moteurs diesel). Un schéma est présenté sur la Figure I.23. Les matériaux les constituants sont Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>Si et MnSi.

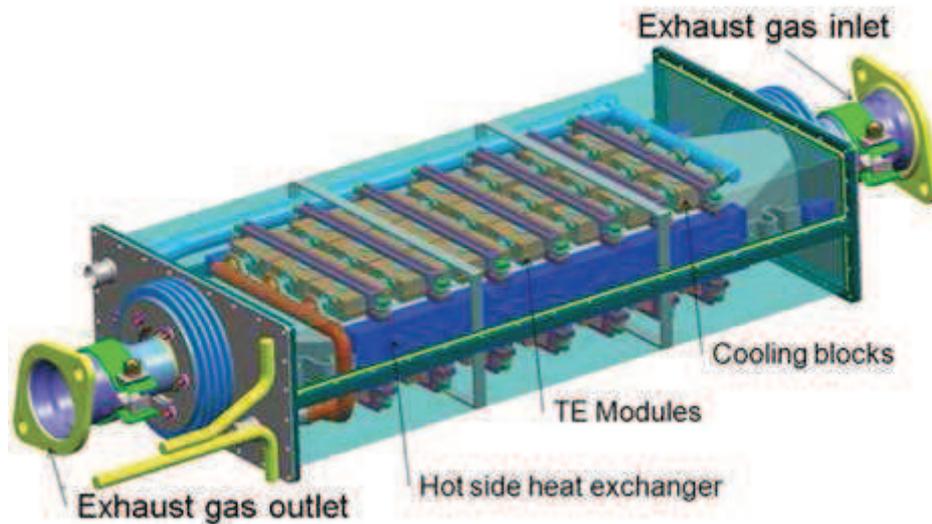


Figure I.23 : Générateur thermoélectrique utilisé dans l'automobile sur des moteurs diesel [FAI 12]

Aux États-Unis, de nombreux projets sont menés sur les générateurs thermoélectriques dans l'automobile. Les premiers essais sur véhicules datent de 1994 et ont été réalisés avec la société Hi-Z à partir de modules de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En France deux projets s'intéressent aujourd'hui à cette approche : il s'agit des projets Renoter (Renault et Renault Trucks) et HeatReCar (Fiat).

#### Thermogénérateurs sur les EGR (Exhaust Gaz Recirculation)

La prochaine norme Euro 6 imposera de diminuer encore plus la quantité de  $\text{NO}_x$  rejetée, tant pour les moteurs diesel que essence (80 mg/km). Afin de parvenir à ce faible taux de  $\text{NO}_x$  rejeté, une alternative intéresse tous les constructeurs en raison de son faible coût : le recyclage des gaz d'échappement ou système EGR en anglais (Exhaust Gaz Recirculation). L'EGR n'est pas un concept nouveau, il est arrivé dans l'automobile avec la norme EURO 3 justement pour réduire la formation des oxydes d'azote à la source. Les gaz brûlés dans la chambre de combustion absorbent la chaleur et réduisent la quantité d'oxygène, ce qui abaisse la vitesse de combustion et la température adiabatique de flamme, autant de paramètres qui limitent l'assemblage des molécules de  $\text{N}_2$  et d' $\text{O}_2$  en  $\text{NO}_x$ . Un schéma du principe d'un EGR est représenté sur la Figure I.24 [MEC 12].

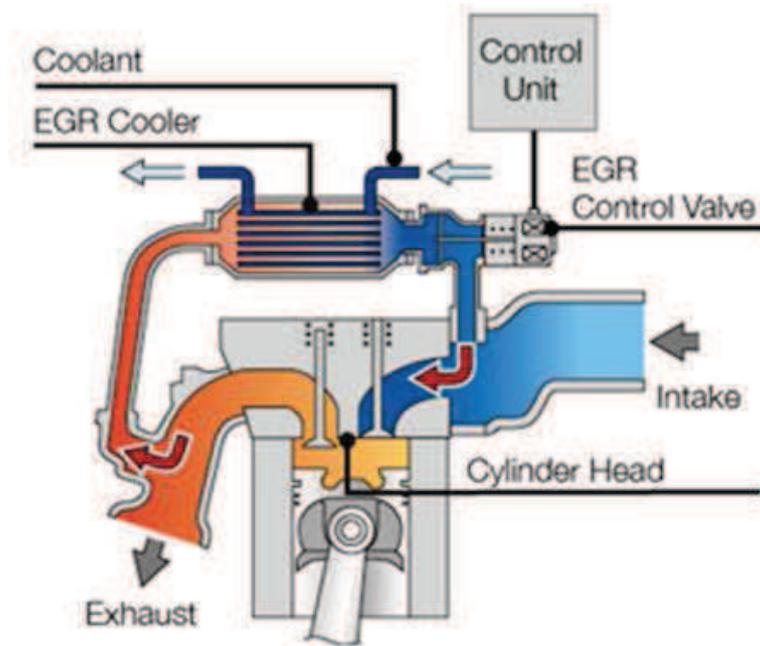


Figure I.24 : Schéma de principe d'un EGR sur moteur diesel [MEC 12]

La température des gaz d'échappement à l'entrée de l'EGR peut atteindre  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sur un moteur à essence (en moteur diesel, la température dépasse rarement  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). La température de l'eau du circuit de refroidissement (source froide) est de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . C'est cette différence de température qui peut être exploitée pour générer de l'électricité grâce à l'effet Seebeck. La plage de température des moteurs à essence est favorable à l'alliage Si-Ge, c'est pourquoi les travaux de cette thèse ont débuté.

Pour devenir compétitif dans le domaine automobile, le matériau thermoélectrique utilisé doit être peu onéreux, c'est pourquoi il est nécessaire de réduire de façon importante la teneur en germanium.

#### I.2.3.4 Choix de la composition

Pour déterminer une composition moins onéreuse, mais présentant des propriétés thermoélectriques correctes, nous nous sommes basés sur l'étude de Yonenaga et al. [YON 01]. Elle présente la conductivité thermique de différentes compositions de l'alliage Si-Ge en fonction de la température (Figure I.25).

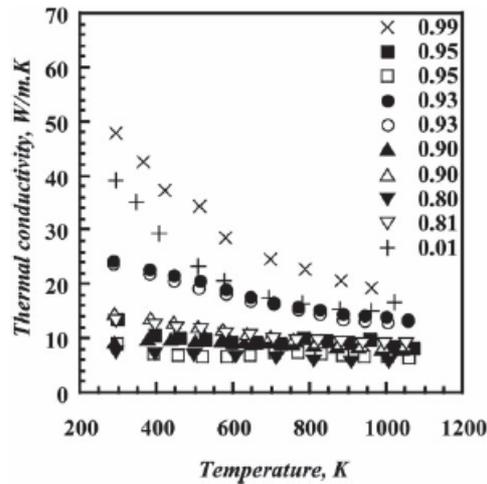


Figure I.25 : La conductivité thermique de différentes compositions en fonction de la température. Les chiffres représentent la teneur en silicium dans les alliages  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , les formes pleines le type n et les formes évidées le type p

La conductivité thermique est plus importante pour le silicium seul, et diminue lors de la formation de l'alliage. Elle est la plus faible ( $\sim 10$  W/m.K) pour les alliages composés de 80 et 90 % de silicium, et augmente par la suite. Avec 93 %, la conductivité thermique atteint 25 W/m.K, ce qui est relativement élevé, mais reste correct. Nous avons décidé de retenir une composition légèrement plus faible en silicium. Elle est alors constituée de 92 % de silicium et de 8 % de germanium. Cette composition n'étant pas étudiée dans la littérature, une étude complète concernant la matrice est nécessaire afin d'optimiser ses propriétés thermoélectriques.

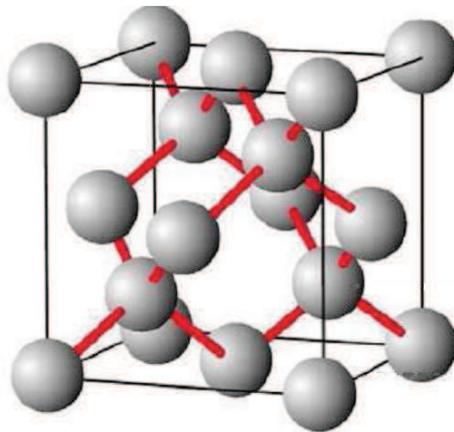
### I.3 Le système Si-Ge

Dans ce chapitre, nous allons montrer que le matériau Si-Ge possède de bonnes propriétés thermoélectriques que nous cherchons néanmoins à améliorer. Ses propriétés cristallines et thermoélectriques seront développées. Les méthodes de synthèse et de densification généralement employées pour l'obtention d'un matériau massif  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  seront détaillées, ainsi que les propriétés thermoélectriques des matériaux obtenus par cette méthode d'élaboration. Les différentes voies d'amélioration seront présentées afin de décrire la méthode d'optimisation retenue dans ce travail de thèse.

#### I.3.1 Structure et propriétés cristallines

##### I.3.1.1 Structure cristalline

La structure cristalline, sous pression atmosphérique, du silicium, du germanium et de leur alliage  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  (qui est une solution solide) est la même : c'est la structure diamant. Elle est représentée sur la Figure I.26.



*Figure I.26 : Croquis de la maille unitaire du diamant*

Cette structure consiste en deux cubes à faces centrées (f.c.c.), décalés chacun selon la diagonale principale d'un quart de la longueur de celle-ci.

Ces deux éléments sont intégralement solubles l'un dans l'autre, ce qui rend possible la formation d'alliages de type  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) extrêmement stables en température (pas de formation de précipités ni de changement de phase lors d'applications hautes températures).

Le Tableau I.2 présente les principales propriétés structurales du silicium et du germanium à température ambiante.

	Silicium	Germanium
Paramètre de maille (nm)	0,5431	0,56575
Rayon atomique (Å)	0.117	0.122
Structure cristalline	Diamant (CFC)	Diamant (CFC)

*Tableau I.2 : Principales propriétés structurales du silicium et du germanium à température ambiante*

### I.3.1.2 Paramètres de maille des alliages $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

Le faible écart de maille entre le silicium et le germanium permet d'obtenir des alliages  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  pour toute valeur de  $x$ . Les données les plus complètes concernant la mesure du paramètre de maille des alliages  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  sont issues des travaux de J. P. Dismukes et al. [DIS 64]. En utilisant les données expérimentales issues de ces travaux, une relation peut être déterminée pour évaluer avec grande précision le paramètre des alliages  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  (en nanomètre).

$$a_{\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}} = 0,002733 \times (1 - x)^2 + (0,01992) \times (1 - x) + 0,5431$$

**Eq. I.29**

### I.3.1.3 Températures de fusion des alliages $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

Les températures de fusion du silicium et du germanium sont respectivement de 1414 °C et 938,3 °C. Le diagramme de phases de ce système est représenté sur la Figure I.27.

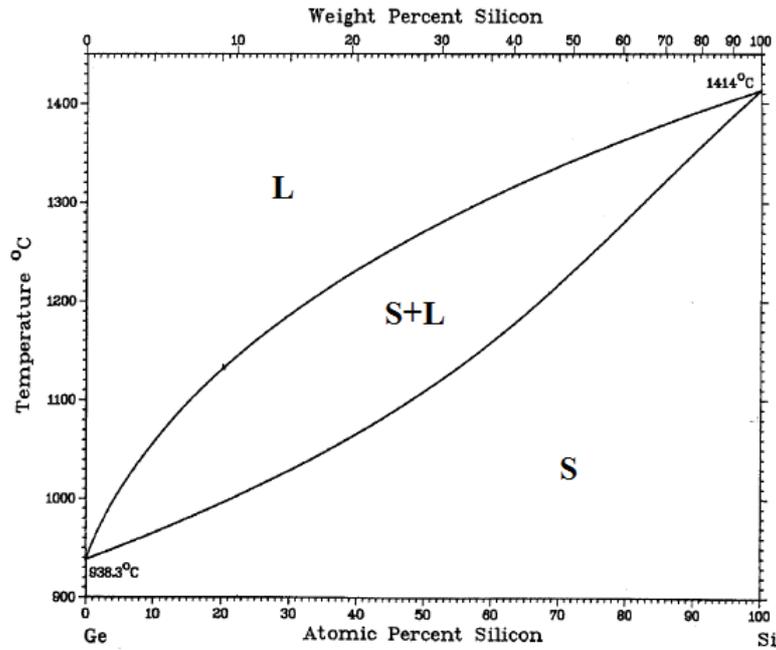


Figure I.27 : Diagramme de phase du système Ge-Si

Les températures de fusion et de liquéfaction des composés  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  peuvent être évaluées à partir d'une interpolation parabolique des courbes solidus et liquidus [STO 54] :

$$T_s = 1414 - 738(1 - x) + 263(1 - x)^2 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

Eq. I.30

$$T_l = 1414 - 80(1 - x) - 395(1 - x)^2 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

Eq. I.31

### I.3.2 Propriétés thermoélectriques

La fusion et le frittage Hot Pressing sont les méthodes employées pour l'élaboration des alliages  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  des RTGs. Les dopants utilisés dans les alliages  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  sont le phosphore et le bore pour le type n et le type p respectivement. Ces matériaux servant de références aux études menées sur l'alliage Si-Ge, il est nécessaire de décrire leur méthode d'élaboration et leurs propriétés thermoélectriques.

### I.3.2.1 Alliage $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ utilisé dans les RTGs

#### I.3.2.1.1 Méthode d'élaboration

- Le procédé de fusion

La préparation de composés chimiques ou de solutions solides par cette méthode consiste à fondre les différents éléments ensemble [BOR 90]. L'alliage Si-Ge a tendance à former des oxydes en surface, c'est pourquoi l'ensemble du processus est effectué dans un environnement inerte, sous argon. Le silicium et le germanium utilisés sont sous forme de morceaux pour minimiser la surface susceptible de s'oxyder. Le silicium et le germanium, ainsi que les dopants, sont placés dans un creuset en quartz ouvert. Le creuset est introduit dans un réceptacle en graphite dans la chambre du four. Après une purge de la chambre par de l'argon, une légère surpression est mise en place et la température est portée à environ 1300 °C pendant 2 à 3 heures. La masse fondue est coulée dans un moule en cuivre refroidi à l'eau, résultant en un lingot.

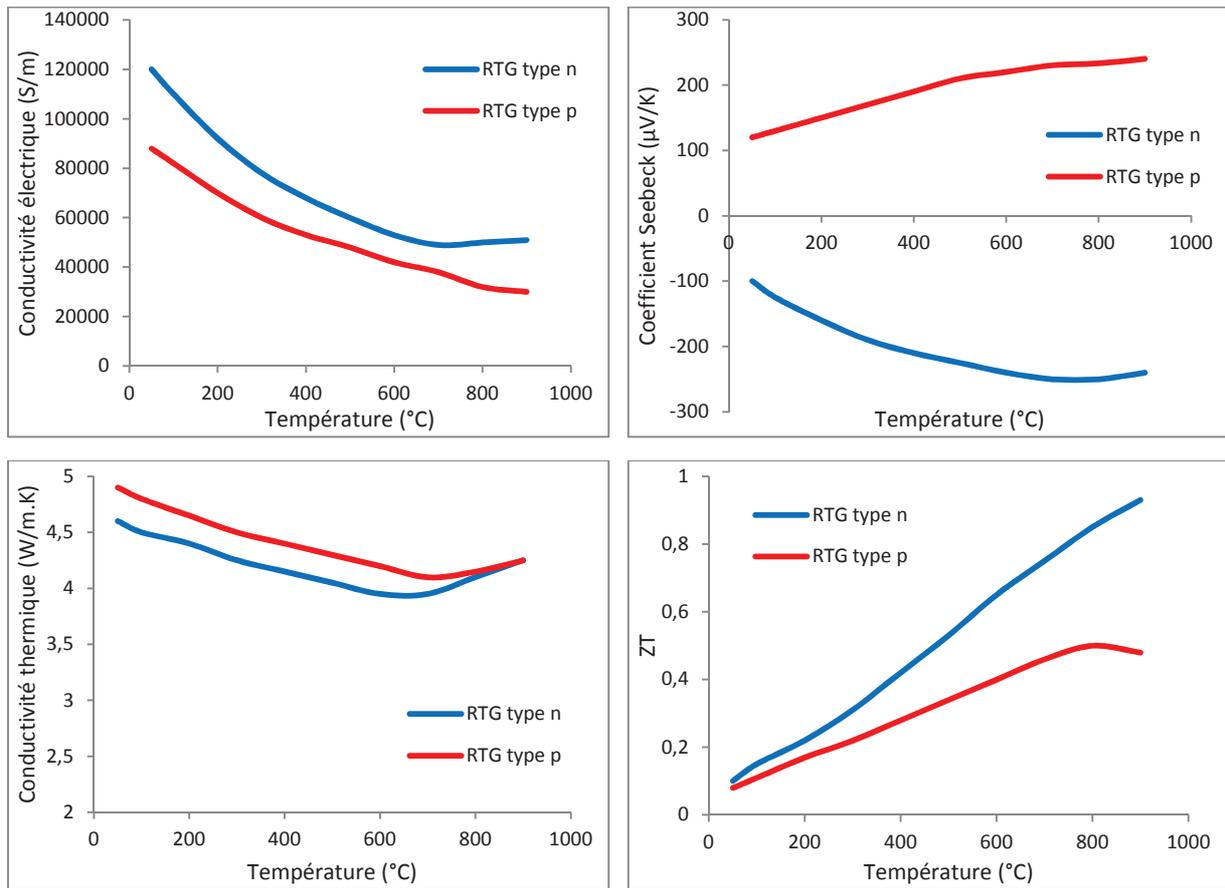
- La densification par Hot Pressing

La métallurgie des poudres est généralement définie comme étant le processus par lequel les poudres sont compactées puis frittées à des températures élevées pour former un corps dense avec une structure de grain bien définie. Le procédé de compaction est communément connu sous le nom de pressage à chaud. La masse fondue obtenue par fusion est réduite mécaniquement sous forme de poudre, avec des tailles de grain de 180  $\mu\text{m}$ . Les poudres sont ensuite placées dans une matrice composée d'un alliage de titane, de zirconium, et de molybdène, légèrement enduite de graphite pour réduire le frottement lors de l'éjection. La densification est effectuée sous une pression de 180 MPa, appliquée après avoir atteint 1240 °C. La pression est libérée après 30 minutes.

La fusion et la densification par Hot Pressing ont été longtemps privilégiées car elles permettent l'obtention d'un produit massif pur et en grandes quantités.

### I.3.2.1.2 Propriétés thermoélectriques de l'alliage $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ utilisé dans les RTGs

Les propriétés thermoélectriques des matériaux obtenus, de composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  par les méthodes d'élaboration décrites ci-dessus sont détaillées sur la Figure I.28.



**Figure I.28 : Conductivité électrique, Coefficient Seebeck, Conductivité thermique et Facteur de mérite réduit de l'alliage Si-Ge utilisé dans les RTGs [WAN 08], [JOS 10]**

Ces matériaux ont un ZT proche de 0,9 et 0,5 à 900 °C pour le type n et le type p respectivement. Ainsi, le facteur de mérite réduit est relativement faible. Comme décrit précédemment, trois voies sont possibles pour l'améliorer : la nanostructuration, la modulation de dopage ou l'incorporation de nano-inclusions. Les résultats de ces méthodes sont détaillés dans la prochaine partie.

### I.3.2.2 Méthodes d'amélioration des propriétés thermoélectriques de l'alliage Si-Ge

#### I.3.2.2.1 Nanostructuration

En 2008, Wang [WAN 08] et Joshi [JOS 08] ont élaboré respectivement le type n et le type p de la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  nanométrique. Les matériaux sont élaborés par mécanosynthèse puis densifiés par Spark Plasma Sintering. Les matériaux obtenus ont ainsi des cristallites de l'ordre de 20 nm et la répartition granulométrique est comprise entre 10 et 50 nm. Les propriétés thermoélectriques de ces matériaux sont présentées sur la Figure I.29.

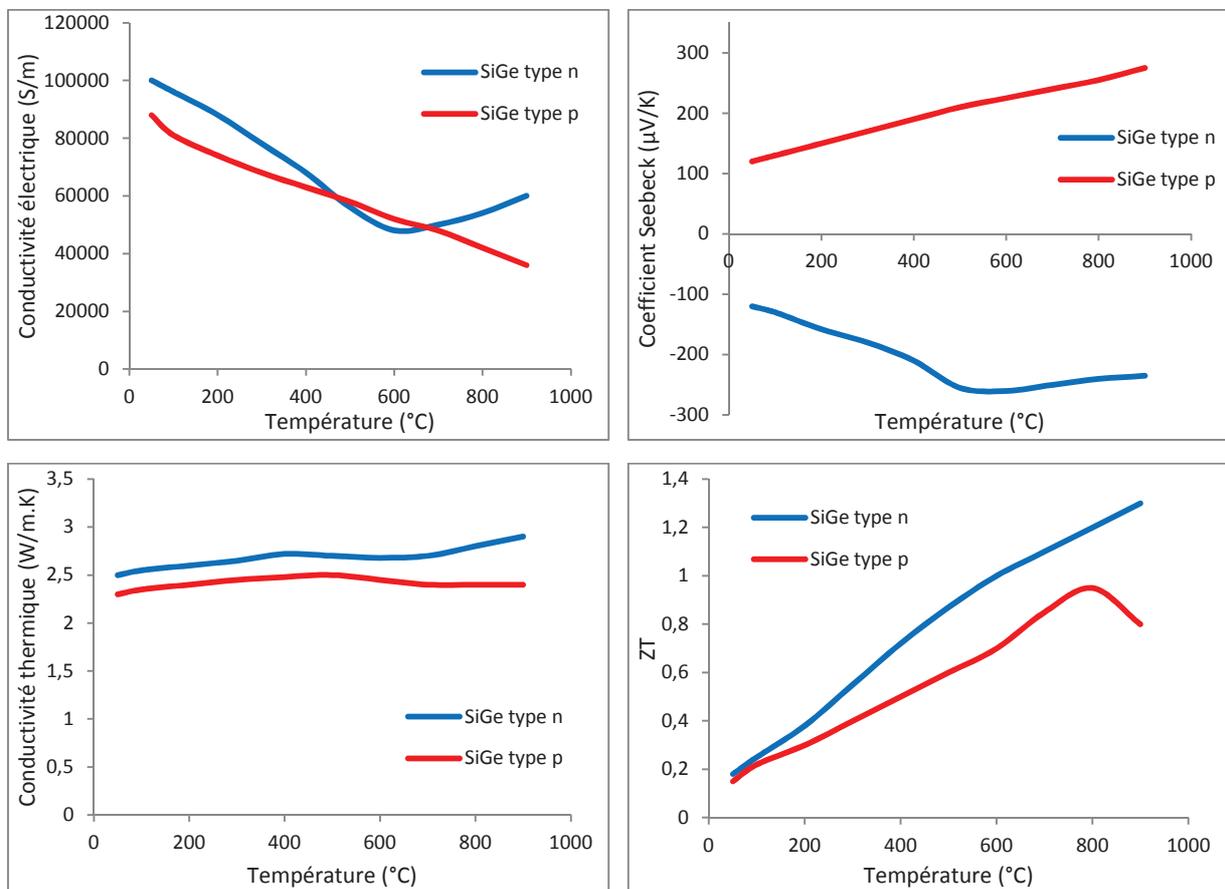


Figure I.29 : Conductivité électrique, Coefficient Seebeck, Conductivité thermique et Facteur de mérite réduit de l'alliage Si-Ge nanométrique (type n : [WAN 08] ; type p : [JOS 08])

Les propriétés électriques de la phase  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  type p sont similaires à celles de l'alliage utilisé dans les RTGs. Concernant le type n, la conductivité électrique est inférieure pour le matériau nanométrique, alors que le coefficient Seebeck est équivalent. Cependant, des différences notables sont observées sur les conductivités thermiques des matériaux de types n et p dues à l'effet nanométrique. Elle est diminuée de moitié pour les échantillons

nanométriques par rapport à l'alliage utilisé dans les RTGs. Ainsi, le facteur de mérite réduit passe de 0,9 à 1,3 pour le type n et de 0,5 à 0,95 pour le type p à 900 °C.

Grâce à une réduction de la taille des grains nanométriques de l'alliage thermoélectrique, le facteur de mérite réduit est considérablement augmenté, voire doublé (type p). Néanmoins, un enjeu important est le coût des matériaux, c'est pourquoi l'étude a également été effectuée sur des compositions différentes en Si et Ge, afin de déterminer si cette méthode permet d'égaliser les propriétés des alliages utilisés dans les RTGs. La Figure I.30 présente ces résultats.

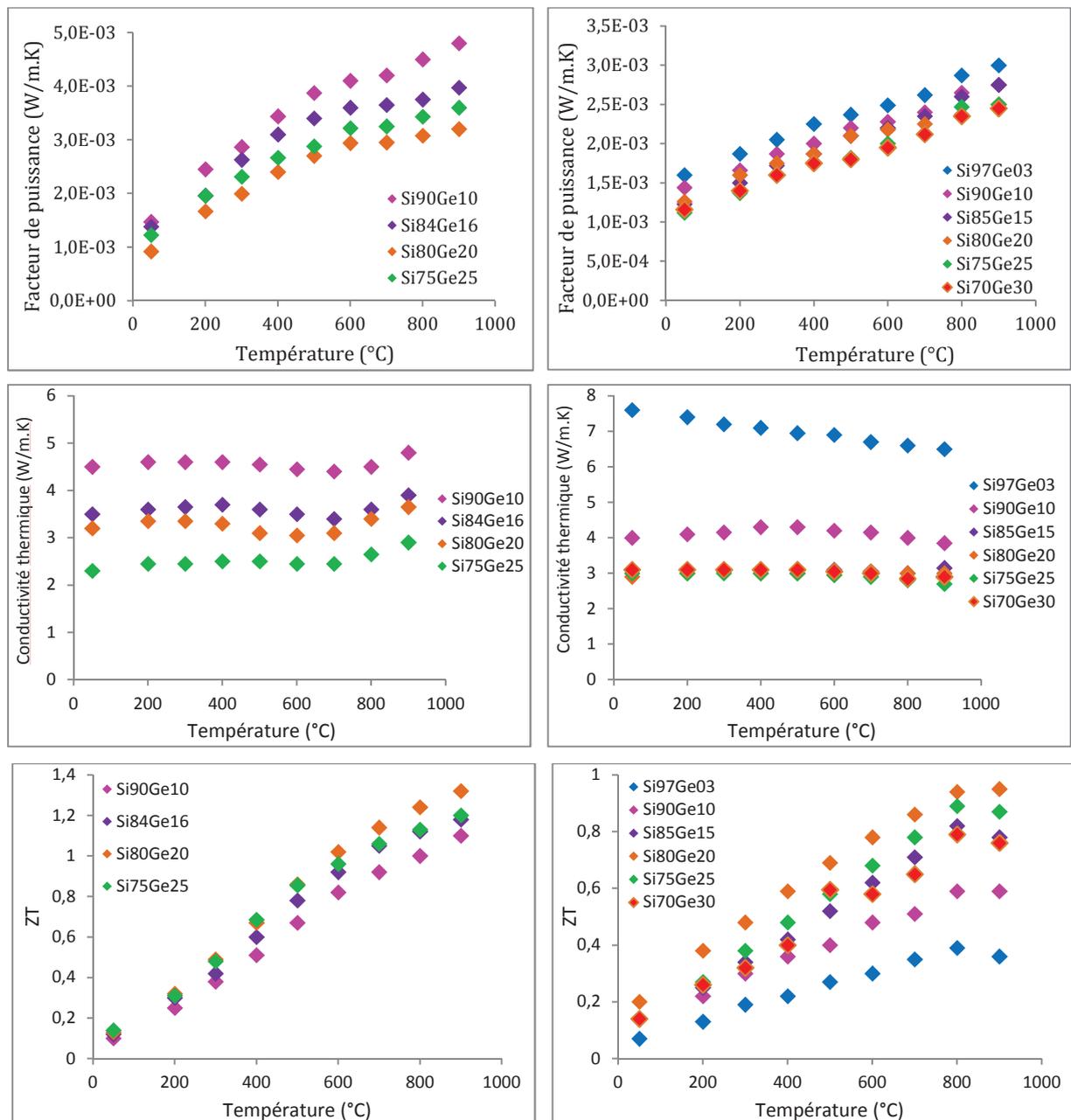


Figure I.30 : Facteur de puissance (a), conductivité thermique (b) et facteur de mérite réduit (c) en fonction de la température pour différentes compositions en germanium. Le type n est représenté à gauche [WAN 09] et le type p à droite [JOS 10]

Le facteur de puissance croît proportionnellement au pourcentage de germanium, et la conductivité thermique augmente lorsque la concentration en germanium est trop importante (à partir de 90%). Comme déjà déterminé lors de précédentes études, l'alliage composé de 80 % de Si et 20 % de Ge possède les meilleures propriétés thermoélectriques. Grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir des matériaux aussi performants que l'alliage utilisé dans les RTGs, mais moins onéreux, car la teneur en germanium est diminuée (jusqu'à 10 %).

En termes de propriétés, cette approche présente les meilleurs résultats jusqu'alors publiés pour une aussi faible teneur en germanium. Cependant, cette nanostructuration engendre quelques inconvénients. Pour des applications à haute température, les grains risquent de croître, ce qui affectera les propriétés thermoélectriques. De plus, les cycles de montée et descente en température provoque l'instabilité des dopants (bore et phosphore) dans la matrice. Ceci a été montré par Z. Zamanipour et al. [ZAM 13] pour le type p et par N. Savvidest et D. M. Rowe [SAV 81] pour le type n. La précipitation des dopants est plus marquée dans un matériau nanostructuré que dans un matériau à grains micrométriques (Figure I.31). Cette augmentation est liée à la présence d'un plus grand nombre de défauts et de joints de grains dans ces matériaux, facilitant le déplacement des atomes.

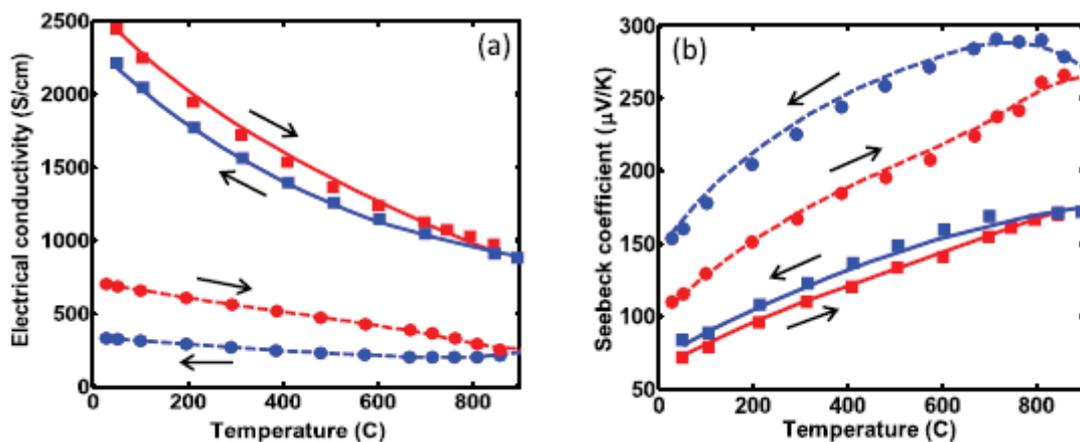


Figure I.31 : Conductivité électrique et coefficient Seebeck du matériau à grains micrométriques (■) et du matériau nanostructuré (●) [ZAM 13]

Les flèches rouges et bleues représentent respectivement les montées et descentes en température. Les différences lors des montées et descentes en température des propriétés thermoélectriques sont plus marquées pour les matériaux nanostructurés, que pour les matériaux à grains micrométriques. Ainsi, Z. Zamanipour et al. [ZAM 13] reportent que bien que l'utilisation de nanograins conduisent à de meilleurs matériaux, cette microstructure

conduit également à une instabilité des propriétés. Ils mentionnent alors que ces matériaux ne sont pas souhaitables pour des applications en cyclage.

Enfin, l'absence d'études thermomécaniques sur ces matériaux amène à s'interroger sur leur ténacité, leur dureté et également sur leur résistance au fluage lors d'applications de contraintes en température.

Pour ces différentes raisons, cette méthode n'a pas été retenue dans notre approche d'augmentation du ZT.

#### I.3.2.2.2 Modulation de dopage [YU 12']

Une étude récente effectuée par B. Yu et al. [YU 12'] montre qu'il est possible d'obtenir de bonnes propriétés thermoélectriques d'une matrice encore plus appauvrie en germanium par modulation de dopage.

- Description de l'approche

La modulation de dopage consiste en l'élaboration d'un matériau thermoélectrique composé de deux phases à grains nanométriques. Dans ce matériau, les dopants sont incorporés uniquement dans l'une des deux phases. Tandis que les porteurs de charge se répandent dans l'ensemble du matériau, les ions à base du dopant restent piégés dans la phase initiale où ils ont été incorporés. Autrement dit, l'une des phases sert de réservoir d'électrons. Ainsi, le matériau se trouve uniformément dopé mais les diffusions des porteurs de charge par les impuretés ionisées sont réduites. Le matériau réalisé possède alors la concentration de porteurs de charge désirée avec une mobilité de ces derniers accrue.

- Validation de l'approche

Cette approche a tout d'abord été validée sur un matériau  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  présentant des nano-inclusions de  $\text{Si}_{100}\text{B}_5$  (pour le type p) ou de  $\text{Si}_{100}\text{P}_3$  (pour le type n). Le facteur de puissance a largement été augmenté (40 % pour le type p et 20 % pour le type n) mais le ZT reste similaire dû à la haute conductivité thermique. Cette haute conductivité thermique est liée à l'utilisation du silicium comme nano-inclusions qui a une conductivité thermique très élevée.

Idéalement, il serait intéressant de permettre l'amélioration du facteur de puissance par modulation de dopage tout en conservant une faible conductivité thermique. Pour cela, B. Yu et al. [YU 12'] ont utilisé un nouveau composite. Il s'agit d'une matrice  $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$  dans laquelle sont incorporées des nano-inclusions de  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{P}_{0,03}$ . Cette inclusion semble la plus adaptée, car elle possède la conductivité thermique la plus faible parmi les compositions  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , et présente une faible densité d'états par comparaison avec la matrice. Les propriétés thermoélectriques en fonction du taux de nano-inclusions (NPs) sont présentées sur la Figure I.32.

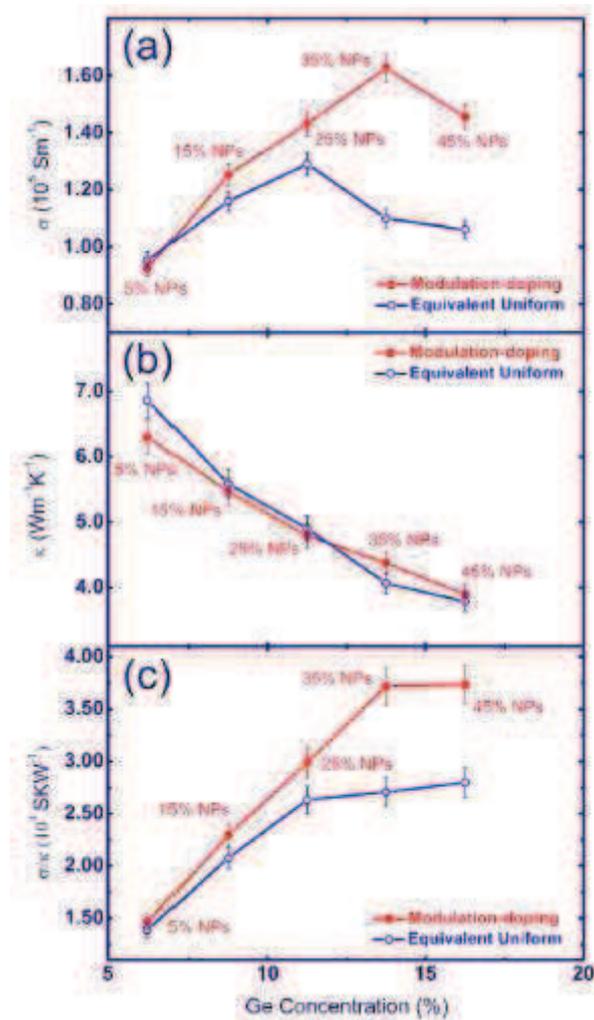


Figure I.32 : Conductivité électrique  $\sigma$  (a), Conductivité thermique  $\kappa$  (b) et rapport  $\sigma/\kappa$  (c) en fonction de la concentration en Ge

La Figure I.32a compare un matériau à modulation de dopage avec un matériau à composition uniforme dont la fraction en germanium varie. Cependant, ces nanoparticules introduisent des

interfaces qui jouent le rôle de barrière de potentiel et diffusent les électrons. Ainsi, au-delà de 35 %, la conductivité électrique commence à diminuer.

D'un point de vue thermique, et contrairement à l'introduction de nanoparticules de silicium, l'ajout de nanograins de  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{P}_{0,03}$  permet de diminuer la conductivité thermique (Figure I.32b). Le rapport maximal  $\sigma/\kappa$  du matériau à modulation de dopage est obtenu pour 35 % de nanoparticules. Il est 54 % plus élevé que celui obtenu pour un matériau uniforme équivalent en composition (Figure I.32c).

La Figure I.33 compare les propriétés thermoélectriques de trois matériaux. Le matériau à modulation de dopage  $(\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05})_{0,65}(\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{P}_{0,03})_{0,35}$  est comparé à deux matériaux uniformes en stœchiométrie,  $\text{Si}_{0,8625}\text{Ge}_{0,1375}\text{P}_{0,105}$ , et  $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{P}_{0,02}$ .

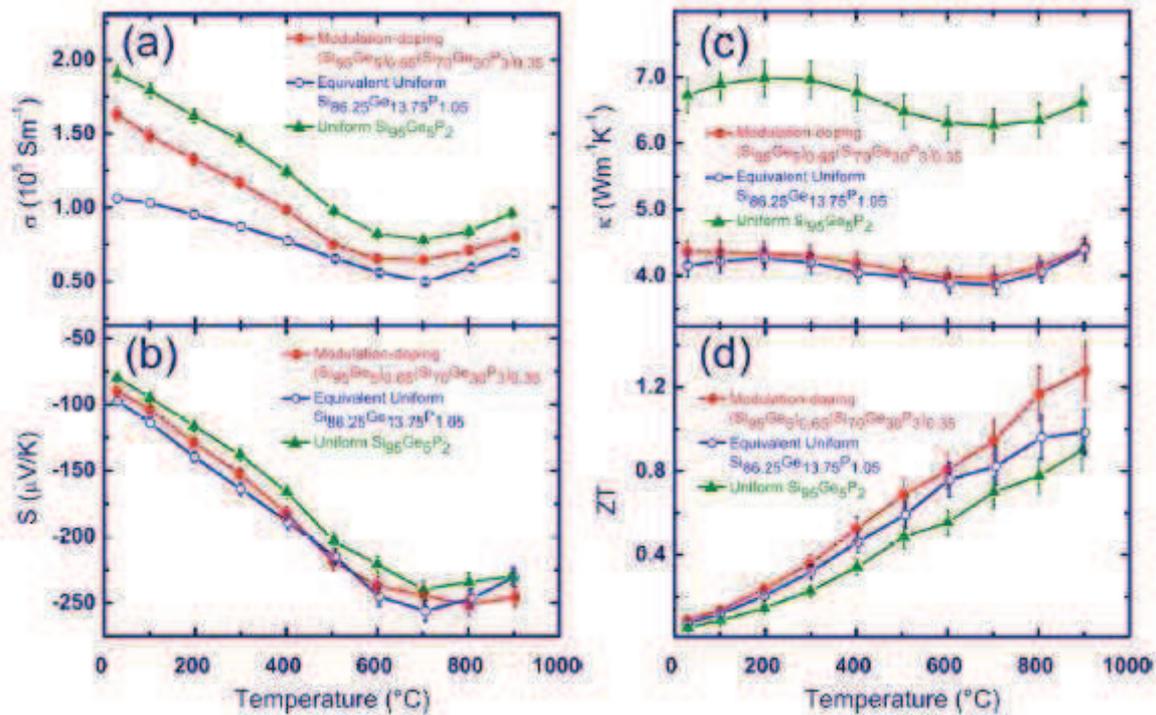


Figure I.33 : Conductivité électrique (a), Coefficient Seebeck (b), Conductivité thermique (c) et Facteur de mérite réduit (d) en fonction de la température de l'échantillon nanocomposite  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  à modulation de dopage avec une fraction molaire de 35 % de nanoparticules en comparaison avec l'échantillon à composition équivalente  $\text{Si}_{0,8625}\text{Ge}_{0,1375}\text{P}_{0,105}$  et de la matrice initiale  $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{P}_{0,02}$

La conductivité électrique du matériau à modulation de dopage est plus importante que celles des deux autres matériaux car la mobilité des porteurs est plus importante. Concernant l'effet Seebeck, il est similaire pour les trois matériaux. La conductivité thermique est semblable pour les matériaux  $(\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05})_{0,65}(\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{P}_{0,03})_{0,35}$  et  $\text{Si}_{0,8625}\text{Ge}_{0,1375}\text{P}_{0,105}$ , et est plus élevée pour la matrice  $\text{Si}_{95}\text{Ge}_5\text{P}_2$ . La variation de teneur en Si et Ge explique la différence de

conductivité thermique. Ainsi, le ZT pour le matériau à modulation de dopage est nettement supérieur aux facteurs de mérite des deux autres matériaux, qui sont similaires. Il est de 1,3 au lieu de 0,85 pour les deux autres matériaux.

Concernant la modulation de dopage, il est important de regarder la stabilité de la structure, afin de vérifier qu'après des cycles en température, la matrice et les inclusions ne s'homogénéisent pas. Ceci dégraderait les propriétés thermoélectriques. De plus, le coût du matériau n'est finalement pas considérablement diminué par rapport à la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  puisque le germanium passe d'une concentration de 5 % dans la matrice à 13,75 % après ajout des inclusions.

Il est donc nécessaire de développer de nouvelles approches pour l'amélioration des propriétés thermoélectriques de l'alliage Si-Ge micrométrique, afin d'éliminer les inconvénients des matériaux présentés ci-dessus. L'ajout de nano-inclusions dans le matériau peut être une solution.

#### I.3.2.2.3 Incorporation de nano-inclusions dans la matrice

L'incorporation de nano-inclusions dans la matrice Si-Ge a d'abord été étudiée en 1995 par N. Scovile et al. [SCO 95]. Ils ont posé que pour que l'inclusion de particules soit efficace, celles-ci doivent être chimiquement stable dans la matrice Si-Ge et thermiquement stable à 1000 °C (température maximale de fonctionnement du dispositif thermoélectrique).

Différentes inclusions ont été étudiées. Les matériaux BN et  $\text{B}_4\text{C}$  ont été évalués comme étant les plus stables. D'autres tests ont été effectués sur l'oxyde d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), le carbure de silicium (SiC), l'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ) et le diborure de zirconium ( $\text{ZrB}_2$ ), qui sont des matériaux stables chimiquement dans la matrice. Les résultats produits par la présence de ces inclusions sont regroupés dans le Tableau I.3 [SCO 95].

Recuit (Température (°C) / temps (min))	Inclusions	Moyenne (600-1000 °C)			
		Résistivité électrique (mW/cm)	Coefficient Seebeck ( $\mu$ V/K)	Conductivité thermique (mW/cm.K)	Z ( $10^{-3}$ /K)
1275/50	-	2,39	239	40,7	0,59
1275/50	5 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,99	256	26,4	0,62
1250/50	5 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20,74	298	29,9	0,14
1250/50	1 % BN	2,17	245	37,5	0,74
1250/50	5 % LaB <sub>6</sub>	3,41	261	29,9	0,67
1250/50	1 % ZrB <sub>2</sub>	4,95	260	28,6	0,49
1250/50	3 % LaB <sub>6</sub>	3,86	265	31,6	0,58
1275/50	12 % LaB <sub>6</sub>	3,26	228	41,0	0,4
1275/50	6 % B <sub>4</sub> C	4,80	251	-	-
-	6 % BN	3,28	234	28,2	0,58
-	6 % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,06	255	25,4	0,44

*Tableau I.3 : Propriétés thermoélectriques des matériaux contenant différents types de nano-inclusions [SCO 95]*

La phase Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> est synthétisée avant d'être mélangée aux inclusions puis densifiée par pressage à chaud. Le compact qui en résulte est recuit pour que les grains de la phase Si-Ge se développent afin d'incorporer l'inclusion dans le grain. L'étude se base sur le type p, dopé au bore.

Différentes natures de nanoparticules ont montré leur efficacité dans la réduction de la conductivité thermique des alliages Si-Ge. Cette réduction peut aller jusqu'à 40 %, mais la présence de bore aux joints de grains génère une augmentation de la résistivité électrique ce qui n'engendre pas une nette amélioration du facteur de mérite réduit. Seul l'ajout de nanoparticules de BN permet d'augmenter le facteur de mérite réduit à 0,79 à 800 °C, soit une augmentation de 20 % par rapport au matériau de base.

Une deuxième série de matériaux a été retenue dans la recherche d'inclusions appropriées : les siliciures. Les composés ayant le point de fusion le plus élevé, généralement  $M_5Si_3$  ou  $M_3Si$  ( $M = Ti, V, Cr$ ), semblent être les plus adaptés. Cependant, après recuit, le siliciure réagit avec l'alliage Si-Ge pour former  $MSi_2$ . Ces nouvelles phases se développent, devenant trop grandes pour diffuser efficacement les phonons.

L'ajout de nanoinclusions dans les matériaux a alors été abandonné jusqu'en 2009 où N. Mingo et al [MIN 09] ont relancé leur intérêt. L'objectif de cette étude est de déterminer les tailles des nanoparticules qui peuvent augmenter le facteur de mérite réduit de l'alliage Si-Ge.

Les matériaux les plus adaptés sont les siliciures et les germaniures. Les siliciures (germaniures) sont une large classe de matériaux formés par la combinaison d'un métal de transition avec le silicium (germanium). Des calculs ont permis de déterminer les différents siliciures pouvant réduire la conductivité thermique de la matrice. Une étude en fonction de leur diamètre est représentée sur la Figure I.34.

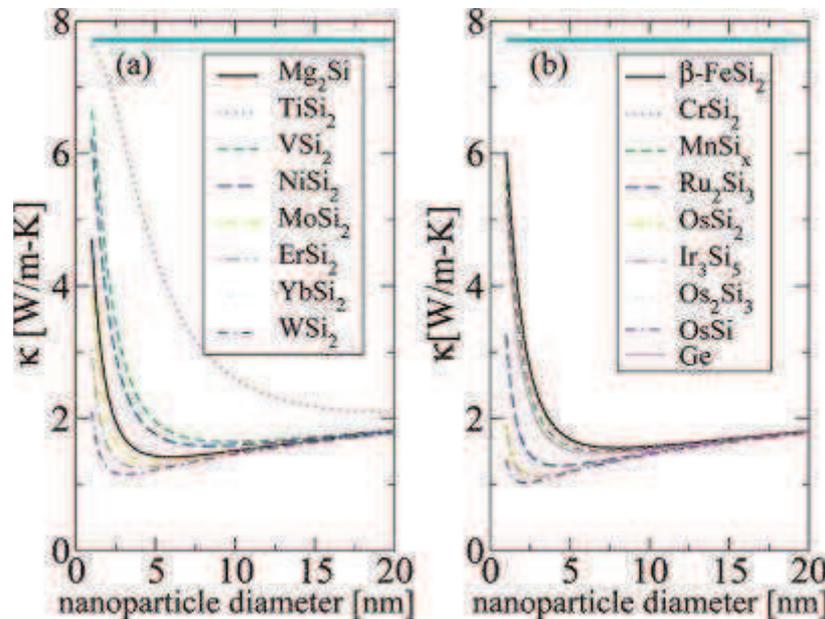


Figure I.34 : Conductivité thermique calculée à température ambiante de différents nanocomposites en fonction de la taille des nanoparticules  
(a) siliciures de métaux (b) siliciures de semi-conducteurs

Les calculs sont effectués pour une fraction volumique fixe de 0,8 % de nanoparticules dans la matrice  $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ . La ligne horizontale supérieure représente la conductivité thermique de la matrice calculée en l'absence de nanoparticules. Concernant les siliciures de métaux, la

conductivité thermique est minimale pour des nanoparticules de  $\text{WSi}_2$  de 1 nm de diamètre. Pour les siliciures de semi-conducteurs, les meilleurs résultats sont obtenus avec des nanoparticules de  $\text{OsSi}$  de 1 nm de diamètre. En travaillant avec des nanoparticules de 15 à 20 nm de diamètre, tous les siliciures, excepté  $\text{TiSi}_2$ , permettent de diminuer par un facteur 4 la conductivité thermique. L'utilisation de siliciure laisse envisager une amélioration encore plus importante que celle observée par l'inclusion de BN.

La voie de l'incorporation de nanoinclusions de siliciures de métaux a été sélectionnée lors des travaux effectués dans ce manuscrit, d'après les prévisions théoriques de N. Mingo et al. [MIN 09]. Cependant, dans un souci d'industrialisation, la composition de la matrice est modifiée par rapport à cette étude.

L'un des enjeux est d'arriver à conserver la taille nanométrique des inclusions afin qu'elles soient bénéfiques aux matériaux. En effet, jusqu'à présent, aucune étude n'a montré qu'expérimentalement l'approche décrite par N. Mingo et al. [MIN 09] était réalisable.



# Chapitre II

## Techniques expérimentales

## II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<b>II.1</b>	<b>Synthèse de la matrice par mécanosynthèse .....</b>	<b>68</b>
II.1.1	Principe de la mécanosynthèse.....	68
II.1.2	Mécanosynthèse de la matrice $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ .....	70
<b>II.2</b>	<b>Spark Plasma Sintering (SPS).....</b>	<b>74</b>
II.2.1	Principe du SPS.....	74
II.2.2	Les différentes étapes du frittage en phase solide .....	76
II.2.3	Frittage de la matrice $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ .....	77
<b>II.3</b>	<b>Caractérisations physico-chimiques .....</b>	<b>85</b>
II.3.1	Analyse par diffraction des rayons X.....	85
II.3.2	Dosage des composants présents dans les matrices .....	85
II.3.3	Microscopie électronique à balayage .....	87
II.3.4	Microscopie électronique à transmission .....	88
<b>II.4</b>	<b>Caractérisations thermoélectriques.....</b>	<b>91</b>
II.4.1	Mesures électriques .....	91
II.4.2	Détermination de la conductivité thermique .....	97
II.4.3	Calcul du facteur de mérite réduit et incertitudes.....	104

Pour avoir de bonnes propriétés thermoélectriques, la matrice doit présenter une homogénéité chimique et la taille des cristallites doit être minimisée afin de diminuer la conductivité thermique tout en maintenant de bonnes propriétés électriques. Pour une réduction plus importante de la conductivité thermique, des nanoinclusions seront incorporées. Les matériaux élaborés sont ensuite frittés pour pouvoir être caractérisés physico-chimiquement et thermoélectriquement.

Ce chapitre a pour but de détailler les techniques de synthèse de la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  et d'élaboration des matériaux par frittage. Les méthodes d'analyse et les techniques de caractérisations thermoélectriques seront aussi abordées.

La première partie détaillera la méthode de synthèse utilisée au cours de l'étude de la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ , la mécanosynthèse.

La deuxième partie décrira la mise en forme des matériaux par frittage. Un état de l'art permettra de mettre en évidence le principe du SPS ainsi que les différentes étapes du frittage en phase solide. Le dispositif expérimental sera aussi détaillé.

La troisième partie sera consacrée aux techniques de caractérisation physico-chimiques des matériaux obtenus. Afin de vérifier la stœchiométrie des phases formées ainsi que l'absence d'impuretés, la diffraction des rayons X est utilisée. Ces analyses seront complétées par des dosages, par méthode IGA/ICP, et par des analyses de microscopie. La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergie (EDS) met en évidence la pureté des phases, ainsi que leur stœchiométrie. La microscopie en transmission est effectuée sur les échantillons obtenus après frittage afin d'obtenir la taille des grains, ainsi que la répartition des dopants. Ces analyses microscopiques sont essentielles pour comprendre l'évolution des propriétés thermoélectriques.

La quatrième partie sera dédiée aux caractérisations thermoélectriques des matériaux. Elle présentera les mesures électriques (conductivité électrique, coefficient Seebeck) et les mesures thermiques (diffusivité thermique, capacité thermique et densité par la méthode d'Archimède), qui permettent de déterminer le ZT de chaque matériau.

## II.1 Synthèse de la matrice par mécanosynthèse

### II.1.1 Principe de la mécanosynthèse

J.S. Benjamin a développé la mécanosynthèse en 1970 aux Etats Unis, lors de la préparation d'un alliage à base de nickel [BEN 70]. La mécanosynthèse consiste à mélanger des poudres de différents métaux, d'alliages ou de composites (selon les matériaux souhaités) pour les faire réagir entre eux grâce à l'énergie transmise par les billes de broyage. C'est une méthode de synthèse par broyage mécanique ou broyage réactif. L'énergie mécanique est transformée en énergie chimique. De cette façon, des réactions se produisent entre les différents éléments présents grâce aux fractures puis soudages répétés des particules. Les interfaces se multiplient alors, favorisant la diffusion des éléments et, par conséquent, l'apparition de nouvelles phases avec une bonne homogénéisation du mélange.

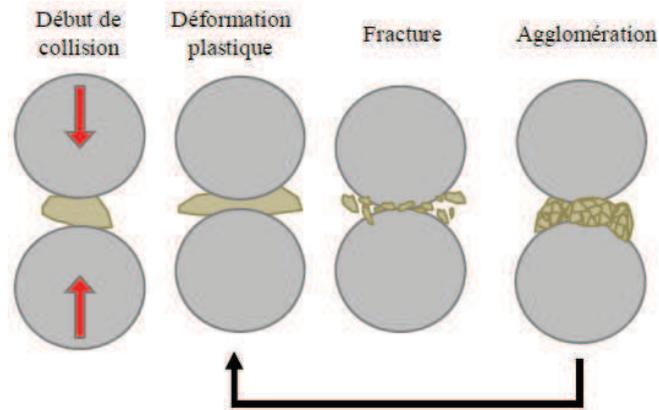
Actuellement, ce procédé est largement utilisé pour la synthèse de matériaux. En plus de répondre aux besoins technologiques actuels, il offre différentes possibilités de synthèse. En effet, celles-ci peuvent être effectuées à température ambiante, avec ajout ou non de solvants, et peuvent permettre l'obtention de phases métastables qui ne peuvent être obtenues par les méthodes conventionnelles comme les synthèses à hautes températures [SUR 01]. Cette méthode permet également de procéder à des traitements de surface, tel que le revêtement des particules d'une poudre par du carbone ainsi que de diminuer la taille des particules à une échelle nanométrique [MOO 11]. En plus de tous les avantages cités précédemment, c'est une technique de synthèse facile, relativement peu coûteuse, qui permet d'obtenir des matériaux en grande quantité (plusieurs kilogrammes).

Ce procédé est utilisé dans la synthèse de matériaux thermoélectriques ([SCH 99], [SIM 01], [JUN 10] et [MIY 96] et plus particulièrement dans la synthèse des alliages Si-Ge ([COO89], [HAR 92], [PIX 95], [WUN 95] et [SCH 95] par exemple).

C'est en partie grâce à ce procédé que les auteurs obtiennent des matériaux nanostructurés donnant des ZT égaux ou supérieurs à 1 [WAN 08] et [JOS 08].

Les poudres réactives sont placées, dans les proportions désirées, dans un bol généralement en acier inoxydable, en zircone, en carbure de tungstène, ou en agate, avec des billes de même nature. La taille des billes doit être supérieure à celle des particules des poudres. Le mouvement des billes provoque des collisions entre elles, emprisonnant les particules. Ce

phénomène provoque tout d'abord la déformation plastique, suivi de la fracture et enfin de l'agglomération des particules [SUR 01]. Ce processus est schématisé sur la Figure II.1 lors de la collision de deux billes au sein d'un bol. Il est répété jusqu'à l'obtention d'une taille de particules fixée.



*Figure II.1 : Schéma illustrant la déformation, la fracture et l'agglomération d'une particule entre deux billes en collision lors d'un broyage mécanique, la flèche noire montre la répétition des trois phénomènes.*

Différents paramètres peuvent varier afin de contrôler la microstructure, la morphologie, l'état de cristallinité, l'état de division et les phases désirées [SUR 01] :

- Type de broyeur : il en existe plusieurs différenciés par leur capacité de broyage et par leur mouvement (vibratoire, planétaire).
- Taille des billes : l'énergie du broyage augmente proportionnellement à la taille des billes. Pour diminuer l'agglomération de la poudre, un mélange de billes de différentes tailles est possible.
- Rapport massique billes/poudres (BPR) : c'est un des paramètres les plus importants. Ce rapport varie inversement au temps de broyage. En effet, plus il y a de billes, plus les chocs sont nombreux, augmentant l'énergie de fracture dans le bol ce qui favorise alors les éventuelles réactions chimiques. Généralement, le bpr ne dépasse pas 30 : 1.
- Temps de broyage : il dépend du rapport massique billes/poudre (BPR), de la vitesse du broyeur, et de la température d'opération.
- Vitesse de broyage : l'augmentation de la vitesse de rotation augmente automatiquement celle des billes au sein du bol. Il faut cependant trouver une vitesse adéquate pour laquelle les billes interagissent avec la totalité de la poudre.

- Atmosphère au sein du bol : selon le besoin, il est possible de choisir différentes atmosphères inertes ou réactives. Il est commun d'utiliser l'argon ou l'hélium pour éviter l'oxydation ou la contamination des poudres, alors que par exemple, de l'hydrogène est introduit dans le bol pour synthétiser des hydrures.
- Remplissage de la jarre : il faut éviter la surcharge du bol pour laisser un volume libre suffisant, permettant le mouvement des billes. Généralement, un remplissage de la moitié du bol est effectué.
- Choix de l'agent de contrôle : des agents comme des alcools, du carbone, ou des produits organiques peuvent être ajoutés pour diminuer l'effet de l'agglomération.

Pour des temps de broyage longs, l'énergie générée au sein du bol déterminera l'état cristallin ou amorphe du matériau broyé. Dans des conditions assez énergétiques, la température du bol augmente, ce qui favorise la diffusion des atomes et la réorganisation des défauts induits par le broyage pour la production d'un matériau cristallin. Dans des conditions « douces », il est plus généralement produit un matériau amorphe. Il faut trouver un compromis entre les différents paramètres afin d'obtenir le produit désiré, car ces paramètres dépendent de la nature du matériau et de sa texture.

## II.1.2 Mécanosynthèse de la matrice $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$

### II.1.2.1 Etat de l'art

R.M. Davis et C.C. Koch ont été les premiers à démontrer l'applicabilité de la mécanosynthèse au système Si-Ge [DAV 87]. L'étude de la synthèse de l'alliage Si-Ge par mécanosynthèse s'est poursuivie en 1989 par B.A. Cook et al. [COO 89], [COO 91], [COO 93], ainsi que J.L. Harringa et al. en 1992 [HAR 92]. Ces auteurs ont établi que l'élaboration de la matrice par cette méthode de synthèse permet d'incorporer à température ambiante les dopants volatils, tel que le phosphore. Ainsi, la perte du dopant est limitée, contrairement à d'autres méthodes de synthèse comme la fusion par exemple. Cette étude a été complétée en 1995 par K. Pixius, W. Wunderlich et J. Schilz ([PIX 95], [WUN 95], [SCH 95]). Plus récemment, X. Wang et al. [WAN 08] et G. Joshi et al. [JOS 08] ont étudié la mécanosynthèse de l'alliage Si-Ge nanométrique types n et p respectivement. Le Tableau II.1 illustre les différents paramètres utilisés par les auteurs.

Références	Type de broyeur	Nature du bol et des billes	Matière première	Atmosphère	Temps de broyage	Vitesse de rotation (rpm)	Taille des cristallites
[DAV 87]	Spex 8000 Vibratoire	Acier trempé	Poudre Si et Ge (45µm, 99,9%)	Argon	8h	1200	-
[COO 89]	Spex 8000 Vibratoire	Carbure de tungstène	Poudre Si (45 µm, 99.8%)	Hélium	6h	1200	<1 µm
[COO 91]			Poudre Ge (150 µm, 99.999%)				-
[COO 93]	Fritsch (Pulverisette5) Planétaire	Carbure de tungstène	Poudre Si et Ge	Hélium	66h	-	9 nm
[HAR 92]	Spex 8000 Vibratoire	Acier trempé	Morceaux de Si (850 µm) et Ge (3mm) 99.999%	Hélium	12h	-	-
[PIX 95]							Structure fine
[WUN 95]	Retsch PM4000 Planétaire	Agate	Morceaux de Si et Ge purs	Sans oxygène	100h	200 et 300	20 nm
[SCH 95]							30 nm
[WAN 08]	Spex 8000 Vibratoire	Acier inoxydable	Morceaux de Si et Ge (99.99%)	Argon	25h	1080	15 nm
[JOS 08]					30h		

*Tableau II.1 : Paramètres de broyage utilisés lors de la mécanosynthèse de Si-Ge*

Plusieurs types de broyeur et plusieurs matériaux de bol et billes peuvent être utilisés. Néanmoins, afin de limiter toute pollution, il est fortement déconseillé d'utiliser des bols en acier. Il est préférable de privilégier les bols en carbure de tungstène, voire en zircone. Les matières premières utilisées pour la synthèse de l'alliage Si-Ge peuvent être de différentes granulométries, allant de fines poudres (45 à 150 µm [DAV 87], [COO 89], [COO 93]) à des morceaux relativement grossiers (850 µm à 3 mm [HAR 92], [PIX 95], [WUN 95] et [SCH 95]). Les temps et vitesses de rotation sont alors différents, afin d'obtenir les tailles de cristallites désirées, ou simplement l'obtention de la phase  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ .

Par cette méthode de synthèse, les différentes publications montrent qu'il est possible d'obtenir un matériau pur, à stœchiométrie désirée et avec des tailles de cristallites fines. X. Wang et al. [WAN 08] et G. Joshi et al. [JOS 08] obtiennent ainsi des cristallites de l'ordre de 15 nm avec une granulométrie comprise entre 30 et 200 nm.

## II.1.2.2 Dispositif expérimental

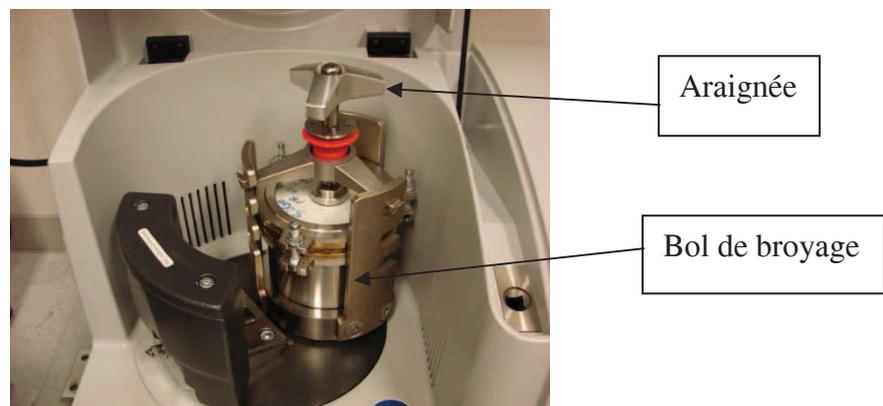
Les précurseurs proviennent du fournisseur Neyco. Leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau II.2. Ils sont stockés en boîte à gant sous argon pour éviter leur oxydation.

Nature du précurseur	Silicium		Germanium		Bore	Phosphore
Pureté (%)	99.99	99.999	99.999	99.999	99	99.5
Forme	Poudre	Morceaux	Poudre	Morceaux	Poudre	Poudre
Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	40	3000/6000	100	3000/6000	75	100

*Tableau II.2 : Nature des précurseurs*

Le bol de broyage utilisé est un bol de 500 ml en zircone. Les billes sont de même nature et ont un diamètre de 10 mm. Les broyeurs utilisés sont des broyeurs planétaires à billes, de modèle PM100. Tous proviennent du fournisseur Retsch.

Les précurseurs et les billes de broyage sont introduits dans le bol en boîte à gants. Le broyage se fait en voie sèche, il ne fait donc pas appel à un apport de solvant ou autres liquides. Pour assurer le maintien de l'atmosphère inerte dans le bol, un collier de serrage est mis en place avant de sortir ce dernier de la boîte à gant. Il est finalement fixé au broyeur à l'aide d'une araignée qui assure son maintien dans le broyeur. L'ensemble du montage est représenté sur la Figure II.2.



*Figure II.2 : Vue d'ensemble du montage : le bol équipé d'un collier de serrage est fixé au broyeur via l'araignée*

Une fois le bol fixé, les paramètres de broyages doivent être enregistrés. Les broyeurs sont paramétrables à l'aide d'un panneau de commande digital. Pour l'élaboration de 50 grammes de l'alliage Si-Ge, les paramètres sont regroupés dans le Tableau II.3.

Durée	Vitesse de rotation	Intervalle	Temps de pause	BPR
12 h	360 rpm	10 min	2 min	14 : 1

*Tableau II.3 : Paramètres de broyage*

L'intervalle est un paramètre ajustable qui correspond à la durée au bout de laquelle le sens de rotation du broyeur est inversé. Il est fixé à 10 minutes. Le temps de pause est également ajustable. Il s'intercale entre deux changements de rotation. Il permet d'éviter un échauffement trop important des éléments de broyage. Il est fixé à 2 minutes.

La poudre est ensuite récupérée du bol en boîte à gants. L'essentiel de la poudre est aggloméré sur la paroi du bol. Elle peut être facilement récupérée à l'aide d'une spatule. La poudre recueillie est alors sous forme de gros agrégats (plusieurs mm) et l'homogénéisation de la granulométrie est effectuée à l'aide d'un mortier. Cette étape est importante car la présence d'agrégats résiduels pénalise la densification des poudres au cours du frittage. Les poudres sont stockées en boîte à gants jusqu'à l'étape de densification par Spark Plasma Sintering.

## II.2 Spark Plasma Sintering (SPS)

### II.2.1 Principe du SPS

Les procédés de densification assistée par courants électriques (ECAS) permettent la densification de matériaux (conducteurs et isolants), grâce à l'utilisation d'un courant traversant directement le matériau, et à l'application d'une contrainte de compression (Figure II.3).

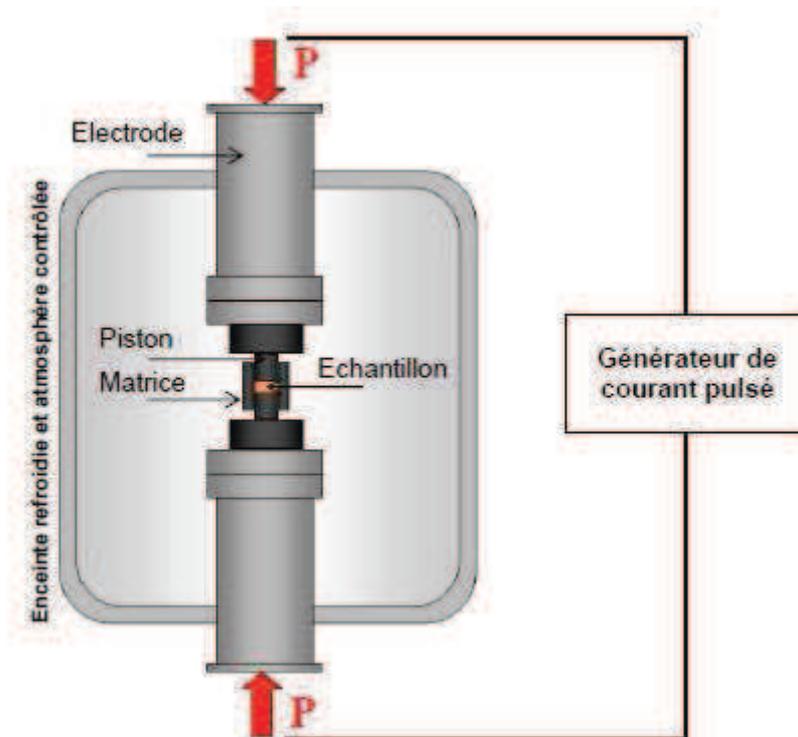


Figure II.3 : Dispositif du SPS [RAM 11]

Les premières traces de tels procédés dans la littérature remontent à 1906 avec deux brevets de A. G. Bloxam [BLO 06] rapportant la fabrication de filaments d'ampoule en tungstène par passage direct d'un courant électrique. On trouve également, dans la littérature des années 1920, des inventions similaires de A. L. Duval d'Adrian [DUV 22] (1922), qui a l'idée de porter un matériau (poudres d'oxydes) en température par effet Joule. En 1927, S. L. Hoyt [HOY 32] proposent d'appliquer une pression uniaxiale au système afin de densifier WC/Co (Figure II.4).

Feb. 2, 1932. S. L. HOYT 1,843,768  
 HARD METAL COMPOSITION AND METHOD OF MAKING THE SAME  
 Filed April 6, 1927

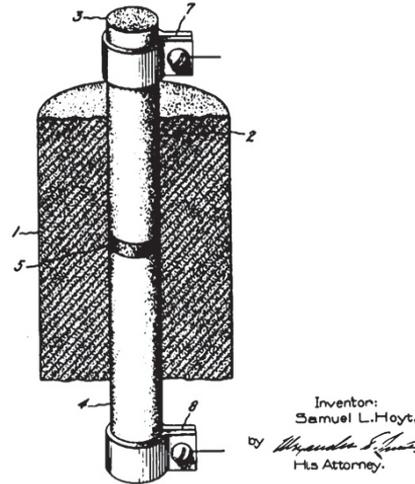


Figure II.4 : Dispositif expérimental de frittage résistif présenté dans le brevet de Hoyt en 1927 [HOY 32]

R. Orru et al. [ORR 09] ont dénombré plus de 50 techniques différentes pour cette catégorie de procédé, se divisant en deux grandes classes. Le temps de décharge caractéristique, 0.1s, est choisi pour séparer les deux grandes classes de procédé ECAS : rapides et ultrarapides [GRA 09]. Le Tableau II.4 montre les différences existantes entre les deux familles de procédé.

	Forme du courant	Fréquence / pulse énergétique	Référence	Matériaux
ECAS rapide $t > 10^{-1} \text{s}$ $J < 1 \text{ kA.cm}^{-2}$	 RS frittage résistif	Courant DC/ Non applicable	[BLO 06] [BLO 06']	Conducteurs et isolants
	 Frittage par courants pulsés	$10^2 - 10^8 \text{ Hz/}$ $\approx 10 \text{ J}$	[INO 62] [INO 66] [INO 66']	
ECAS ultrarapide $t < 10^{-1} \text{s}$ $J > 1 \text{ kA.cm}^{-2}$	 Frittage Ultrarapide	1 pulse (1-100 Hz)/ $\approx 10 \text{ kJ}$	[TAY 32] [TAY 33] [TAY 33']	Conducteurs

Tableau II.4 : Caractéristiques des grandes familles de procédés de densification assistée par courant électrique

L'introduction de courants pulsés par K. Inoue [INO 62], [INO 66], [INO 66'] correspond à l'invention du Spark Plasma Sintering que nous avons utilisé pendant cette étude. Le chauffage de l'échantillon est assuré par une composante continue de courant et des pulses permettent de lier les particules entre elles grâce au passage du courant dans des zones réduites (contact entre particules). On peut alors atteindre des vitesses de chauffe de l'ordre de  $10^6 \text{ K.s}^{-1}$  dans ces zones, ce qui constitue une différence majeure avec les techniques conventionnelles de frittage, comme le Hot Pressing (HP) ou le Hot Isostatic Pressing (HIP), pendant lesquelles l'échantillon est chauffé par un four. Les temps de mise en forme réduits (de quelques fractions de seconde à quelques minutes), et les phénomènes physiques se produisant lors des procédés ECAS, limitent le grossissement des grains pendant l'élaboration [EST 06], [LI 02] et [WU 07]. En thermoélectricité, les matériaux qui en résultent présentent des propriétés supérieures aux matériaux élaborés par d'autres techniques de frittage [TIA07].

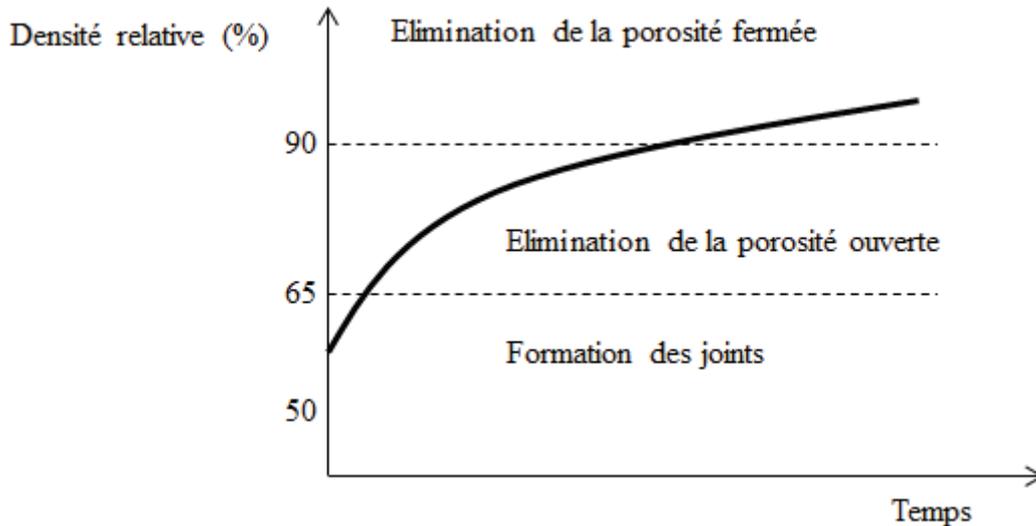
Depuis sa mise en service, le SPS a permis de densifier de nombreux matériaux très difficiles à densifier par des méthodes classiques (frittage naturel, HP ou HIP) en des temps très brefs, tels que  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [XU 05],  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [GAO 99],  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  [RAD 03],  $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$  [BEL 06] et  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-ZrB}_2$  [BAS 06].

## II.2.2 Les différentes étapes du frittage en phase solide

Le frittage des matériaux se déroule en deux étapes [BER 93] :

- Formation des joints,
- Densification - Elimination de la porosité.

La courbe type de l'évolution de la densité relative au cours du temps pour un frittage réalisé dans des conditions isothermes est représentée sur la Figure II.5.



*Figure II.5 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification en conditions de frittage naturel [RAM 11]*

Selon la méthode de mise en forme du cru de poudre, le compact a initialement une densité relative de 50 à 60 % [BER 93]. Par la suite, le matériau est consolidé par la formation de joints entre les grains jusqu'à une densité relative de 65 %. La deuxième étape est traduite par la densification du matériau avec élimination de la porosité. La porosité ouverte est la première à être résorbée, puis en fin de frittage, la porosité fermée est éliminée. Dans le cas d'un frittage naturel (sans application de contrainte), cette porosité est difficile à éliminer pour les matériaux. La transition entre l'élimination de la porosité ouverte et l'élimination de la porosité fermée s'effectue aux alentours d'une densité relative de 90 %.

## II.2.3 Frittage de la matrice $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$

### II.2.3.1 Etat de l'art

#### II.2.3.1.1 Frittage HP

La technique de frittage des alliages Si-Ge la plus utilisée est le Hot Pressing. Les premières études de l'élaboration de la matrice par mécanosynthèse ([COO 89], [COO 91], [COO 93], [HAR 99], [PIX 95], [WUN 95] et [SCH 95]) emploient effectivement cette méthode de densification. Les paramètres utilisés sont répertoriés dans le Tableau II.5.

Références	Atmosphère	Pression appliquée (MPa)	Température de frittage (°C)	Temps de palier	Vitesse de montée en température (°C/min)
[COO 89] [COO 91]	Sous vide (10 <sup>-8</sup> Torr)	138 à 165	950 à 1100	30 minutes	-
[COO 93]	Sous vide (10 <sup>-6</sup> Torr)	140 à 160	1200	20 minutes	-
[HAR 99]	Sous vide	140	1130	45 minutes	10 (de 298 à 1173 K) 5 (de 1173 à 1403 K)
[PIX 95] [WUN 95] [SCH 95]	Sous vide (10 <sup>-6</sup> Torr)	190	915	1h	-

*Tableau II.5 : Paramètres de frittage des alliages Si-Ge par Hot Pressing*

La densification par Hot Pressing est, dans les exemples présentés, toujours réalisée sous vide, avec application de la pression dès la montée en température. Selon les études, elle varie de 138 à 190 MPa et les températures de frittage sont situées entre 915 et 1200 °C. Une fois la température de densification atteinte, les temps de palier s'étendent de 20 minutes à 1 heure, ce qui permet d'obtenir des échantillons ayant une densité relative comprise entre 99 et 100 %. Cependant, les cycles de densification sont relativement longs.

#### II.2.3.1.2 Frittage HIP

Le procédé Hot Isostatic Pressing consiste à soumettre le matériau simultanément à une température élevée et une pression de gaz isostatique dans une enceinte de confinement à haute pression. Le gaz sous pression le plus utilisé est l'argon. La chambre est chauffée provoquant l'augmentation de la pression à l'intérieur de l'enceinte. Cette technique est peu utilisée en thermoélectricité. J. L. Haringa et B. A. Cook [HAR 99] ont tenté de comparer cette méthode de densification au frittage HP dans le cas d'un alliage Si-Ge dopé au phosphore élaboré par mécanosynthèse. Le matériau obtenu est dense, de la même façon qu'en HP, et les temps de frittage sont comparables (45 minutes).

Il apparaît difficile aux auteurs d'identifier l'une ou l'autre des méthodes comme étant la meilleure. En effet, elles restent très différentes dans les processus de consolidation, mais donnent des matériaux équivalents en termes de propriétés. A partir des mêmes poudres, le ZT des matériaux densifiés par HP ou HIP est de 1.1 à 900°C.

Par ces méthodes de frittage, il est ainsi possible d'obtenir des matériaux parfaitement denses mais en des temps relativement longs ce qui favorise la croissance des grains.

### II.2.3.1.3 Frittage SPS

Les matériaux obtenus récemment par mécanosynthèse par X. Wang et al. [WAN 08] et G. Joshi et al. [JOS 08] sont densifiés par Spark Plasma Sintering (SPS). Ces auteurs ont choisi cette méthode de densification afin de limiter la croissance des grains lors du frittage et ainsi garder leur matériau nanométrique afin d'optimiser le ZT (chapitre I). Les paramètres de frittage utilisés lors de ces deux études sont résumés dans le Tableau II.6.

Références	Atmosphère	Pression appliquée (MPa)	Température de frittage (°C)	Temps de palier	Vitesse de montée en température (°C/min)
[WAN 08]	Sous vide	100 à 150	1000 à 1200	2 minutes	-
[JOS 08]	Sous vide	80	1130	-	220

*Tableau II.6 : Paramètres de frittage des alliages Si-Ge par SPS lors de l'étude de X. Wang [WAN 08] et G. Joshi [JOS 08]*

Comme précédemment, le frittage est effectué sous vide afin de limiter l'oxydation des échantillons lors de la montée en température. Les matériaux sont densifiés entre 1000 et 1200 °C (température de consigne du four) sous une pression de 80 à 150 MPa, appliquée lors de la montée en température. A la fin du palier de 2 minutes, la pression est relâchée et les échantillons sont récupérés lorsque le four est redescendu à température ambiante.

Par cette méthode, les cycles de frittage sont beaucoup plus rapides. Vingt minutes peuvent suffire à l'obtention d'un matériau parfaitement dense. Par cette technique, les auteurs obtiennent des structures nanométriques à très forts ZT. Il s'agit en 2008 des meilleures performances pour les alliages Si-Ge jusque-là publiées.

Dernièrement, une étude sur l'élaboration d'alliage Si-Ge densifiée par SPS a été effectuée par S. Bathula et al. [BAT 12]. Là encore, elle met en évidence la possibilité d'une densification très rapide du matériau (Tableau II.7), tout en conservant de bonnes propriétés thermoélectriques, avec un ZT de 1,5 à 900 °C.

Références	Atmosphère	Pression appliquée (MPa)	Température de frittage (°C)	Temps de palier	Vitesse de montée en température (°C/min)
[BAT 12]	Sous vide	60	1150	3 minutes	400

*Tableau II.7 : Paramètres de frittage par SPS lors de l'étude de [BAT 12]*

La pression appliquée est moins importante dans cette étude alors que les températures de frittage et les temps de palier sont semblables. Cependant, on note une vitesse de chauffe bien plus rapide, ce qui diminue considérablement le temps des cycles (environ 10 minutes). Ainsi la croissance des grains est limitée.

Le SPS est la technique de frittage qui a permis l'obtention des meilleures performances thermoélectriques grâce à la conservation d'une taille de grains nanométriques. Dans le cadre de cette thèse, une autre voie d'optimisation par SPS a été retenue : l'inclusion de nanoparticules dans une matrice micrométrique (les raisons ont été décrites dans le premier chapitre). Cette technique de densification a été retenue dans un souci éventuel d'industrialisation de gros volume. En effet, les temps rapides de densification de cette technique permettent d'assurer une cadence de production importante. Le dispositif expérimental de la densification de nos matériaux est décrit ci-dessous.

### II.2.3.2 Dispositif expérimental

Le frittage SPS a été effectué à l'aide d'une machine FCT HPD25. Un contrôleur permet de piloter le courant, la tension et la pression pour obtenir les programmes désirés (rampes de montée et descente en température et en pression).

Les cycles SPS sont réalisés sur la poudre directement. Elle est introduite dans un système matrice / pistons en graphite de telle sorte que le rapport épaisseur / diamètre de la pastille soit égal à 0,4. Le choix de ce coefficient a été déterminé d'après l'étude effectuée par R. Riedel et I.-W. Chen en 2012 [RIE 12]. Afin de limiter les frottements entre la matrice et l'échantillon ainsi que des gradients de densité, il est nécessaire que la pression perçue par le haut ( $P_{ax,0}$ ) et le bas ( $P_{ax}$ ) du composé soient similaires.

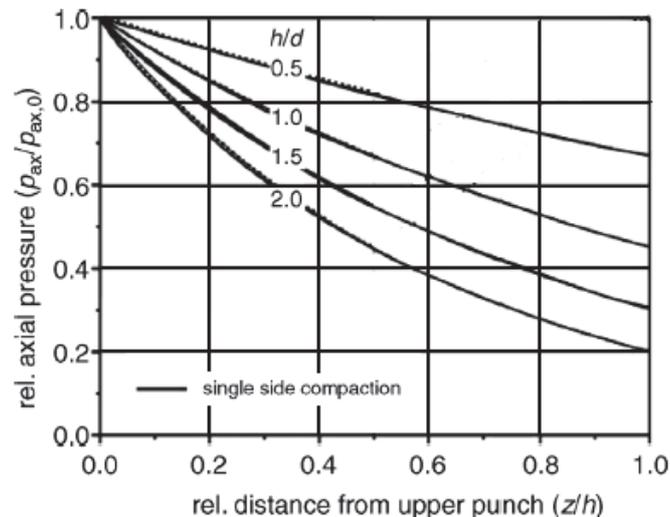
Leur relation est donnée par la formule :

$$P_{ax}(z) = P_{ax,0} \times \exp \left( -4 \times \mu \times k \times \frac{z}{d} \right)$$

*Eq. II.1*

où  $\mu$  est le coefficient de friction entre l'échantillon et la matrice de densification,  $k$  le coefficient de pression radiale,  $z$  la distance avec le haut de l'échantillon et  $d$  le diamètre du composé.

Les frottements sont inexistantes lorsque le rapport  $P_{ax}/P_{ax,0}$  est égal à 1. Ce rapport est représenté sur la Figure II.6 en fonction de la distance avec le haut de l'échantillon pour différents rapport épaisseur / diamètre.



*Figure II.6 : Pression axiale réelle en fonction de la distance avec le haut de l'échantillon pour différents rapports épaisseur / diamètre [RIE 12]*

Les frottements entre la matrice et l'échantillon sont limités pour le rapport épaisseur/diamètre égal à 0,5. Afin d'éviter les gradients de densité, nous avons choisi un rapport encore plus faible, égal à 0,4.

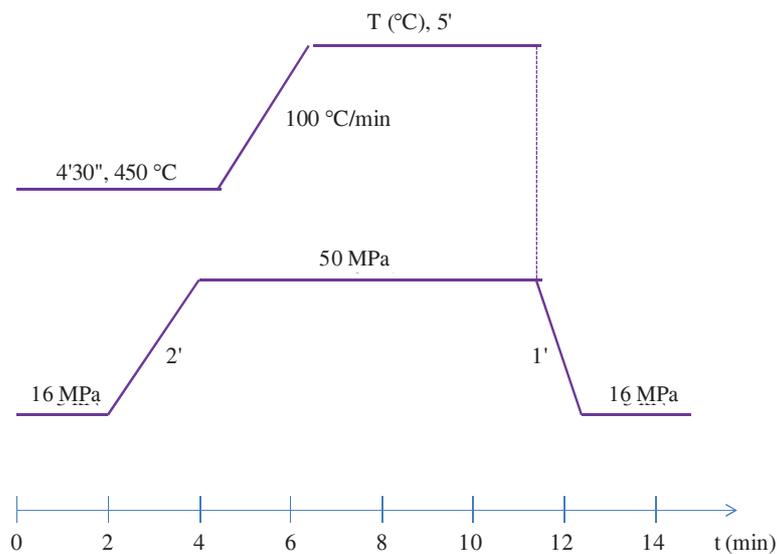
Afin d'assurer un bon contact électrique et thermique entre les différentes pièces, une feuille de graphite (Papyex®) est introduite pour recouvrir la surface intérieure de la matrice. Le Papyex permet également d'absorber les contraintes. Le premier piston est ensuite inséré dans la matrice avec une pastille de Papyex déposée dessus. La poudre est introduite dans la matrice puis recouverte d'une deuxième pastille de Papyex et du second piston. Le courant

électrique se déplace du piston supérieur vers le piston inférieur. La température est enregistrée à l'aide d'un pyromètre optique, placé au-dessus du piston supérieur. Les éléments utilisés sont représentés sur la Figure II.7.



*Figure II.7 : Eléments utilisés pour le frittage des différents matériaux*

Tous les cycles sont effectués sous un vide secondaire. La pression maximale est atteinte lors du premier palier en température à 450 °C, et maintenue jusqu'à la fin du dernier palier à haute température. Elle est relâchée lors du refroidissement. Le cycle est représenté sur la Figure II.8.



*Figure II.8 : Cycle de frittage utilisé pour la densification des différents matériaux*

Un capteur de position permet de suivre le déplacement des pistons en fonction de la température et du temps. Le déplacement est enregistré lors de l'expérimentation. Pour déterminer le domaine de températures à retenir pour le frittage SPS, un essai sous charge (appelé par la suite essai fenêtre) est réalisé et la vitesse de déplacement des pistons est suivie sur l'écran de contrôle de la machine SPS. Pour tenir compte de la dilatation du système matrice / piston, un essai « blanc » est réalisé pour chaque cycle de SPS à étudier. Ce blanc est effectué avec deux pastilles de Papyex disposées entre les deux pistons à l'intérieur de la matrice, elle-même recouverte à l'intérieur par du Papyex. Ce déplacement est ensuite retranché au déplacement de l'essai sur lit de poudre (essai fenêtre). Ainsi il est possible d'étudier la variation de l'épaisseur de l'échantillon tout au long du cycle, et donc sa densification.

Pour chaque essai, la variation de l'épaisseur à un temps  $t$ ,  $\Delta L(t)$  ( $> 0$ ), du compact est continuellement mesurée. Il est donc possible d'accéder à l'épaisseur du compact à un temps  $t$ ,  $L(t) = L_f + \Delta L_{tot} - \Delta L(t)$ , où  $L_f$  est l'épaisseur finale du compact fritté en mm et  $\Delta L_{tot}$  la variation totale de l'épaisseur enregistrée à la fin de l'essai en mm aussi. Finalement, il est facile de montrer que l'épaisseur de l'échantillon à un temps  $t$ ,  $L(t)$  et sa densité relative à un temps  $t$  en pourcentage,  $D(t)$  sont reliées par :

$$D(t) = \left( \frac{L_f}{L(t)} \right) D_f$$

**Eq. II.2**

où  $D_f$  est la densité relative finale du compact fritté en pourcentage.

Il est ensuite possible de tracer la vitesse de densification en fonction de la température (température enregistrée en fonction du temps et de l'épaisseur de l'échantillon) afin de déterminer la température optimale de frittage. La courbe typiquement obtenue est représentée sur la Figure II.9.

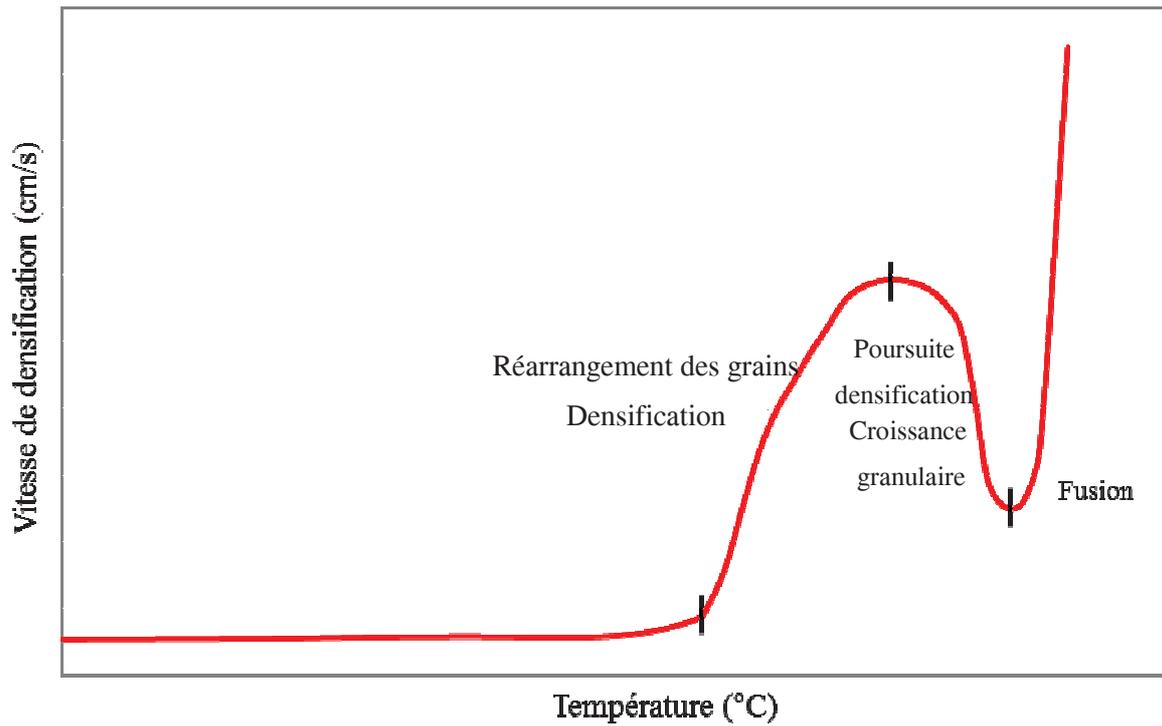


Figure II.9 : Etude de la vitesse de densification en fonction de la température

La cloche de densification apparaît clairement sur la courbe obtenue pour déterminer la température de densification. La partie ascendante correspond à la réorganisation des grains. La partie descente est la plage de température où la densification des matériaux s'effectue. Après la cloche, la fusion débute.

## II.3 Caractérisations physico-chimiques

### II.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non-destructive permettant d'analyser une large gamme de matériaux, d'identifier les phases cristallines et de déterminer les paramètres de la structure cristalline.

Dans ce travail de thèse, la diffraction des rayons X est effectuée sur deux appareils :

- BRÜKER D8 Advance  $\theta/2\theta$  pourvu d'un détecteur linéaire LynxEye utilisé lors de l'analyse des matrices  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  et des nanoinclusions décrit dans les troisièmes et cinquièmes chapitres.
- PANalytical X'pert Philips MPD  $\theta/\theta$  pourvu d'un détecteur Multicanaux X'Celerator employé lors de l'étude du diagramme binaire Mo-Ge et du diagramme ternaire Mo-Si-Ge détaillée dans le quatrième chapitre.

Ils sont équipés d'une anode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ ) et d'un filtre en nickel qui permet l'élimination des raies  $K\beta$  du cuivre.

La poudre à analyser est répartie et aplanie sur un support en verre évidé. L'échantillon massif est directement fixé sur le support. Dans la configuration utilisée, l'échantillon est placé horizontalement au centre du cercle formé par le parcours de la source de rayons X et du détecteur. Les analyses sont effectuées dans le domaine d'existence des pics de diffraction les plus significatifs, soit entre  $20$  et  $90^\circ$ . Le pas est de  $0,017^\circ$  et le temps d'acquisition de  $40 \text{ s}$ .

### II.3.2 Dosage des composants présents dans les matrices

Il est important de connaître avec précision la composition des échantillons densifiés afin d'en comprendre les propriétés thermoélectriques. C'est pourquoi les matrices, avec les différents taux de dopants, sont dosées. Il est possible de mettre en évidence le taux de silicium, de germanium, de bore et de phosphore par analyse ICP-OES. L'analyse IGA permet quant à elle de mesurer les concentrations en carbone, azote et oxygène. Les deux techniques sont décrites dans les sous parties ci-dessous, et sont réalisées au laboratoire Evans Analytical Group, à Tournefeuille.

### II.3.2.1 Analyse ICP-OES [EAG 01]

La Spectrométrie par Emission Optique à Plasma Inductif (ICP-OES) est essentiellement dédiée à l'analyse des éléments majeurs sur des alliages métalliques. Cependant, la sensibilité et la robustesse de l'appareil permettent d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppm, ainsi l'analyse des dopants est réalisable.

Les échantillons massifs sont réduits en copeaux afin d'optimiser leur homogénéité et de faciliter leur mise en solution. Ces copeaux sont ensuite attaqués par différents acides. Les échantillons liquides ainsi obtenus sont alors prêts à être analysés.

Ils sont alors introduits dans l'ICP où un gaz vecteur d'Argon les converti sous la forme d'un aérosol. Celui-ci est alors dirigé vers le plasma, où la température est proche de 10 000 °C. A cette température, tous les éléments sont excités et leur retour à leur état fondamental est accompagné de l'émission d'une série de longueurs d'ondes électromagnétiques caractéristiques. Les différentes longueurs d'ondes sont alors séparées par un spectromètre et l'intensité de chaque radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément.

### II.3.2.2 Analyse IGA [EAG 02]

L'analyse de gaz interstitiels (IGA) utilise des fours à hautes température qui permettent par fusion ou combustion rapide de l'échantillon de mesurer les teneurs en volatiles (C, N, O, S et H) issues de ces décompositions. Seules les concentrations en carbone, azote et oxygène seront dosées.

L'analyse du carbone est effectuée par un analyseur HORIBA EMIA 820 V. La combustion du matériau solide sous flux d'oxygène pur entre 1500 et 2000 °C permet de mesurer la teneur en carbone. Pour cela, l'échantillon est placé dans un creuset en céramique à l'intérieur d'un four à induction. La combustion totale de l'échantillon libère le carbone sous forme de CO et CO<sub>2</sub> à travers quatre cellules de détection IR. L'analyse en CO<sub>2</sub> et CO détermine la fraction massique de carbone présente dans le matériau.

Les mesures de l'oxygène et de l'azote se font à l'aide d'un analyseur LECO TC436 par fusion sous gaz inerte de l'échantillon à analyser. Ce dernier est placé dans un creuset en graphite puis inséré dans un four à électrode. Alors que le creuset est maintenu entre les

électrodes, un fort courant électrique permet d'élever la température à l'intérieur du creuset jusqu'à 2500 – 2900 °C. Les gaz libérés lors de la fusion sont transportés grâce au gaz vecteur inerte jusqu'aux détecteurs appropriés.

### II.3.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle consiste à détecter les électrons secondaires émis par la matière et les électrons rétrodiffusés par la surface de l'échantillon lorsque l'échantillon est soumis à un faisceau d'électrons.

Les images construites à partir des électrons secondaires donnent la topographie de la surface de l'échantillon. Celles utilisant les électrons rétrodiffusés mettent en évidence la distribution spatiale des éléments en surface de l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage est souvent couplée à une microanalyse X en dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopie) permettant de déterminer les compositions chimiques des échantillons.

L'observation de la morphologie des matériaux couplée à l'analyse chimique quantitative est effectuée sur deux microscopes électroniques à balayage.

Pour l'observation des matériaux synthétisés pour l'étude des diagrammes binaires et ternaires, le microscope utilisé est le FEI Quanta 200, de résolution 3 nm, sous vide poussé, 30 kV pour les électrons secondaires et 4 nm pour les électrons rétrodiffusés, couplé à une microsonde EDS Oxford Instrument XMax, avec un détecteur de 50 mm<sup>2</sup>. Les images et analyses sont traitées à l'aide du logiciel INCA. Avant observation, les poudres synthétisées sont placées dans de la résine qui sera ensuite polie à l'eau à l'aide de papiers en carbure de silicium (SiC) abrasifs (rugosité 800 mesh, 1200 mesh, 2400 mesh, 4000 mesh) puis de solution diamantée (6 µm, 3 µm, 1 µm et ¼ µm).

Concernant les matrices Si<sub>0,92</sub>Ge<sub>0,08</sub> et les nanoinclusions, le microscope ZEISS Leo 1530, de résolution 1 nm, sous vide poussé, 20 kV pour les électrons secondaires et 1 nm pour les électrons rétrodiffusés est utilisé. Il est couplé à une microsonde EDS Quantax, avec un détecteur Bruker XFlash 6 de 10 mm<sup>2</sup>. Le logiciel ESPRIT permet de traiter les images et analyses. Les échantillons sont directement placés sur du papier carbone, puis soufflés à l'azote afin d'éliminer les poussières.

### II.3.4 Microscopie électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) est un instrument particulièrement important pour l'étude structurale locale des matériaux à l'échelle de quelques dizaines-centaines de nanomètres en microscopie conventionnelle et de quelques dixièmes de nanomètres en microscopie en mode haute résolution. Il fournit en particulier des informations sur les défauts présents dans la microstructure (dislocations, sous-joints, structure des joints de grains, macles, fautes d'empilement, parois d'antiphase...), les déformations locales (franges d'égaies épaisseurs) et la taille de grains d'un matériau polycristallin quand il est difficile de faire ce type d'analyse par microscopie électronique en balayage. Il est possible de coupler au MET des analyses spectrométriques comme l'EDS, qui est utilisé dans nos études. Ces analyses permettent la caractérisation chimique des échantillons.

Un échantillon est observable par MET s'il présente une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, et est transparent aux électrons. L'étape de préparation des échantillons est cruciale pour la suite des observations.

#### II.3.4.1 Préparation des lames par amincissement ionique

Avant l'opération d'amincissement ionique, il est nécessaire de commencer par un amincissement mécanique de l'échantillon. Ce dernier (parallélépipède de section 2 mm x 2 mm x 1 mm d'épaisseur) est tout d'abord découpé à la scie diamantée pour ensuite être pré-polé manuellement. Le polissage double face est effectué sur des papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) ayant des grains de plus en plus fins (800 à 4000 mesh) jusqu'à obtenir une épaisseur de 35 à 40  $\mu\text{m}$  environ. L'échantillon est ensuite collé sur une grille support en cuivre qui est mise en rotation continu dans l'enceinte de l'amincisseur. Cet appareil produit un faisceau d'ions accélérés qui permet d'arracher des atomes en surface. Il se compose d'une enceinte sous vide secondaire ( $10^{-5}$  Torr) comportant deux canons à ions argon. Les deux canons seront utilisés pendant la préparation des échantillons, ce qui permet d'amincir les deux faces simultanément et de créer deux cuvettes qui se rejoignent au centre de l'échantillon. Ainsi, la régularité de l'amincissement est améliorée. Les faisceaux d'ions sont accélérés par une tension de 4 kV et une intensité de 5 mA. L'angle d'incidence est fixé à  $15^\circ$ . Les lames préparées sont amincies ioniquement pendant plusieurs heures jusqu'à perforation de l'échantillon. Un schéma de l'amincisseur ionique est présenté sur la Figure II.10.

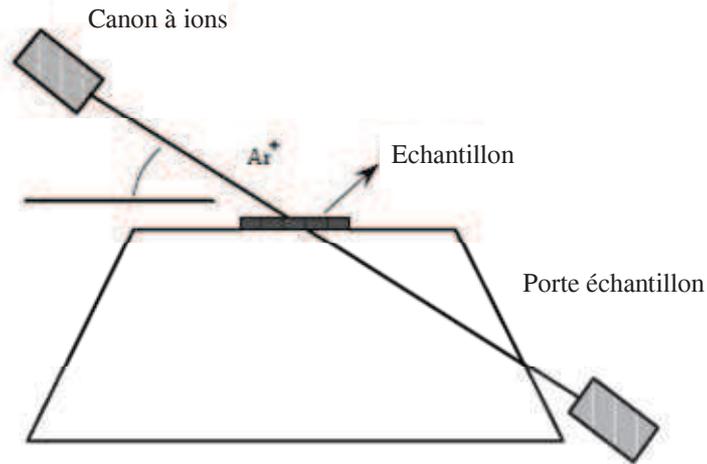


Figure II.10 : Schéma de l'amincisseur ionique

Les zones observables correspondent aux zones les plus minces, soient les bords du trou formé dans la lame.

#### II.3.4.2 Analyse des échantillons et traitement des résultats

Les caractérisations par MET des échantillons sont effectuées sur un microscope Tecnai Osiris fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV ayant une résolution point à point de 0,25 nm. Il est équipé d'un détecteur HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) qui permet d'obtenir des images dont le contraste est relatif au numéro atomique (Z). Ce microscope permet aussi de faire des analyses STEM (Scanning transmission Electron Microscope) en mode EDS.

Les images obtenues par MET sont traitées à l'aide du logiciel ImageJ. Ce dernier permet de déterminer la taille des grains des échantillons frittés. L'analyse statistique est effectuée sur 100 à 150 grains. En supposant un grain individuel de taille moyenne apparente  $g$ , il peut être décrit comme une sphère de diamètre  $G$ . Il est alors possible de déterminer la taille réelle du grain,  $G$ , grâce à un facteur correctif tridimensionnel égal à 1,2, comme dans l'équation II.2 donné par G. Bernard-Granger et C. Guizard [BER 08] :

$$G \approx 1.2g$$

*Eq. II.3*

La même approche est effectuée pour déterminer la taille des nodules de silice présents. Il est aussi possible de déterminer la fraction surfacique ( $\langle S \rangle$ ) des nodules de silice dans l'échantillon grâce à la formule suivante :

$$\langle S \rangle = \frac{\text{surface totale des nodules (somme des aires des nodules)}}{\text{surface totale de la zone analysée où sont observés les nodules}} * 100$$

*Eq. II.4*

La quantification des éléments chimiques présents dans les échantillons frittés est effectuée à partir du logiciel ESPRIT 1.9 de Bruker. Des cartographies sont réalisées par Hypermap. A chaque pixel de l'image correspond un spectre EDS. Le mode Hypermap permet la réalisation de cartographies semi-quantitative. La quantification se fait grâce à une déconvolution gaussienne des pics associés à chaque élément par rapport au bruit de fond. Les spectres déconvolués sont ensuite quantifiés par la méthode de Cliff-Lorimer. Cette méthode détermine les concentrations relatives entre les différents éléments à partir de l'intensité des pics.

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

*Eq. II.5*

où  $C_A$  est la fraction atomique de l'élément A,  $C_B$  la fraction atomique de l'élément B,  $I_A$  l'intensité du pic de l'élément A,  $I_B$  l'intensité du pic de l'élément B et  $k_{AB}$  le facteur de sensibilité de Cliff-Lorimer entre l'élément A et B que l'on appelle également k-facteur. Ils ont été déterminés de manière théorique par le logiciel ESPRIT 1.9 en entrant les conditions opératoires du microscope Osiris (tension d'accélération, angle d'azimut des détecteurs, angle d'émergence du faisceau par rapport au détecteur et angle de tilt de l'échantillon). Les analyses sont effectuées à partir de la raie  $K_\alpha$  du silicium, du germanium et du phosphore. Le bore n'est pas détectable du fait des faibles concentrations utilisées dans le cadre de nos travaux (0,7 at. %).

Après avoir été caractérisés par les différents procédés détaillés, les échantillons sont caractérisés thermoélectriquement. Cette méthode de caractérisation est détaillée dans la dernière partie de ce chapitre.

## II.4 Caractérisations thermoélectriques

Après avoir été frittés puis caractérisés, les échantillons sont découpés afin de mesurer leurs propriétés thermoélectriques. Ce sous-chapitre détaille les différentes étapes nécessaires pour acquérir l'ensemble des propriétés thermoélectriques des matériaux étudiés, à savoir la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique.

Ces trois propriétés permettent d'obtenir des valeurs fiables et reproductibles afin d'accéder au  $ZT$  du matériau. Les différentes mesures sont réalisées dans une plage de température allant de l'ambiante à  $700^{\circ}\text{C}$ .

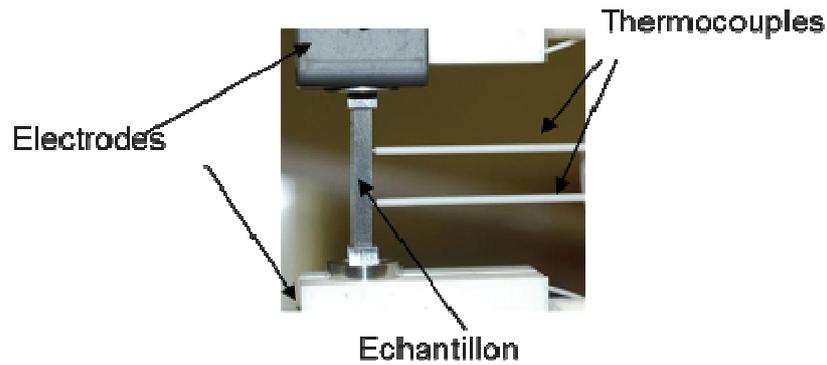
### II.4.1 Mesures électriques

En thermoélectricité, les paramètres électriques et plus particulièrement le coefficient Seebeck, sont bien souvent issus de mesures sur des équipements « fait maison ». Elles font souvent l'objet de controverse et de remises en cause. L'utilisation d'un équipement de mesure de référence tel que la ZEM-3 de ULVAC-RIKO, permet de comparer les résultats obtenus aux résultats de la littérature sans ambiguïté. Cet équipement est représenté sur la Figure II.11.



*Figure II.11 : Equipement ZEM-3*

Afin d'obtenir le suivi en température de  $25$  à  $700^{\circ}\text{C}$  des paramètres électriques, l'échantillon est positionné dans un four entre deux électrodes métalliques. Deux sondes de température (thermocouple de type C) viennent latéralement en contact direct sur l'échantillon. Cette configuration est représentée sur la Figure II.12.

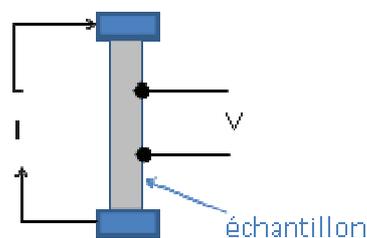


*Figure II.12 : Positionnement de l'échantillon entre deux électrodes métalliques dans l'enceinte de la ZEM-3*

Le porte-échantillon est entouré de nickel afin de fournir une température relativement uniforme et ainsi raccourcir le temps nécessaire pour que l'échantillon atteigne l'équilibre thermique. Les mesures sont effectuées sous atmosphère contrôlée. C'est l'hélium qui est choisi afin d'éviter l'oxydation de la ZEM-3 et de l'échantillon. De plus, il permet de diffuser la chaleur à travers l'échantillon. Ce dernier doit se présenter sous la forme d'un parallélépipède rectangle de dimensions allant de 6 à 20 mm de longueur, et de 2 à 4 mm de largeur et d'épaisseur.

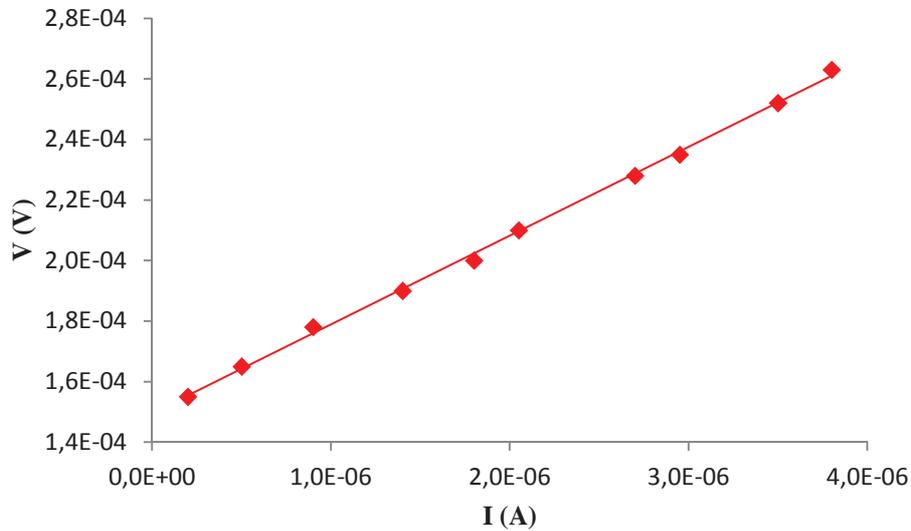
#### II.4.1.1 Conductivité électrique

Afin de s'affranchir des résistances de contact entre les pointes de mesures et l'échantillon, la conductivité électrique du matériau est déduite d'une mesure quatre pointes. Un courant  $I$  traverse de part en part l'échantillon, tandis qu'une mesure de tension,  $V$ , est réalisée uniquement sur une section de l'échantillon, via les deux sondes de températures (Figure II.13).



*Figure II.13 : Principe de mesure de la conductivité électrique*

Il est important de s'assurer du bon contact ohmique entre chaque électrode/sonde et l'échantillon, qui se traduit par l'obtention d'un tracé linéaire de la courbe I-V (Figure II.14).



*Figure II.14 : Courbe I-V obtenue lors d'un bon contact ohmique*

Après vérification de l'ohmicité du contact, la résistivité électrique,  $\rho$  en  $\Omega \cdot m$ , est enregistrée pour chaque température  $T$  du four. Elle est déduite des dimensions de l'échantillon et de la distance entre les sondes, suivant l'équation :

$$\rho = \frac{A}{l} \left( \frac{V}{I} \right)$$

**Eq. II.6**

où  $A$  est l'aire de la section de l'échantillon en  $m^2$ ,  $l$  la distance entre les sondes en  $m$ ,  $V$  la tension mesurée entre les sondes pour un courant  $I$  qui traverse l'échantillon. Le rapport  $\frac{V}{I}$ , en  $\Omega$ , est la pente de la courbe I-V obtenue. Une mesure de  $V(I)$  est effectuée à température ambiante, alors que  $V$  est mesuré pour un  $I$  donné pour chaque température.

L'aire de la section de l'échantillon est donc un paramètre important. Afin de minimiser l'erreur de mesure de la conductivité électrique, la distance entre les deux sondes de température est évaluée précisément à l'aide d'une caméra « Dino-Lite » (Figure II.15). La largeur et l'épaisseur de l'échantillon sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse.



*Figure II.15 : Utilisation de la caméra pour évaluer précisément l'espacement entre les sondes*

Lors de la mesure de la résistivité, un courant continu est appliqué. Les températures des deux sondes sont maintenues constantes afin de réduire la tension Seebeck. La conductivité électrique est alors calculée comme l'inverse de  $\rho$ .

Les contrôleurs de tension et de courant ainsi que l'analyse et l'acquisition des données sont entièrement automatisées.

#### II.4.1.2 Coefficient Seebeck

Afin de mesurer le coefficient Seebeck des échantillons, ils sont soumis à une différence de température qui engendre une différence de potentiel entre leurs extrémités. Pour une différence de température faible (inférieure à 30 °C), on peut considérer qu'il existe une relation de proportionnalité. Le coefficient Seebeck,  $S$ , correspond alors au facteur de proportionnalité entre ces deux grandeurs. Il est donné par la relation :

$$S = \left| \frac{\Delta V}{(T_1 - T_2)} \right|$$

*Eq. II.7*

où  $\Delta V$  est la différence de potentiel entre les deux sondes de température,  $T_1$  et  $T_2$  les températures relevées par les deux sondes.

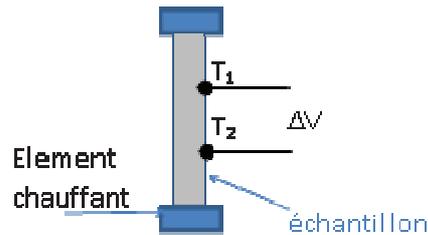


Figure II.16 : Principe de mesure de coefficient Seebeck

La mesure de coefficient Seebeck se fait au niveau des sondes de température. La différence de température entre les deux extrémités de l'échantillon est imposée sur l'échantillon grâce à un élément chauffant placé sur l'électrode inférieure. Pour chaque température du four, les différences imposées sont de 10, 20 et 50 °C. Les écarts de température servant à la mesure sont donc largement plus faibles que ceux imposés (environ 3, 6 et 13 °C dans le cas de nos mesures). Ils permettent de garantir une bonne précision de mesure du coefficient Seebeck. Une moyenne des résultats obtenus est ensuite effectuée directement par le logiciel.

#### II.4.1.3 Mesure de la concentration en porteurs de charge et de leur mobilité par effet Hall

##### II.4.1.3.1 Principe de la mesure d'effet Hall

La technique de cette mesure se base sur l'effet Hall, découvert par E. Hall en 1879 [HAL 79]. Un bref rappel du principe est donné ici. Un échantillon homogène, d'épaisseur  $e$ , soumis simultanément à un champ électrique  $\vec{E}$  et à un champ magnétique  $\vec{B}$  perpendiculaire à  $\vec{E}$ , voit apparaître une différence de potentiel, dans la direction  $\vec{E} \wedge \vec{B}$ . Dans le cas d'un matériau à un seul type de porteurs de charges (ou du moins très majoritairement présents par rapport au type opposé), cette différence de potentiel, dite tension de Hall, est définie par :

$$V_H = \frac{I \times B}{n \times q \times e}$$

**Eq. II.8**

où  $I$  est l'intensité du courant appliqué (A),  $n$  la concentration de porteurs de charge et  $q$  la charge des porteurs.

A partir de la mesure de  $V_H$ , il est donc possible d'évaluer la concentration de porteurs de charges. Dans le cas d'un semi-conducteur, il est par ailleurs possible de déterminer le type de porteurs majoritaire à partir du signe du coefficient de Hall,  $R_H$  :

$$R_H = \frac{e}{IB} V_H = \frac{1}{nq}$$

*Eq. II.9*

Si  $R_H > 0$ , le semi-conducteur est de type p (majorité de trous) tandis que si  $R_H < 0$ , il est de type n (majorité d'électrons). En connaissant la résistivité électrique des matériaux, il est possible de remonter également à la mobilité des porteurs ( $\mu$ ) via la relation suivante :

$$\rho = \mu n |q|$$

*Eq. II.10*

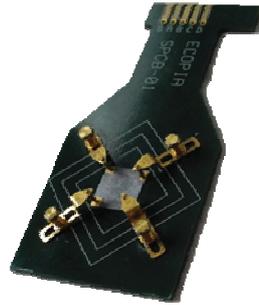
#### II.4.1.3.2 Dispositif expérimental

Les mesures de concentrations des porteurs de charges et de leur mobilité sont effectuées sur un appareil HMS-3000 à température ambiante. L'équipement est illustré sur la Figure II.17.



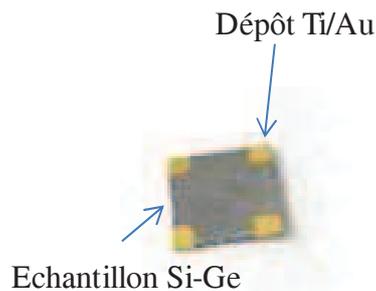
*Figure II.17 : Système HMS-3000*

Il est important d'avoir des contacts électriques parfaitement ohmiques entre les pointes métalliques et l'échantillon à analyser (Figure II.18).



*Figure II.18 : Echantillon positionné entre les pointes métalliques pour effectuer les mesures*

Pour cela, l'échantillon est préalablement désoxydé en réalisant une attaque chimique HF et un dépôt métallique Ti (30 nm) /Au (300 nm) réalisé par PVD (Physical Vapor Deposition) est effectué au niveau des reprises de contact aux coins du carré de l'échantillon (Figure II.19).



*Figure II.19 : Dépôt de Ti/Au aux coins du carré de l'échantillon Si-Ge*

Avant chaque mesure la qualité de chaque contact est vérifiée par des tracés  $I=f(V)$ . Les dimensions des échantillons analysés sont de  $10*10*0,250 \text{ mm}^3$  et le champ magnétique appliqué est de 0,56 T.

Dix mesures sont systématiquement enregistrées, et une moyenne sur ces mesures est effectuée. L'écart type est aussi déterminé.

#### II.4.2 Détermination de la conductivité thermique

La mesure de conductivité thermique est la mesure la plus difficile parmi toutes les mesures des propriétés thermoélectriques. En effet, l'isolation thermique est toujours difficile en comparaison de l'isolation électrique, ce qui signifie qu'il y a toujours des problèmes liés aux

perdes de chaleur. De ce fait, la plus grande difficulté de cette mesure est de rendre la perte de chaleur la plus faible possible.

La conductivité thermique  $\kappa$  en W/m.K est décrite par l'équation II.10 :

$$\kappa = \alpha . C . d$$

*Eq. II.11*

où  $\alpha$  est la diffusivité thermique en m<sup>2</sup>/s, C la capacité thermique en J/g.K et d la densité de l'échantillon en g/m<sup>3</sup>. Le principe de la mesure, et des techniques utilisées, est détaillé dans les parties ci-dessous.

Le système laser-flash de Netzsch (LFA 457) est utilisé pour mesurer la diffusivité thermique, la DSC (Differential Scanning Calorimetry) de Netzsch (STA 449F1) pour la capacité thermique et la méthode d'Archimède pour la densité. Pour obtenir une conductivité thermique fiable, chaque paramètre doit être mesuré avec précaution.

#### II.4.2.1 Diffusivité thermique

La méthode laser-flash a été développée par W. J. Parker et al. [PAR 61] et revue plusieurs fois par de nombreux chercheurs tels que F. Righini et A. Cezairliyan [RIG 73] et R. Taylor et K. D. Maglic [TAY 84], pour déterminer la diffusivité thermique de nombreux échantillons massifs. Dans le cas de cette méthode, différentes conditions aux limites doivent être prises en compte en raison des pertes de chaleur en surface ainsi que de la résistance thermique de contact entre la surface de l'échantillon et des sources de chaleur associées. Cette technique utilise un tube flash pour éliminer les problèmes de résistance thermique de contact, tandis que la perte de chaleur est minimisée par la mesure en un temps suffisamment court pour que l'effet de refroidissement puisse être négligé. La Figure II.20 représente un schéma de cette méthode et l'équipement est illustré sur la Figure II.21.

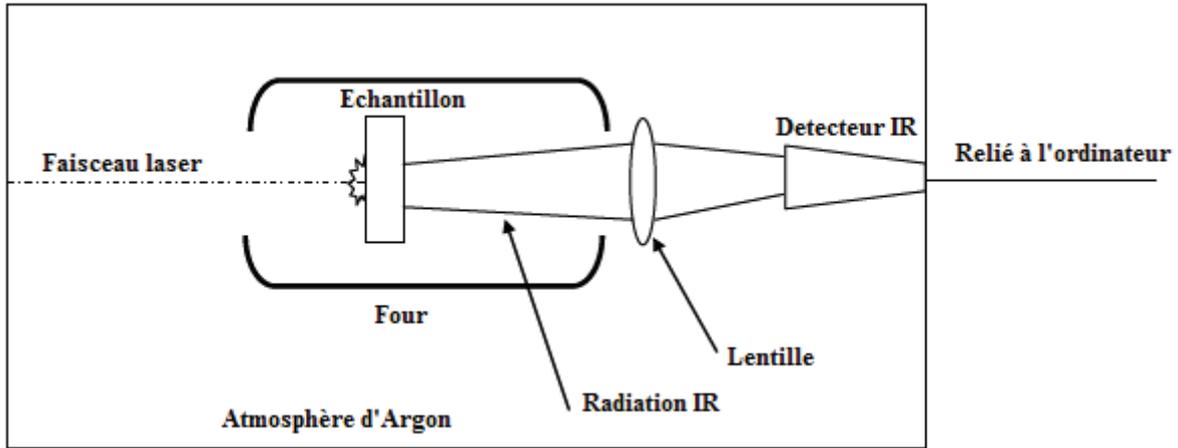


Figure II.20 : Schéma de la méthode Laser-Flash [PAR 61]



Figure II.21 : Système Laser-Flash (LFA457)

Dans ce procédé, l'épaisseur de l'échantillon est beaucoup plus petite que ses côtés, et le faisceau laser irradie une face de l'échantillon avec des pulses ne dépassant pas la milliseconde. La température sur la face opposée est mesurée par un détecteur IR, comme schématisé sur la Figure II.20. En l'absence complète de perte de chaleur, la température augmenterait de façon monotone vers une valeur limite. Cependant, dans la situation réelle d'expérimentation, la température mesurée culminera à une température  $T_{\max}$ , avant de revenir à la température du four. Le temps  $t$  nécessaire pour que la face arrière atteigne la moitié de la

température de pic (par rapport à la température du four), permet de déterminer la diffusivité thermique suivant :

$$\alpha = \frac{1,37 \times e^2}{t_{0,5} \times \pi^2}$$

*Eq. II.12*

où  $\alpha$  est la diffusivité thermique de l'échantillon en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $e$  l'épaisseur de l'échantillon en cm et  $t_{0,5}$  le temps en s pour atteindre la moitié de  $T_{\text{max}}$ .

Lors de nos mesures, les échantillons utilisés sont de forme parallélépipède carré, de dimensions  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  et d'épaisseur allant de 1 à 2 mm. Un revêtement en graphite des échantillons permet d'éviter toutes réflexions du laser lors de la mesure. L'échantillon est positionné entre le faisceau laser et le détecteur IR (en antimoine d'indium) dans un four sous Argon (Figure II.20). Un thermocouple en contact avec l'échantillon mesure sa température et celle de son environnement. L'équipement est entièrement automatisé pour enregistrer, analyser et présenter les données de diffusivité thermique.

#### II.4.2.2 Capacité thermique

Les mesures de capacités thermiques sont effectuées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) afin d'obtenir des résultats précis. L'équipement est illustré sur la Figure II.22. Dans ce procédé, la capacité thermique est calculée selon la norme DIN 51007 à partir de trois mesures ; ligne de base, échantillon de référence et échantillon en utilisant la relation :

$$C_p = \frac{m_{\text{référence}} \times \text{différence de signal (échantillon - ligne de base)}}{m_{\text{échantillon}} \times \text{différence de signal (référence - ligne de base)}} \times C_{p,\text{référence}}$$

*Eq. II.13*



*Figure II.22 : DSC (STA 449F1)*

Dans le cas de nos mesures, les échantillons doivent être massifs, sous forme cylindrique pour être introduits dans les creusets, de dimensions 5,2 mm de diamètre et proche de 1 mm d'épaisseur (pour se rapprocher de la masse de la référence et être ainsi dans des conditions semblables). La surface du massif doit être parfaitement plane pour assurer un bon contact, et donc un bon échange thermique, entre l'échantillon et le creuset. Afin d'obtenir des données précises, les trois mesures citées ci-dessus doivent être effectuées dans les mêmes conditions, donc le même jour, avec les mêmes creusets et le même programme de mesure. Elles s'effectuent toujours avec deux creusets en platine avec un revêtement en alumine pour éviter toute réaction avec le creuset. Un creuset accueille l'échantillon de référence, qui est l'alumine dans notre cas, puis l'échantillon à mesurer, et le deuxième creuset qui sert de référence reste vide. Les mesures sont effectuées sous flux d'Argon, avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min et sont enregistrées en fonction du temps et de la température. La Figure II.23 présente les données DSC mesurées pour la ligne de base, l'alumine et l'échantillon.

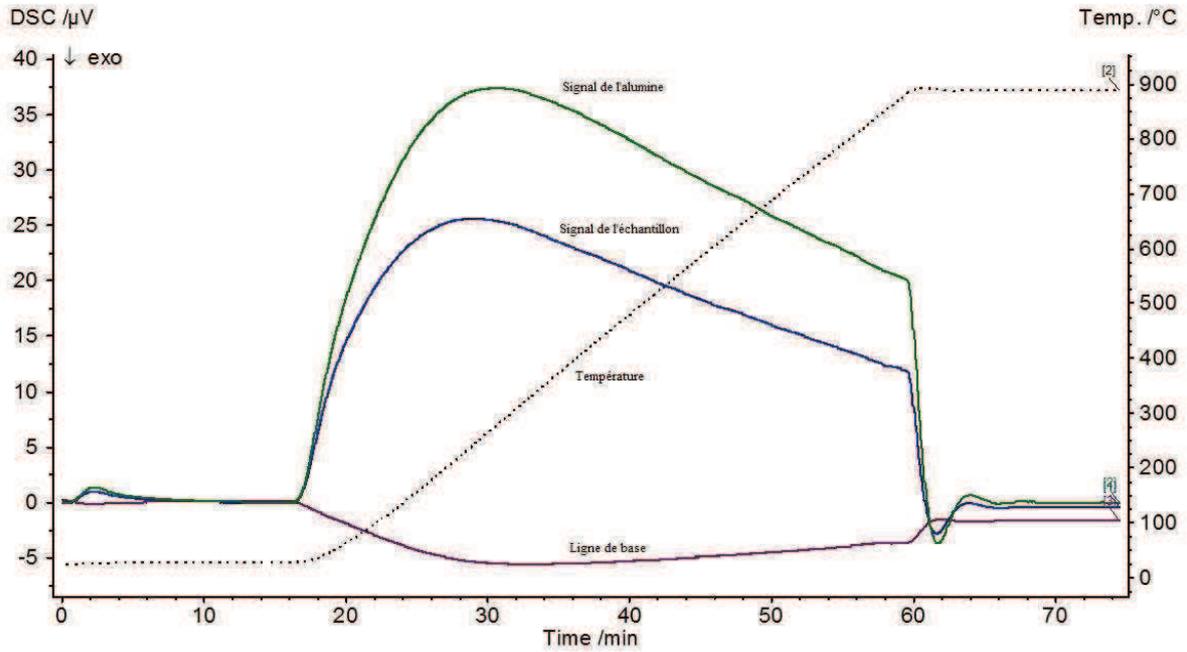


Figure II.23 : Données DSC mesurées pour un échantillon de  $Si_{0.92}Ge_{0.08}$

A partir de ces résultats, la valeur de  $C_p$  de l'échantillon est calculée en fonction de la température, comme le montre la Figure II.24.

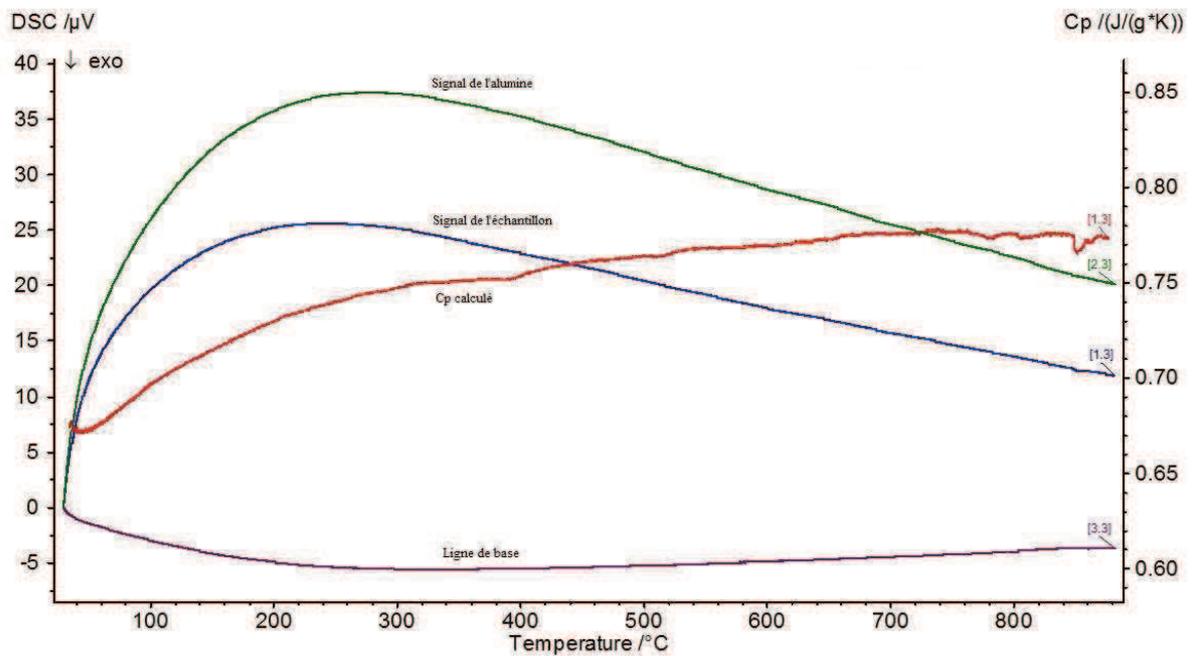


Figure II.24 :  $C_p$  calculé pour un échantillon de  $Si_{0.92}Ge_{0.08}$

Les valeurs de  $C_p$  calculées en fonction de la température sont ensuite extraites afin de l'incorporer au calcul de la conductivité thermique.

#### II.4.2.3 Densité par méthode de la poussée d'Archimède

La densité des échantillons frittés peut être mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède, appelée également MVA-PO (masse volumique apparente - porosité ouverte). C'est la méthode la plus précise pour des échantillons denses. Cette mesure repose sur le principe de la poussée d'Archimède : « Tout corps plongé dans un fluide reçoit de la part de ce fluide une poussée verticale ascendante égale au poids du volume de fluide déplacé ».

La mesure de densité des échantillons frittés est effectuée après leur polissage afin d'éliminer le papyx inhérent aux essais de frittage. Après un passage à l'étuve afin de les sécher, la masse sèche,  $m_s$ , est mesurée. Les échantillons sont ensuite placés dans une cloche à vide pendant 30 minutes. De l'eau distillée vient par la suite recouvrir les échantillons (toujours sous vide) pendant le même laps de temps. Le vide est par la suite coupé, et les échantillons restent dans l'eau à pression atmosphérique pendant 30 minutes à nouveau. La masse immergée,  $m_i$ , est ensuite déterminée par pesée de l'échantillon en immersion dans l'eau distillée. Finalement, après absorption de l'eau en surface de l'échantillon à l'aide d'un chiffon, la pastille est pesée afin d'obtenir la masse humide,  $m_h$ .

La MVA (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) du matériau est calculée à l'aide de l'équation II.15 :

$$MVA = \frac{m_{total}}{V_{total}} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \times \rho_{eau}$$

**Eq. II.14**

où :

- $m_s$ , masse à sec (g)
- $m_i$ , masse immergée dans l'eau distillée (g)
- $m_h$ , masse humide (g)
- $\rho_{eau}$ , la masse volumique de l'eau ( $1 \text{ g.cm}^{-3}$ )

Pour obtenir la densité relative du matériau étudié, la MVA doit être divisée par la masse volumique théorique (MVT) calculée pour un échantillon totalement dense.

Cette méthode donne également accès à la porosité ouverte et fermée du matériau :

$$P_{ouverte} = \frac{V_{PO}}{V_{total}} = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_i}$$

*Eq. II.15*

$$P_{fermée} = 1 - \frac{MVA}{MVT} - PO$$

*Eq. II.16*

### II.4.3 Calcul du facteur de mérite réduit et incertitudes

Une fois les mesures électriques effectuées, et la conductivité thermique déterminée, il est aisé de déterminer le facteur de mérite réduit des échantillons par la formule présentée au chapitre précédent (Eq. I.7) :

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

Cependant, un aspect très important est l'évaluation des incertitudes de mesures. Concernant la mesure des propriétés électriques et de la température, la ZEM-3 permet de réduire ces incertitudes à :

- 5 % pour la conductivité électrique
- 3 % pour le coefficient Seebeck
- 1 % pour la température

Pour ce qui est de la détermination de la conductivité thermique, les incertitudes des différentes contributions sont de :

- 5 % pour la diffusivité
- 3 % pour la chaleur spécifique
- 3 % pour la densité

L'incertitude de la conductivité thermique est alors de 6,6 %.

L'incertitude sur le facteur de mérite réduit est donnée par la relation [SNY 08]:

$$\frac{\Delta ZT}{ZT} = 2 \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta \sigma}{\sigma} + \frac{\Delta \kappa}{\kappa} + \frac{\Delta T}{T}$$

*Eq. II.17*

Ainsi, l'incertitude sur le calcul du facteur de mérite réduit est proche de 18 %. Le ZT, découlant de nombreuses mesures, présente une forte incertitude. Il est donc très rare en thermoélectricité de voir apparaître des barres d'incertitude sur les valeurs publiées. Même si l'incertitude de nos mesures est élevée, elle reste comparable à celles que l'on peut trouver dans la littérature lorsque les auteurs la mentionne, comme B. Yu et al. par exemple [YU 12'].

Récemment, un Round-Robins a été effectué entre 14 participants mondiaux (Corée, Allemagne, Canada, Chine, Japon, USA et UK). Les incertitudes mesurées sur les ZT varient de 12 à 21 %. Les différences sur les incertitudes sont liées à l'incertitude de la mesure de la chaleur spécifique, suivant l'équipement utilisé. L'incertitude de nos mesures est également comparable à celles mesurées lors de ce Round-Robins.



# Chapitre III

Optimisation de la  
matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$

### **III. OPTIMISATION DE LA MATRICE $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$**

<b>III.1</b>	<b>Influence des dopants.....</b>	<b>109</b>
III.1.1	Variation de la quantité de dopants insérés pendant la mécanosynthèse .....	109
III.1.2	Analyse microstructurale et caractérisations des propriétés thermoélectriques des matrices type n .....	116
III.1.3	Analyses microstructurales et caractérisations des propriétés thermoélectriques des matrices type p .....	125
III.1.4	Comparaison matrice synthétisée – matrices référencées dans la littérature ...	132
<b>III.2</b>	<b>Influence de la présence de nodules de silice dans la matrice .....</b>	<b>133</b>
III.2.1	Elaboration des matériaux .....	133
III.2.2	Analyses microstructurales et caractérisations thermoélectriques des matrices de type n élaborées à partir de gros précurseurs .....	137
III.2.3	Analyses microstructurales et caractérisations thermoélectriques des matrices type p élaborées à partir de gros précurseurs .....	144
<b>III.3</b>	<b>Influence de la température de densification.....</b>	<b>150</b>
<b>III.4</b>	<b>Stabilité des matrices n et p.....</b>	<b>154</b>
III.4.1	Cyclage.....	155
III.4.2	Vieillissement de la matrice .....	159
<b>III.5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>162</b>

Pour optimiser le facteur de mérite d'un matériau, il est primordial d'optimiser la concentration des porteurs de charge. Celle-ci peut être modifiée en variant le pourcentage de dopants introduits au sein du matériau.

La première partie présentera l'influence des dopants dans la matrice de type n et de type p.

La seconde partie montrera l'influence de la nature des précurseurs utilisés lors de l'élaboration des matrices par mécanosynthèse sur les propriétés thermoélectriques. Pour une même quantité de dopants insérés initialement, la microstructure du matériau influe sur les propriétés électriques.

Afin de faire varier la microstructure des matériaux, ils sont densifiés à différentes températures. Cette étude sera détaillée dans la troisième partie.

La dernière partie sera consacrée à l'étude de la stabilité de la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  de type n et de type p.

## III.1 Influence des dopants

### III.1.1 Variation de la quantité de dopants insérés pendant la mécanosynthèse

#### III.1.1.1 Analyse physico-chimique de la poudre issue de la mécanosynthèse

Les dopants, le phosphore et le bore concernant le type n et le type p respectivement, sont introduits dans la matrice lors de l'élaboration par broyage de la phase  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ . Les caractéristiques des poudres utilisées sont résumées dans le Tableau II.2, page 72.

Afin d'étudier l'influence de la concentration en dopants, la quantité de phosphore et de bore varie de 0,2 % à 2 % en substitution du silicium. Une fois la matrice synthétisée, des analyses par diffraction des rayons X (Figure III.1 et Figure III.2) sont effectuées afin de vérifier que la phase est obtenue.

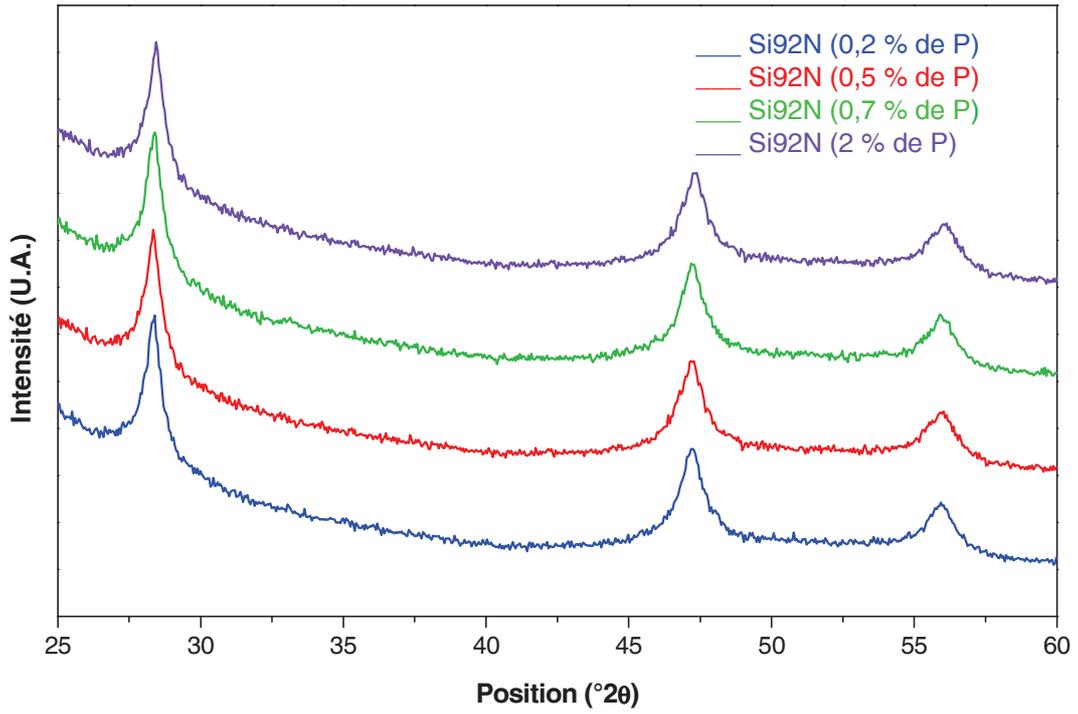


Figure III.1 : Diffractogrammes de la matrice de type n avec différents pourcentages de dopants

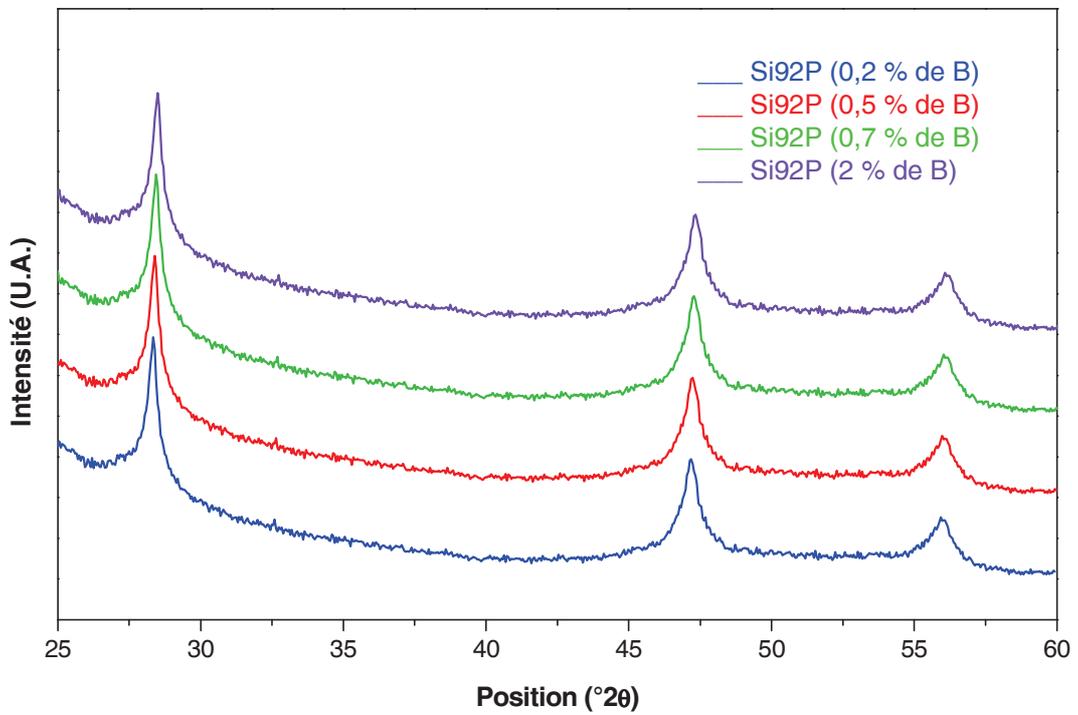
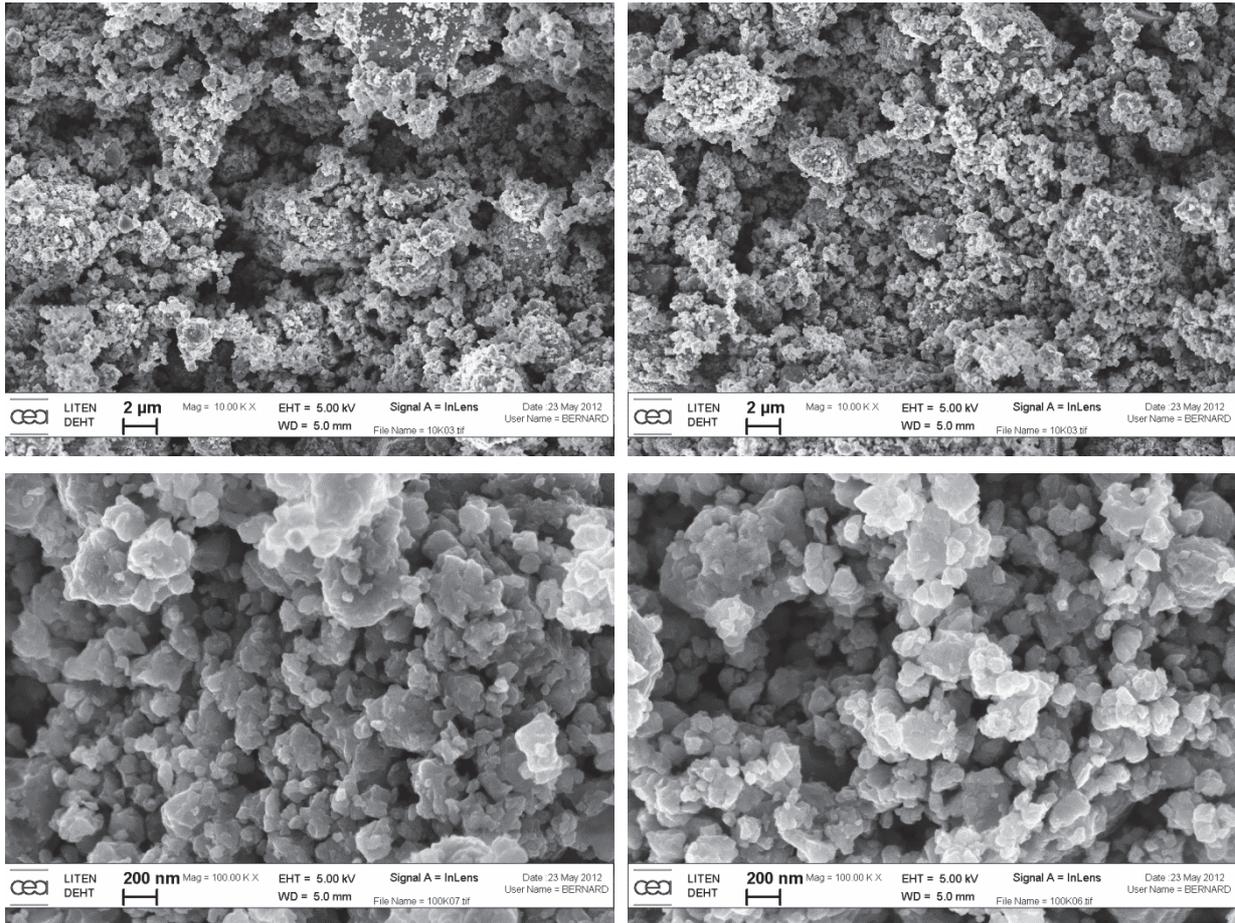


Figure III.2: Diffractogrammes de la matrice de type p avec différents pourcentages de dopants

Les diffractogrammes de la matrice de type n (Figure III.1) et de type p (Figure III.2) montrent qu'après 12h de mécanosynthèse, la phase  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  est formée. Un affinement Rietveld de ces diffractogrammes permet de déterminer la taille des cristallites des matrices avec différents pourcentages de dopants. Pour chaque échantillon, elle est de l'ordre de 20 nm. Une analyse microscopique est effectuée afin d'observer la microstructure des échantillons (Figure III.3).



*Figure III.3 : Images MEB de la matrice de type n (à gauche) et de type p (à droite) à des grossissements  $\times 10000$  et  $\times 100000$  pour la concentration 0,7 % de dopant*

Les images obtenues par microscopie à balayage des différents échantillons étant semblables, seules celles de la matrice avec 0,7 % de dopants sont présentées. Ces micrographies montrent que les grains sont submicroniques. La répartition des éléments dans la matrice est observée par EDS (Figure III.4). Le silicium et le germanium sont systématiquement étudiés. Quant aux dopants, seul le phosphore peut être analysé par cette méthode, le bore étant trop léger pour être détecté.

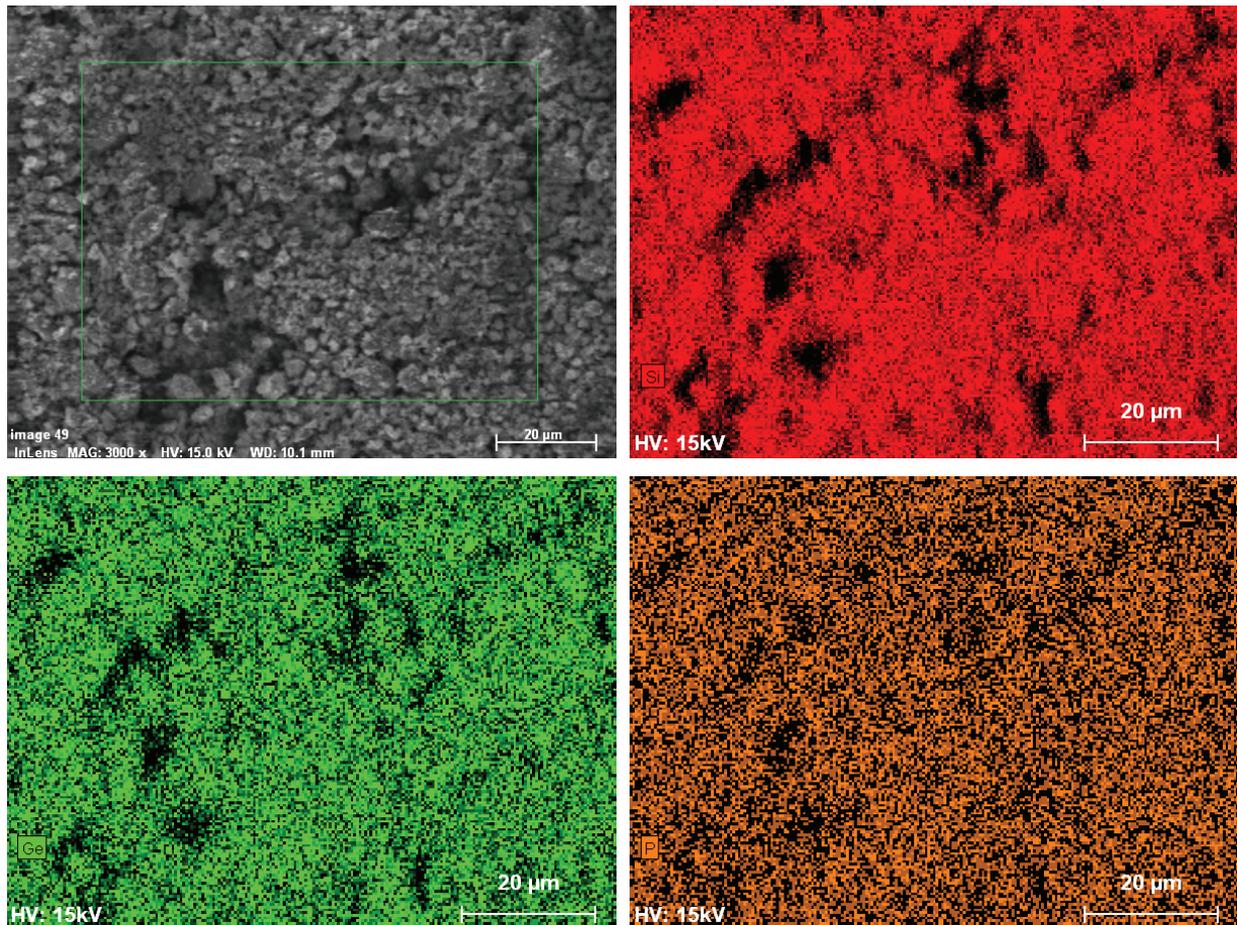


Figure III.4 : Analyse de la répartition des différents éléments présents (Si, Ge et P) dans le matériau  $\text{Si}_{0,913}\text{Ge}_{0,08}\text{P}_{0,007}$

La partie encadrée en vert sur la première image est analysée. Les trois éléments présents dans les matériaux sont répartis de façon homogène. Les compositions des matériaux sont étudiées systématiquement. Les résultats des matériaux dopés phosphore sont regroupés dans le Tableau III.1 et ceux dopés bore dans le Tableau III.2.

Compositions recherchées	Si (% atomique)	Ge (% atomique)	P (% atomique)
$\text{Si}_{0,918}\text{Ge}_{0,08}\text{P}_{0,002}$	$91,47 \pm 0,5$	$8,37 \pm 0,5$	$0,16 \pm 0,5$
$\text{Si}_{0,915}\text{Ge}_{0,08}\text{P}_{0,005}$	$91,37 \pm 0,5$	$8,23 \pm 0,5$	$0,40 \pm 0,5$
$\text{Si}_{0,913}\text{Ge}_{0,08}\text{P}_{0,007}$	$91,24 \pm 0,5$	$8,19 \pm 0,5$	$0,57 \pm 0,5$
$\text{Si}_{0,90}\text{Ge}_{0,08}\text{P}_{0,02}$	$90,22 \pm 0,5$	$8,15 \pm 0,5$	$1,63 \pm 0,5$

Tableau III.1: Résultats de l'analyse chimique de la matrice de type n suivant les différentes concentrations en phosphore

Compositions recherchées	Si (% atomique)	Ge (% atomique)
$\text{Si}_{0,918}\text{Ge}_{0,08}\text{B}_{0,002}$	$91,29 \pm 0,5$	$8,71 \pm 0,5$
$\text{Si}_{0,915}\text{Ge}_{0,08}\text{B}_{0,005}$	$91,31 \pm 0,5$	$8,69 \pm 0,5$
$\text{Si}_{0,913}\text{Ge}_{0,08}\text{B}_{0,007}$	$91,29 \pm 0,5$	$8,71 \pm 0,5$
$\text{Si}_{0,90}\text{Ge}_{0,08}\text{B}_{0,02}$	$91,09 \pm 0,5$	$8,91 \pm 0,5$

**Tableau III.2: Résultats de l'analyse chimique de la matrice de type p suivant les différentes concentrations en bore**

Le programme utilisé pour déterminer les concentrations des différents éléments ramène le total à 100, sans tenir compte ici du bore, qui ne peut être détecté. Ainsi, plus la quantité en bore est importante, plus l'erreur sur le silicium et le germanium est importante.

Les proportions des éléments dans les matériaux étant proches de celles attendues, les stœchiométries recherchées sont obtenues. Afin de confirmer le pourcentage des éléments dans les matériaux, et donc de valider cette méthode de quantification, des analyses ICP-OES ont permis de doser précisément le silicium, le germanium et les dopants (Tableau III.3). Elles sont effectuées sur les matrices de type n et de type p avec 0,7 % de dopants.

Compositions recherchées	Si (% atomique)	Ge (% atomique)	P (% atomique)	B (% atomique)
$\text{Si}_{0,913}\text{Ge}_{0,08}\text{P}_{0,007}$	$91,09 \pm 0,4$	$8,10 \pm 0,4$	$0,81 \pm 0,04$	-
$\text{Si}_{0,913}\text{Ge}_{0,08}\text{B}_{0,007}$	$90,66 \pm 0,4$	$8,60 \pm 0,4$	-	$0,74 \pm 0,04$

**Tableau III.3 : Résultats de l'analyse ICP-OES des matériaux  $\text{Si}_{91,3}\text{Ge}_{08}\text{P}_{0,7}$  et  $\text{Si}_{91,3}\text{Ge}_{08}\text{B}_{0,7}$**

Les résultats des dosages sont proches de ceux quantifiés par EDX. Aux erreurs de mesure près, les compositions visées sont obtenues.

## III.1.1.2 Frittage des échantillons

Après vérification de l'obtention de la phase par les différentes analyses précédentes, un essai fenêtré (décrit au chapitre II page 83) est effectué pour chaque échantillon afin de déterminer leur température de densification. La vitesse de montée en température est de  $100\text{ °C} / \text{min}$ , et une pression de  $16\text{ kN}$  est appliquée dès le palier de stabilisation de la température à  $450\text{ °C}$ . Les courbes obtenues sont représentées sur les Figure III.5 et Figure III.6 pour les matrices de type n et de type p respectivement.

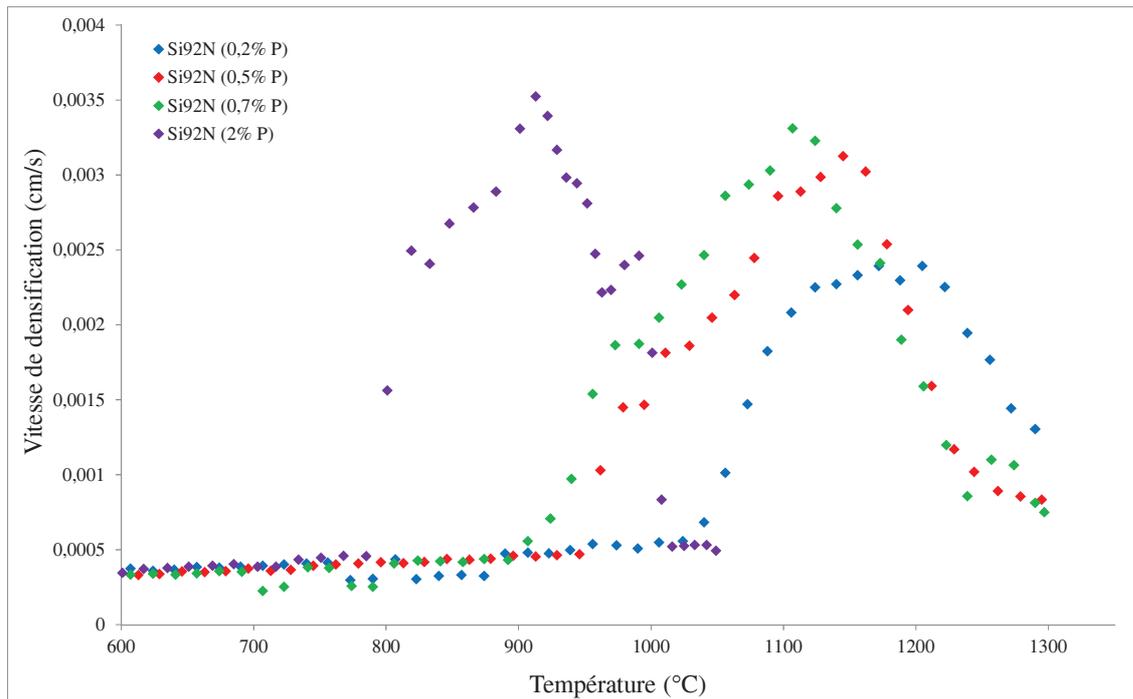


Figure III.5 : Essais fenêtrés de la matrice de type n avec différentes concentrations en dopants

Il est intéressant de noter que la température du maximum de la cloche de densification décroît régulièrement quand la concentration en phosphore augmente. Le phosphore active donc le frittage [WAN 09]. La plage de densification s'étend sur  $150\text{ °C}$  à  $200\text{ °C}$  pour les différents taux de phosphore.

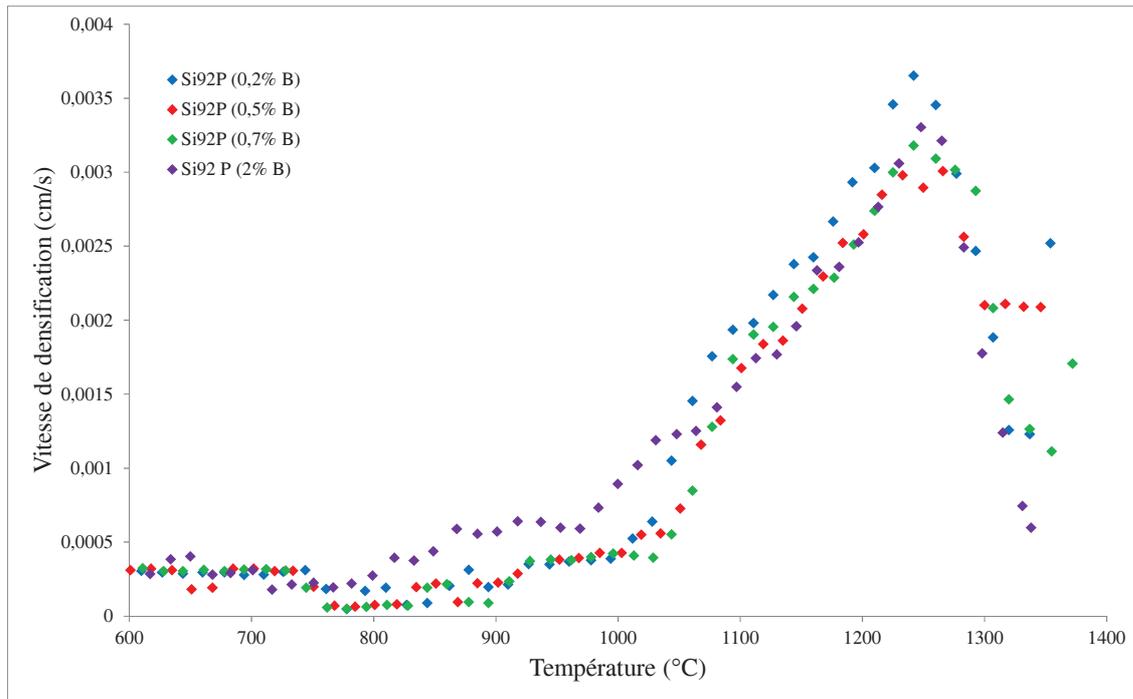


Figure III.6 : Essais fenêtres de la matrice de type p avec différentes concentrations en dopants

Contrairement à la matrice de type n, la courbe de densification est indépendante de la concentration en bore, et la plage de densification est plus restreinte. Elle s'étend sur environ 100 °C.

Pour les matériaux de type p, la fin de la zone de densification est corrélée avec le début de la fusion (la courbe ne revient pas sur le zéro). Ce phénomène n'est pas observé sur les matériaux de type n car la zone de frittage est décalée vers des plus basses températures.

Afin d'obtenir la même microstructure pour les différents échantillons, ils sont tous frittés en bas de la cloche de densification. Les températures de frittage déterminées à l'aide des essais fenêtres sont répertoriées dans le Tableau III.4.

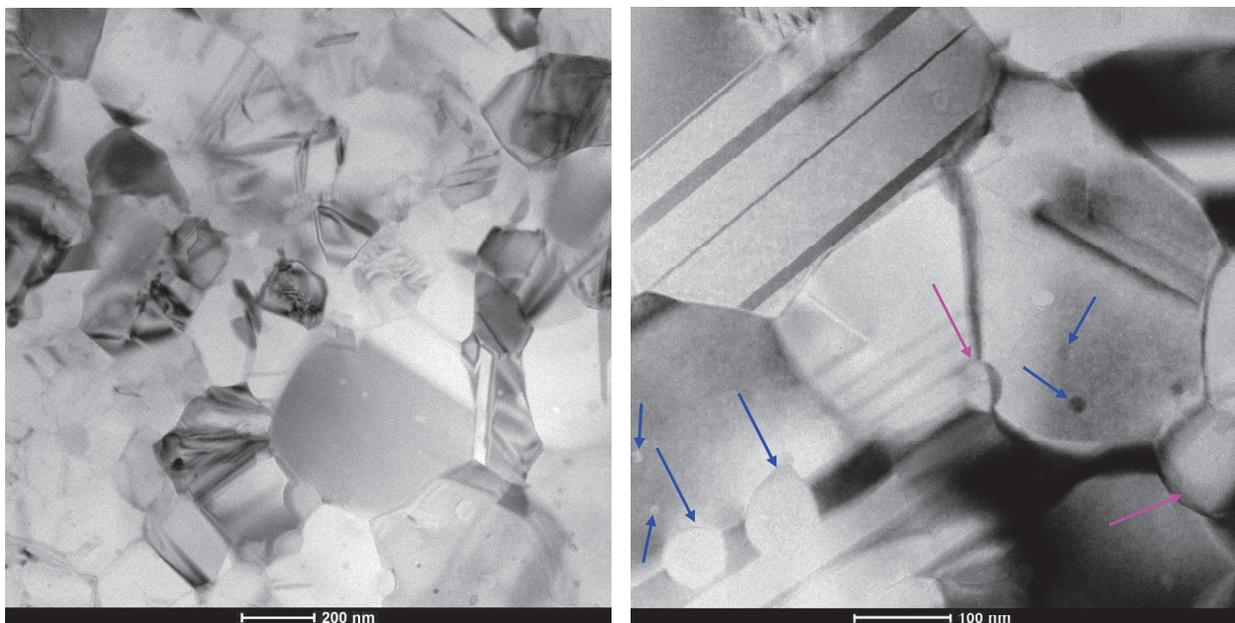
	Si92 (0,2 %)	Si92 (0,5 %)	Si92 (0,7 %)	Si92 (2 %)
Type n	1250 °C	1250 °C	1250 °C	1025 °C
Type p	1320 °C	1320 °C	1320 °C	1330 °C

Tableau III.4 : Températures de densification des matrices de type n et de type p avec différentes concentrations en dopant

### III.1.1 Analyse microstructurale et caractérisations des propriétés thermoélectriques des matrices de type n

#### III.1.1.1 Analyse microstructurale

La microstructure de l'échantillon densifié de type n contenant 0,7 % de phosphore est observée par microscopie en transmission. La vue générale est présentée sur la Figure III.7.



*Figure III.7 : Vue générale obtenue par TEM de la matrice de type n après densification*

Les matériaux obtenus sont polycristallins à grains submicroniques, totalement denses. Des macles et des nodules, dont la nature sera déterminée par EDS, sont observés en position intergranulaire (flèches roses) et intragranulaire (flèches bleues). La taille des grains peut varier significativement d'un endroit à l'autre. La distribution granulométrique est représentée sur le graphe de la Figure III.8.

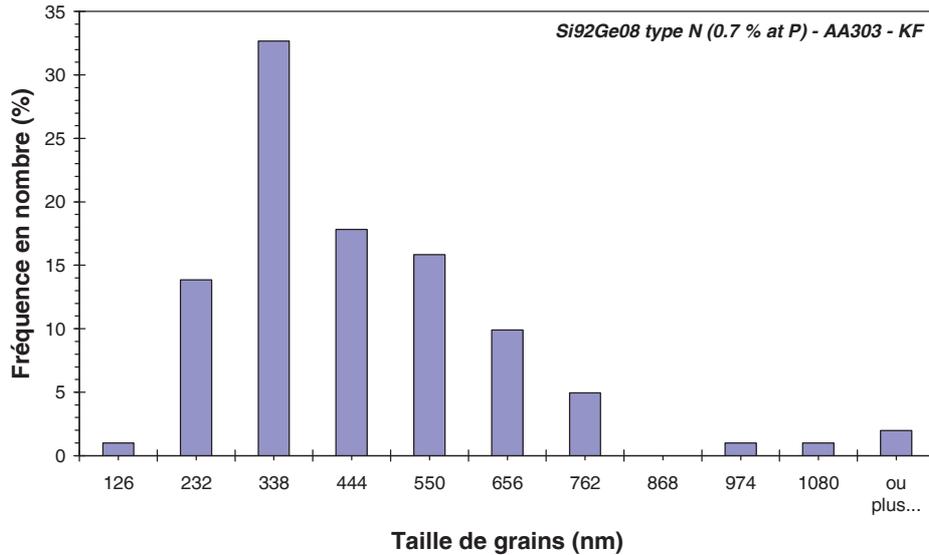


Figure III.8 : Distribution granulométrique de la matrice de type n

La taille des grains s'étend de 230 à 800 nm. La taille moyenne des grains de la matrice n est de 410 nm. Quelques grains ont cependant une croissance anormale, avec une taille de l'ordre du micron. Une quantification est effectuée en différents points sur la zone présentée sur la Figure III.9.

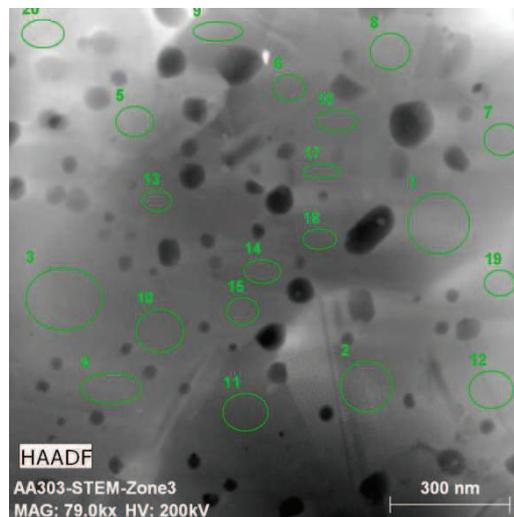


Figure III.9 : Quantification de la matrice

La composition est constante d'un grain à l'autre, ainsi qu'au sein d'un grain (3,4, 10). La composition moyenne obtenue est constituée de 90,86 % de Si, 8,63 % de Ge et de 0,52 % de P. Elle est très proche de la composition visée Si<sub>0,913</sub>Ge<sub>0,08</sub>P<sub>0,007</sub>.

Les répartitions des éléments présents dans les matériaux sont aussi analysées. La Figure III.10 présente leur répartition dans la matrice de type n.

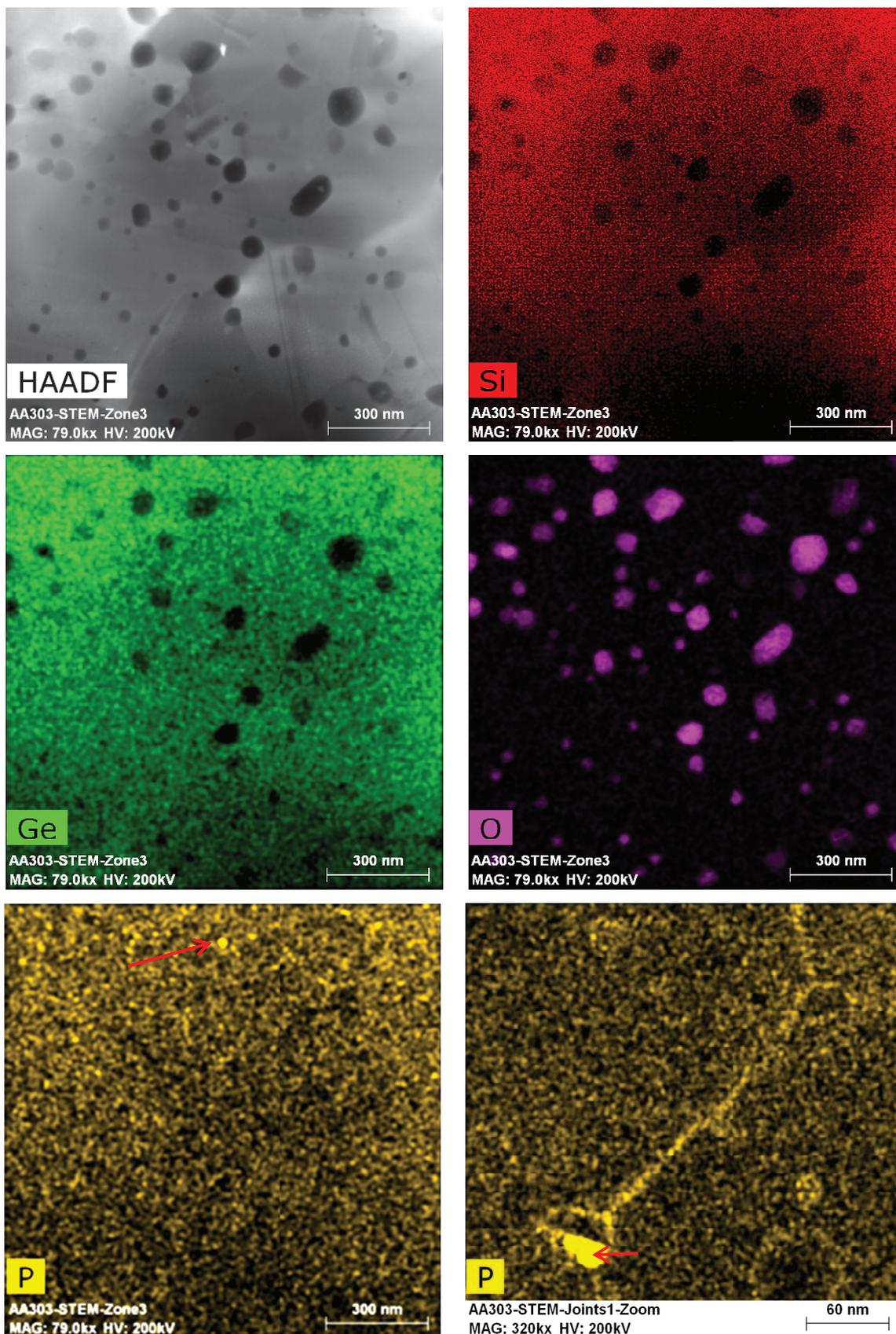


Figure III.10 : Répartition des éléments dans la matrice de type n

Le silicium, le germanium et le phosphore sont distribués de façon homogène dans le matériau. On note cependant que des précipités nanométriques de phosphore apparaissent (flèche rouge sur la Figure III.10), ce qui pourrait être en rapport avec la valeur un peu faible de la composition mesurée. Ces précipités peuvent s'expliquer par la quantité relativement importante de phosphore introduit. La limite de solubilité du phosphore se situe entre 0,5 et 1 % [WAN 09]. Au-delà, le phosphore précipite et ségrège aux joints de grains, comme on le remarque sur la dernière figure. Quant à l'oxygène, il est essentiellement concentré dans les nodules, qui sont nombreux. La répartition de leur diamètre apparaît sur la Figure III.11.

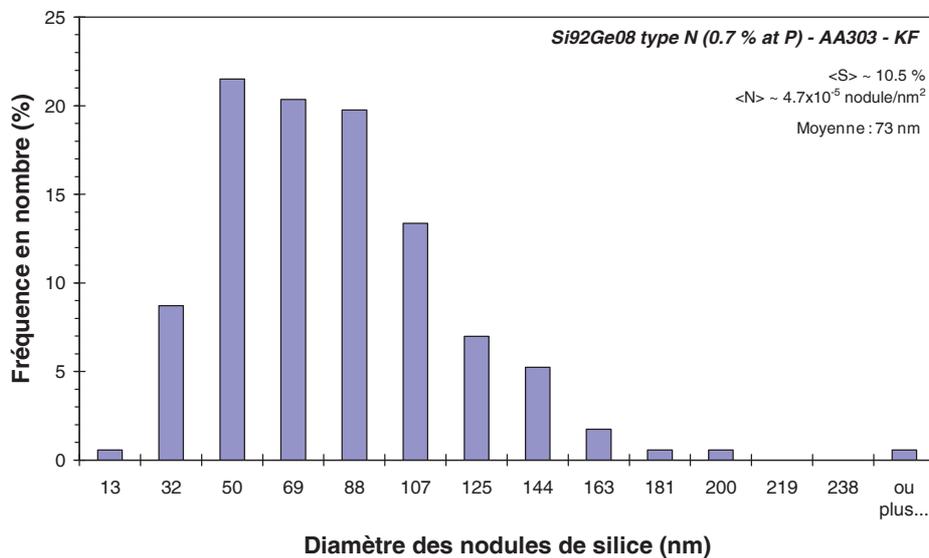


Figure III.11 : Distribution des diamètres des nodules de silice présents dans la matrice de type n

Le diamètre des nodules est principalement distribué entre 30 et 160 nm avec un diamètre moyen de l'ordre de 70 nm. La fraction surfacique ( $\langle S \rangle$ ) des nodules est proche de 11 % et la concentration moyenne ( $\langle N \rangle$ ) est de  $4,7 \cdot 10^5$  nodules/nm<sup>2</sup>.

Les nodules (Figure III.12) sont analysés afin de déterminer leur composition.

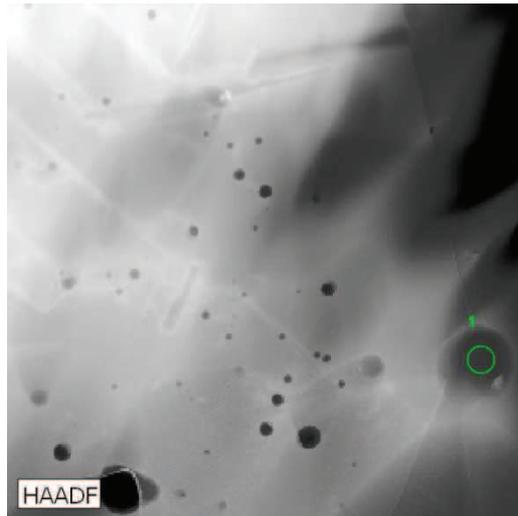


Figure III.12 : Nodule analysé entouré en vert

Le spectre d'analyse du nodule obtenu par EDS est présenté sur la Figure III.13.

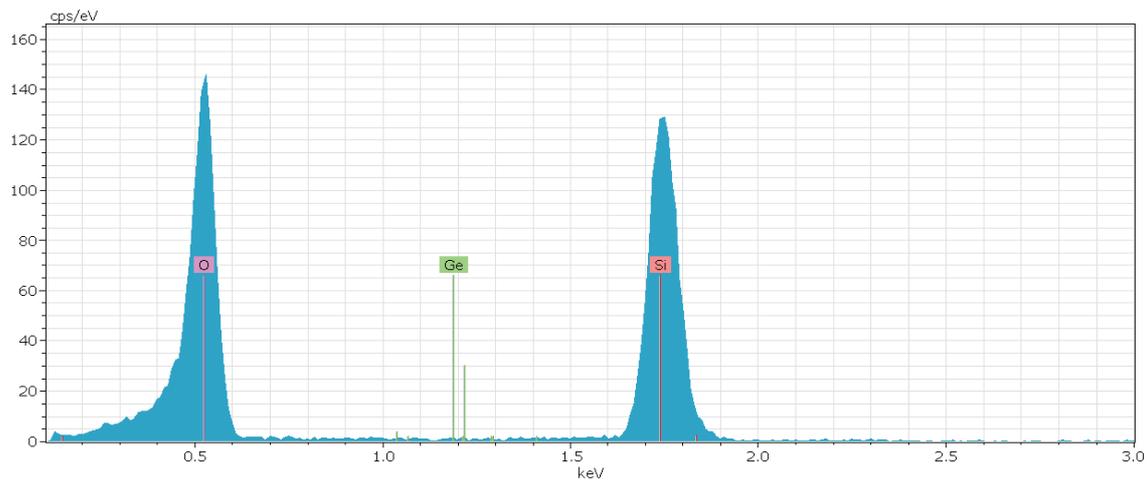


Figure III.13 : Spectre d'analyse obtenu par EDS

Seul l'oxygène et le silicium sont présents au sein du nodule. Le pic du germanium n'apparaît pas. Leur concentration, obtenue par EDS, apparaît dans le Tableau III.5.

	Si (% atomique)	O (% atomique)
Spectre	33,51	66,49
Théorique	33,33	66,67

Tableau III.5 : Composition du nodule obtenue par EDS

D'après les concentrations déterminées, les nodules sont constitués de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Ces nodules proviennent de l'oxygène présent en surface des précurseurs, qui réagissent avec le

silicium lors de la densification pour former SiO<sub>2</sub>. Leur état de cristallinité est observé en haute résolution par microscopie en transmission. Ils apparaissent comme étant amorphes.

### III.1.1.1 Caractérisations thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques des matériaux de type n sont présentées sur la Figure III.14.

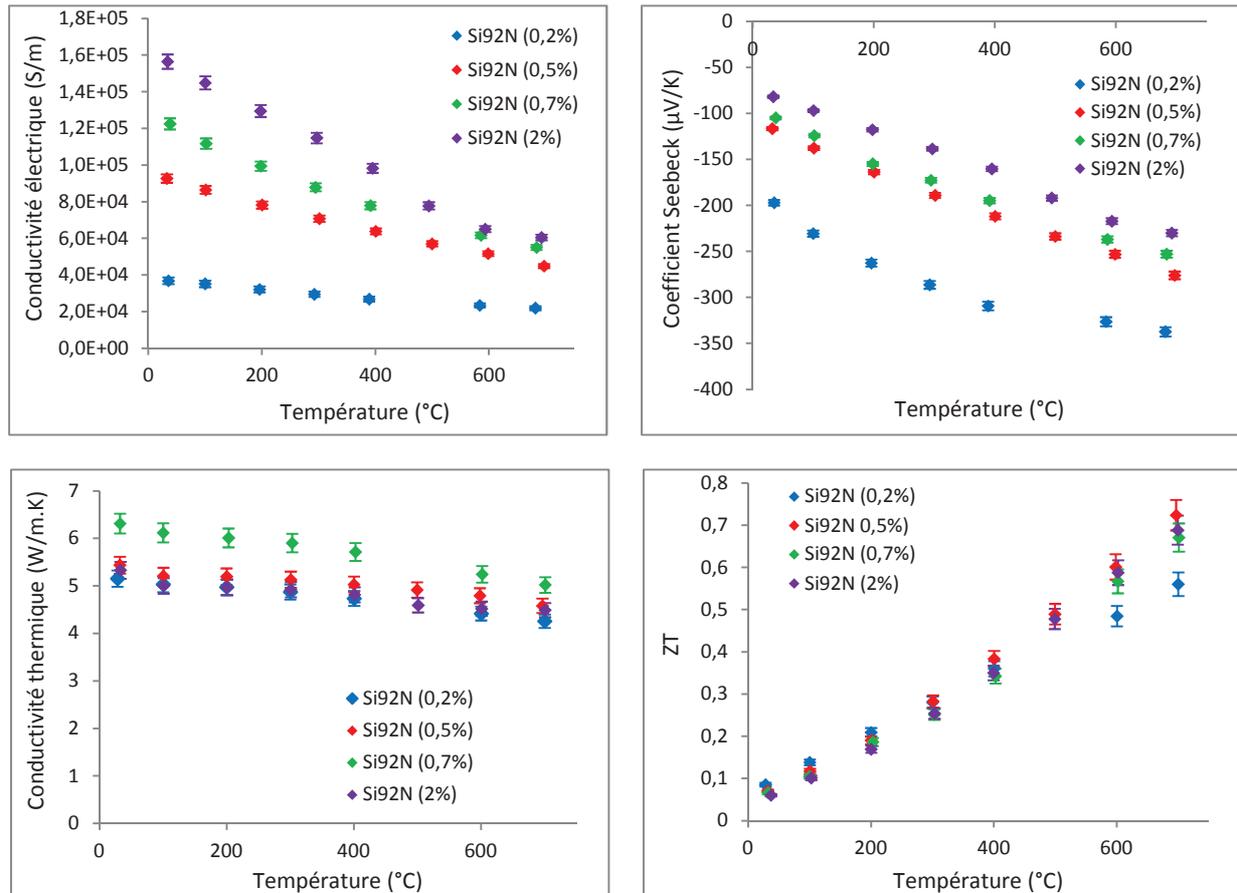


Figure III.14 : Propriétés thermoélectriques de la matrice de type n

Comme prédit théoriquement, la conductivité électrique croît en fonction de la concentration en dopants. C'est le comportement d'un semi-conducteur fortement dégénéré. A température ambiante, elle est de 160 000 S/m pour le plus fort dopage, et de 37 000 S/m pour le taux le plus faible. A 700 °C, la différence entre les conductivités électriques des échantillons diminue, passant de 124 000 à 38 000 S/m. A haute température les porteurs étant plus nombreux, le nombre de collisions est augmenté, ce qui diminue la conductivité électrique. Le

paramètre qui évolue le plus avec la température est la mobilité des porteurs, affectée par les collisions, qui réduit l'écart des conductivités électriques à haute température.

Concernant le coefficient Seebeck, il est négatif pour l'ensemble des échantillons, indiquant que la conduction est bien de type n. Il évolue inversement à la conductivité électrique. La valeur absolue du coefficient Seebeck est plus élevée pour les concentrations en phosphore les plus faibles. Avec 0,2 % de dopants, le coefficient Seebeck est de -200  $\mu\text{V/K}$  à température ambiante, et de -340  $\mu\text{V/K}$  à 700 °C. Il est le plus faible pour le matériau dopé avec 2 %. A température ambiante, il est de -80  $\mu\text{V/K}$  et augmente en valeur absolue jusqu'à -200  $\mu\text{V/K}$  à plus haute température. La différence entre les coefficients Seebeck des différents échantillons à haute température reste la même qu'à température ambiante.

Les facteurs de puissance obtenus à 700 °C pour les différents échantillons sont regroupés dans le Tableau III.6 :

Compositions	Si92 (0,2 %)	Si92 (0,5 %)	Si92 (0,7 %)	Si92 (2 %)	Alliage utilisé dans les RTGs
Facteur de puissance (W/m.K <sup>2</sup> )	2,50.10 <sup>-3</sup>	3,50.10 <sup>-3</sup>	3,50.10 <sup>-3</sup>	3,20.10 <sup>-3</sup>	3,0.10 <sup>-3</sup>

*Tableau III.6 : Facteur de puissance des matrices n et de la phase Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> utilisée dans les RTGs [WAN 09]*

Le plus faible facteur de puissance est obtenu pour l'échantillon avec 0,2 % de dopants, il est de 2,50.10<sup>-3</sup> W/m.K. Pour les trois autres matrices, il est très proche, voire identique pour les matériaux dopés avec 0,5 et 0,7 % de phosphore (3,50.10<sup>-3</sup> W/m.K). Il est de 3,20.10<sup>-3</sup> W/m.K pour l'échantillon le plus fortement dopé. Ces trois matrices ont un facteur de puissance supérieur au matériau de référence, la phase Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> utilisée dans les RTGs, qui est de 3,0.10<sup>-3</sup> W/m.K.

La conductivité thermique est la plus élevée pour le matériau avec 0,7 % de dopants (6,3 W/m.K à température ambiante). Elle est semblable pour les trois autres échantillons, de l'ordre de 5,2 W/m.K à température ambiante et de 4,5 W/m.K à 700°C.

Afin de comprendre pourquoi la conductivité thermique de l'échantillon avec 0,7 % de dopants est plus élevée, il est nécessaire de séparer les contributions électroniques et de réseau, comme présenté dans l'équation I.10 :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L$$

Une fois les conductivités thermiques et électriques mesurées, il est aisé de déterminer la conductivité thermique électronique par l'équation I.11.

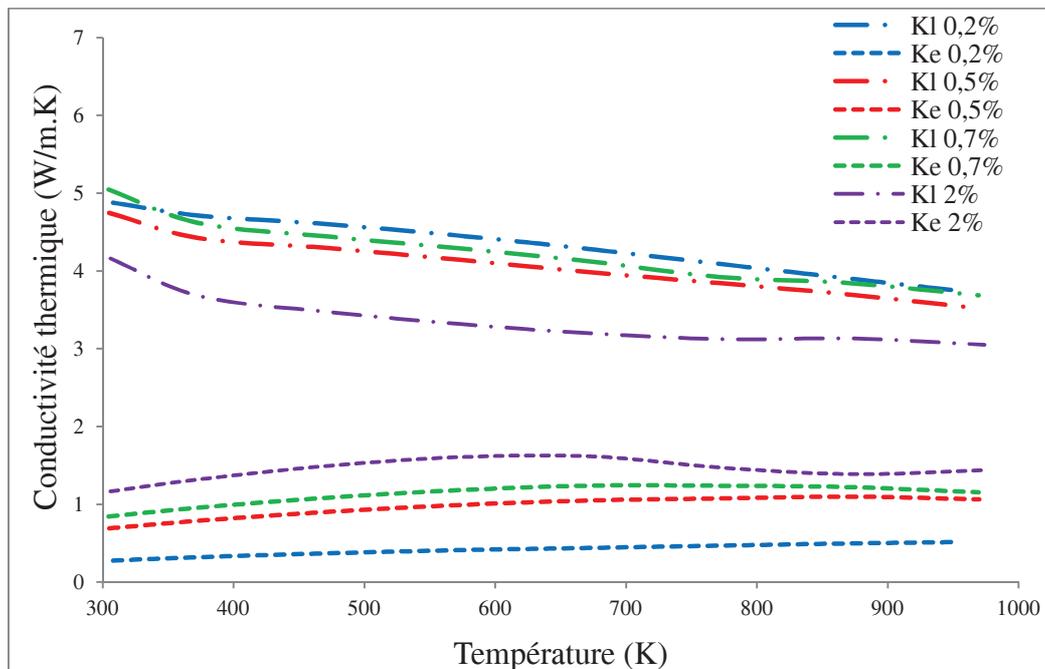
$$\kappa_e = L_0 \times \alpha \times T$$

La conductivité thermique de réseau est ensuite déterminée par la relation :

$$\kappa_L = \kappa - \kappa_e$$

*Eq. III.1*

Les deux contributions sont présentées sur la Figure III.15.

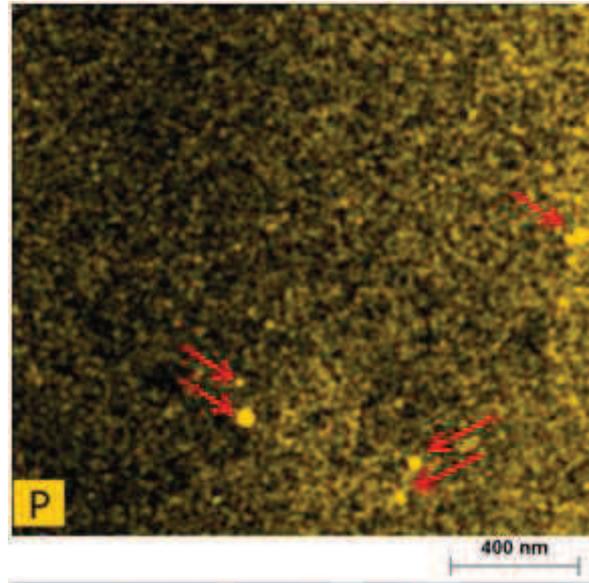


*Figure III.15 : Séparation des contributions de la conductivité thermique des matériaux de type n*

La contribution électronique étant proportionnelle à la conductivité électrique par le nombre de Lorentz, elle croit en fonction du taux de dopage.

Concernant la contribution du réseau, elle est de 5 W/m.K à température ambiante et de 3,7 W/m.K à 700 °C pour les matériaux avec 0,2, 0,5 et 0,7 % de dopants. Elle est diminuée pour l'échantillon dont la concentration en dopant est de 2 %. Elle est de l'ordre de 4 W/m.K à température ambiante et de 3,0 W/m.K à 700 °C.

La diminution de la conductivité thermique du matériau fortement dopé s'explique par l'apparition de précipités de phosphore. En effet, la solubilité du phosphore dans la matrice Si-Ge étant située entre 0,5 et 1 % [WAN 09], le dopant précipite pour des concentrations plus élevées (Figure III.16).



*Figure III.16 : Apparition de précipités de phosphore observée au MET pour l'échantillon avec 2 % de dopant*

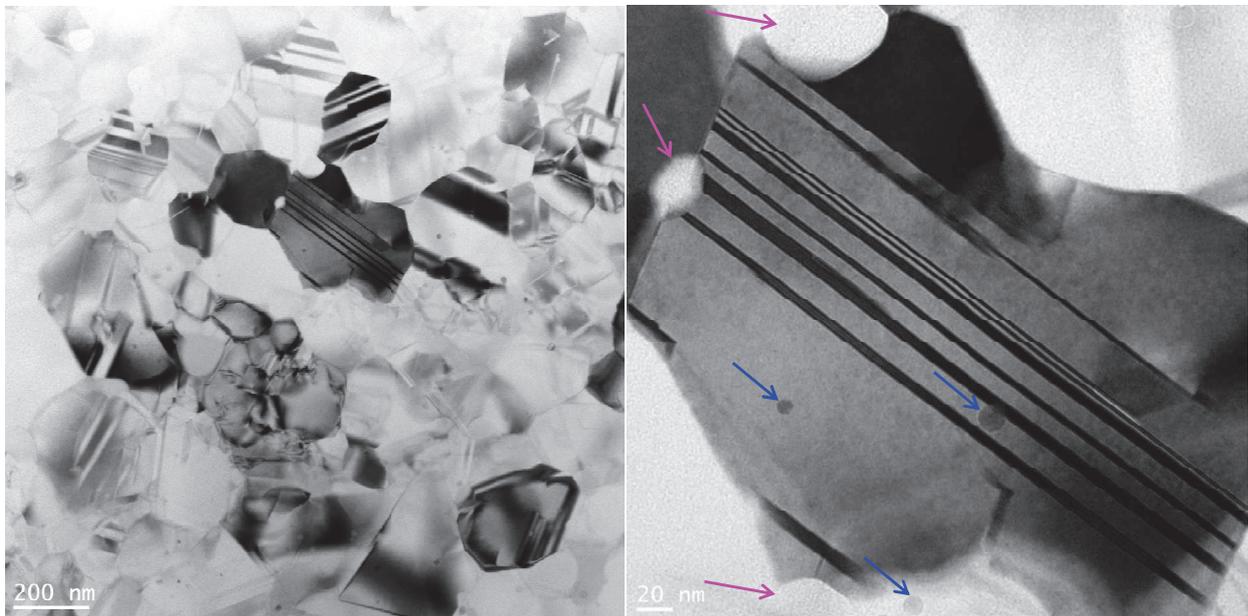
Les précipités qui apparaissent ont des diamètres de quelques dizaines de nanomètres. La diminution de la conductivité thermique résulte de la diffusion des phonons par ces précipités.

Le facteur de mérite réduit des échantillons avec les trois plus fortes concentrations en dopant est de l'ordre de 0,7 à 700 °C, alors qu'il n'est que de 0,55 à la même température pour le matériau dopé avec 0,2 % de phosphore.

### III.1.2 Analyse microstructurale et caractérisations des propriétés thermoélectriques des matrices de type p

#### III.1.2.1 Analyse microstructurale

Comme dans le cas du matériau de type n, la microstructure de l'échantillon densifié de type p contenant 0,7 % de bore est observée par microscopie en transmission. La vue générale est présentée sur la Figure III.17.



*Figure III.17 : Vue générale obtenue par TEM de la matrice de type p après densification*

La microstructure est semblable à celle de l'échantillon de type n observé. Le matériau de type p obtenu est polycristallin à grains submicroniques, totalement denses. Des macles et des nodules de silices sont observés en position intergranulaire (flèches roses) et intragranulaire (flèches bleues). La taille des grains peut considérablement varier d'un endroit à l'autre. Le graphe de la Figure III.18 représente la distribution granulométrique.

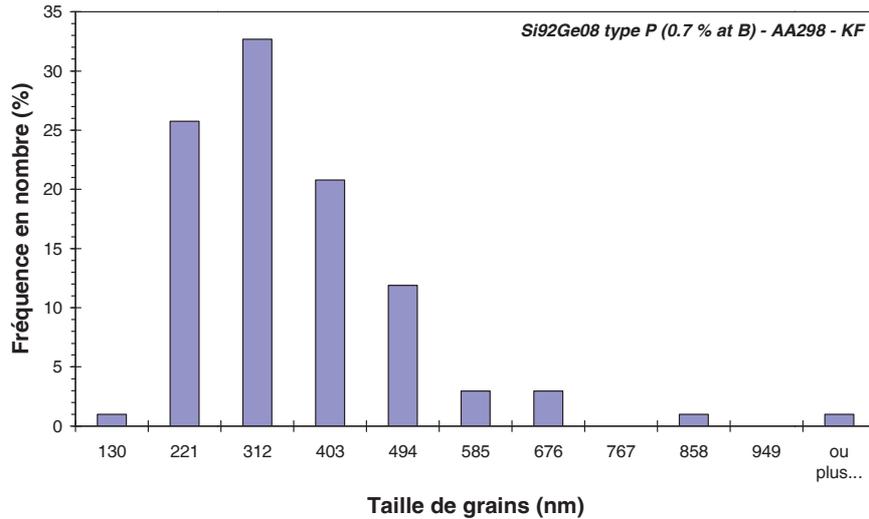


Figure III.18 : Distribution granulométrique de la matrice de type p

La taille de grain s'étend de 130 à 700 nm avec une taille moyenne proche de 310 nm. Une quantification est effectuée en différents points sur la zone présentée sur la Figure III.19.

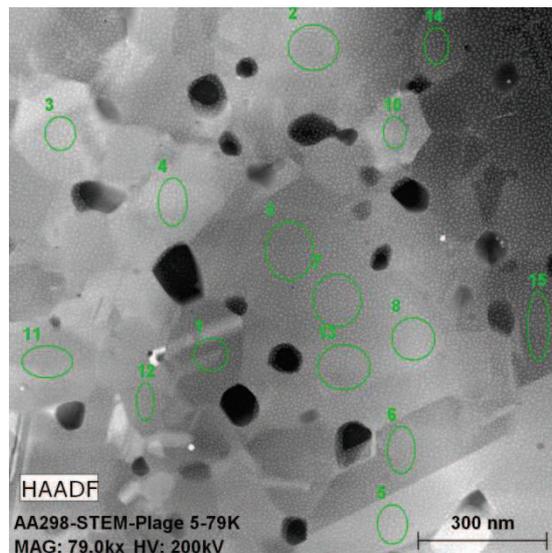


Figure III.19 : Quantification de la matrice

La composition est constante d'un grain à l'autre, ainsi qu'au sein d'un grain (7, 8, 9, 13). La composition moyenne obtenue est constituée de 91,22 % de Si et 8,78 % de Ge. Elle est très proche de la composition visée  $\text{Si}_{0,913}\text{Ge}_{0,08}\text{B}_{0,007}$ .

La Figure III.20 présente l'analyse de la répartition des éléments dans la matrice de type p.

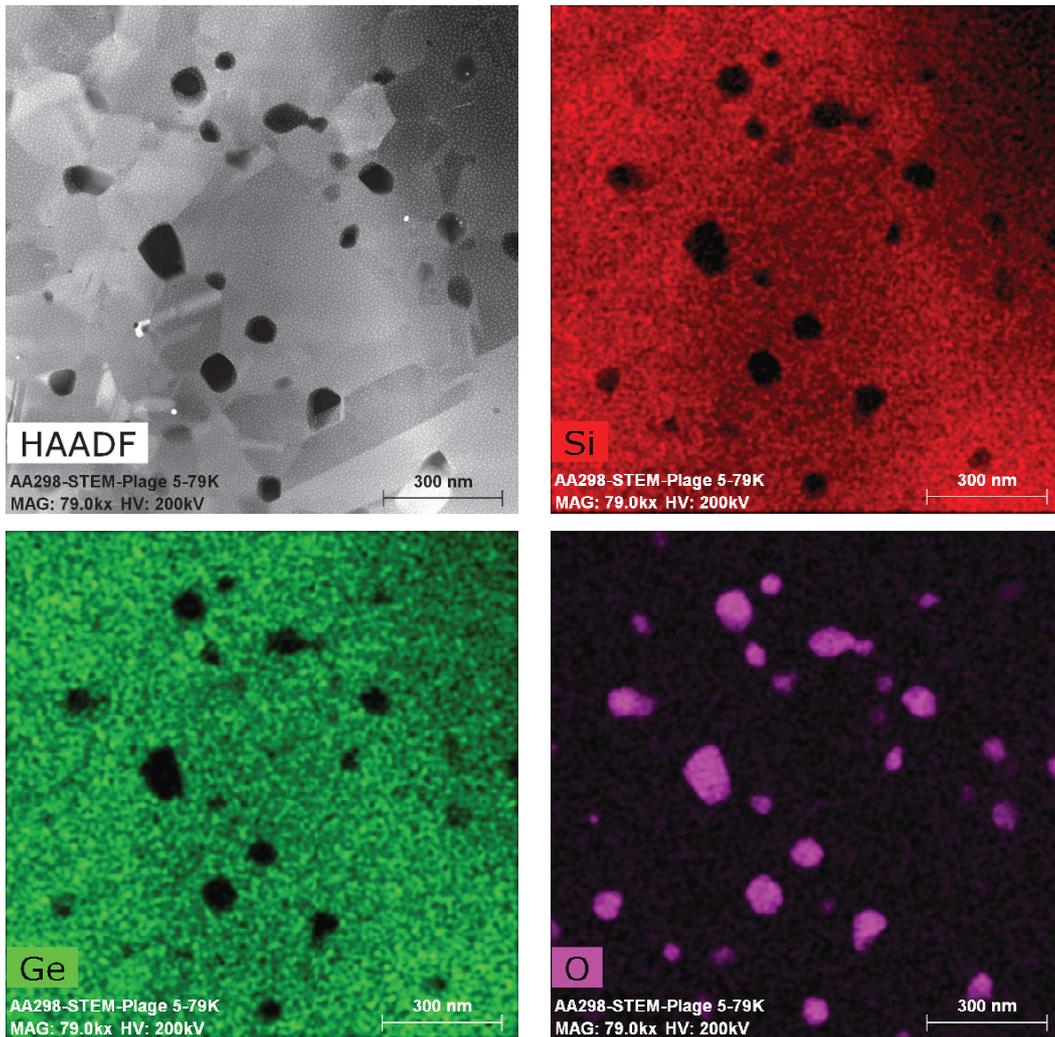


Figure III.20 : Répartition des éléments dans la matrice de type p

Comme dans le cas de la matrice de type n, le silicium et le germanium sont distribués de façon homogène dans le matériau. Contrairement au phosphore, le bore ne peut être détecté, et n'est donc pas présenté. L'oxygène est ici aussi essentiellement concentré dans les nodules de silice. La répartition de leur diamètre apparaît sur la Figure III.21.

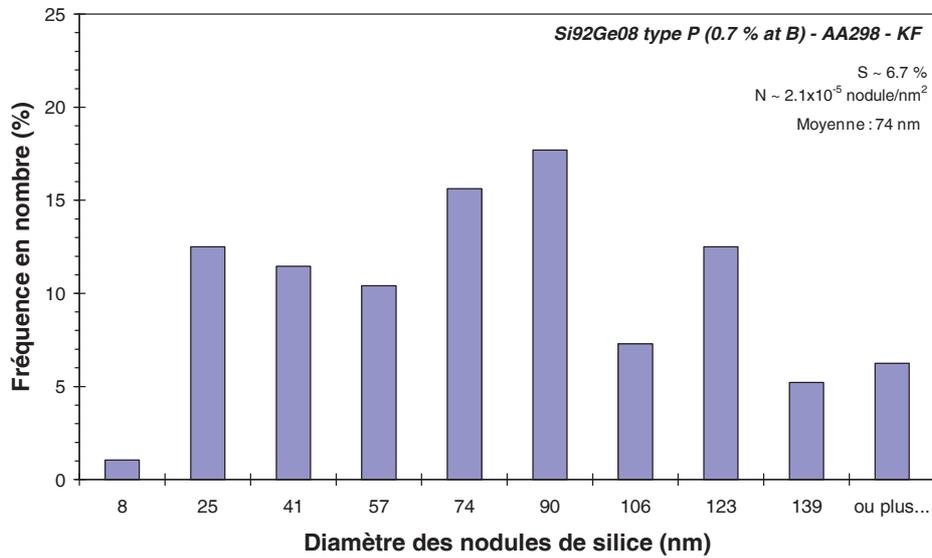


Figure III.21 : Distribution des diamètres des nodules de silice présents dans la matrice de type p

Le diamètre des nodules est principalement distribué entre 25 et 140 nm avec un diamètre moyen de l'ordre de 70 nm. La fraction surfacique des nodules est de 7 % alors que la concentration moyenne est de  $2,1 \cdot 10^{-5}$  nodules/nm<sup>2</sup>. Ces deux paramètres sont inférieurs à ceux de la matrice de type n.

## III.1.2.2 Caractérisations thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques des matériaux de type p sont présentées sur la Figure III.22.

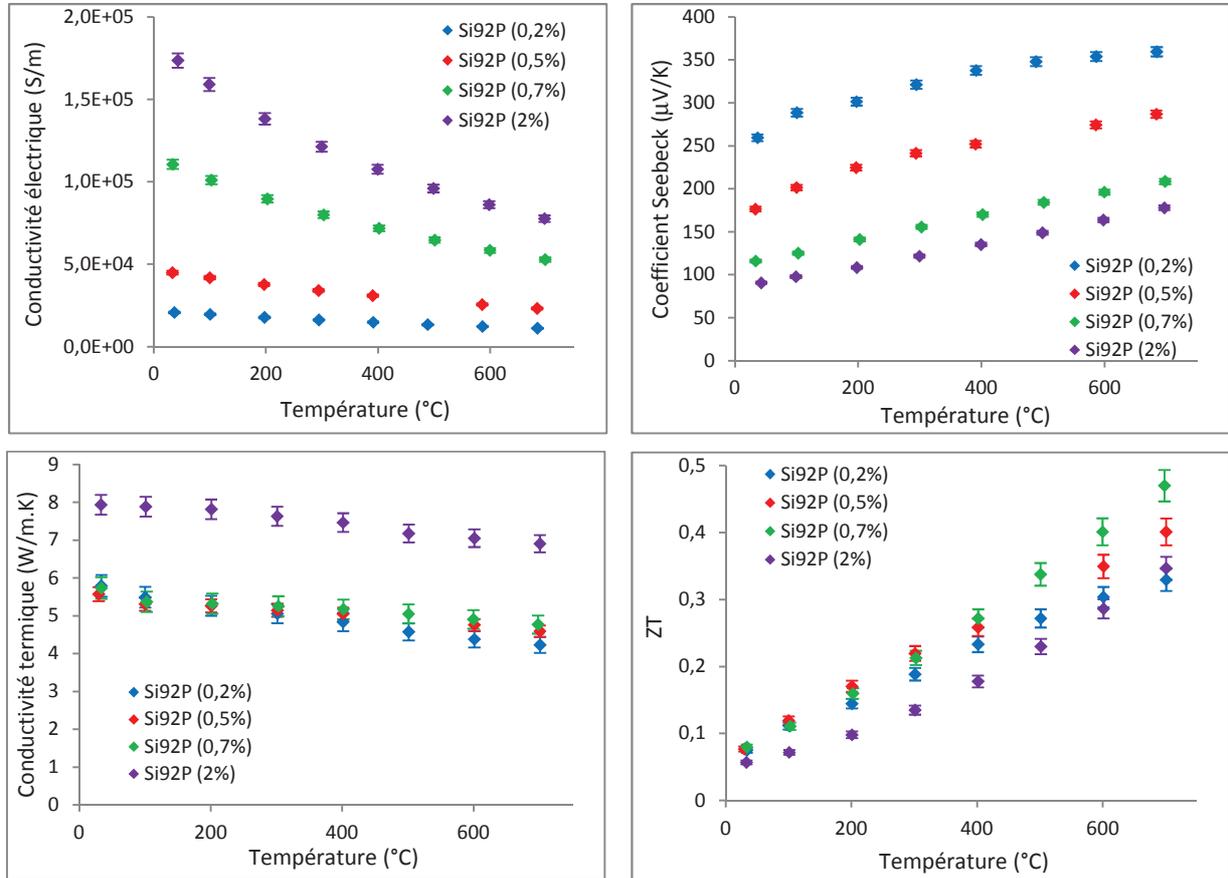


Figure III.22 : Propriétés thermoélectriques de la matrice de type p

Comme pour la matrice de type n, la conductivité électrique croît en fonction de la concentration en dopants. Pour le matériau le plus fortement dopé, elle est de 175 000 S/m à température ambiante, et de 78 000 S/m à 700 °C. Avec 0,2 % de dopants, la conductivité électrique du matériau est de 20 000 S/m à 35 °C et de 11 000 S/m à haute température. Comme pour le type n, les porteurs intrinsèques sont activés à haute température, ce qui réduit l'écart des conductivités électriques.

Le coefficient Seebeck est positif pour l'ensemble des échantillons, indiquant que la conduction est bien de type p. Il est plus élevé pour les concentrations en bore les plus faibles. En effet, il est de 90  $\mu\text{V}/\text{K}$  à température ambiante, et augmente jusqu'à 180  $\mu\text{V}/\text{K}$  à plus haute température pour le matériau dopé avec 2 % de dopant, alors qu'il atteint 260  $\mu\text{V}/\text{K}$  à température ambiante, et 360  $\mu\text{V}/\text{K}$  à 700 °C pour le matériau avec 0,2 % de bore.

Les facteurs de puissance obtenus à 700 °C pour les différents échantillons sont regroupés dans le Tableau III.7.

Compositions	Si92 (0,2 %)	Si92 (0,5 %)	Si92 (0,7 %)	Si92 (2 %)	Alliage utilisé dans les RTGs
Facteur de puissance (W/m.K <sup>2</sup> )	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

**Tableau III.7 : Facteur de puissance des matrices de type p et de la phase  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  utilisée dans les RTGs [JOS 10]**

Le plus faible facteur de puissance,  $1,50 \cdot 10^{-3}$  W/m.K, est obtenu pour l'échantillon avec 0,2 % de dopant. Il est légèrement supérieur ( $1,90 \cdot 10^{-3}$  W/m.K) pour la matrice dopée avec 0,5 % de bore. Pour les deux matériaux les plus fortement dopés, leur facteur de puissance est très proche. Il est de  $2,30 \cdot 10^{-3}$  et  $2,50 \cdot 10^{-3}$  W/m.K pour l'échantillon avec 0,7 et 2 % de dopants respectivement. Ces deux matrices ont un facteur de puissance supérieur au matériau de référence utilisée dans les RTGs,  $2,0 \cdot 10^{-3}$  W/m.K.

Pour les trois échantillons les plus faiblement dopés, la conductivité thermique est semblable, de l'ordre de 5,7 W/m.K à température ambiante et de 4,3 W/m.K à 700°C. A haute température, elle est équivalente à celle de la composition nanométrique  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  [JOS 10]. Comme pour le type n, les nodules de silice semblent contribuer à la diminution de la conductivité thermique. Pour le matériau avec une concentration de 2 % de bore, la conductivité thermique est plus élevée (8 W/m.K à température ambiante et 7 W/m.K). Il est nécessaire de séparer les deux contributions de la conductivité électrique (Figure III.23).

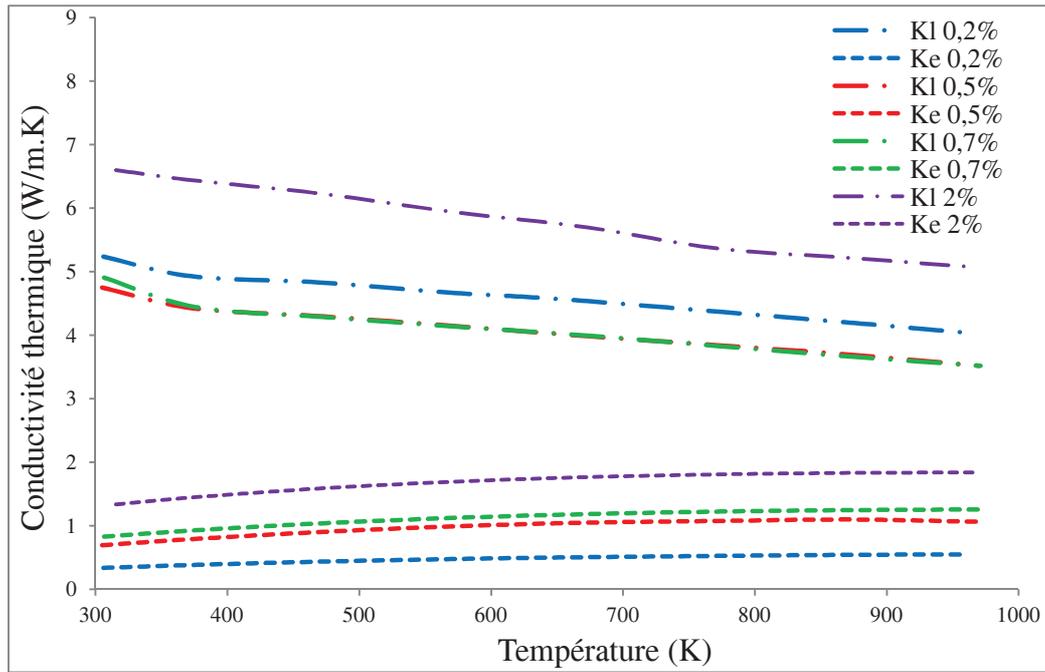


Figure III.23 : Séparation des contributions de la conductivité thermique des matériaux de type p

Comme pour le type n, la contribution électronique croît en fonction du taux de dopage. Concernant la contribution du réseau, elle est similaire pour les trois matériaux les moins dopés, de l'ordre de 5 W/m.K à température ambiante et de 3,5 à 4 W/m.K à 700 °C. Elle est supérieure pour l'échantillon le plus fortement dopé, et est de l'ordre de 6,6 W/m.K à température ambiante et de 5 W/m.K à 700 °C.

Sans analyse microstructurale complémentaire, il est difficile de comprendre l'augmentation de la contribution du réseau pour l'échantillon type p. Cependant, O. Cojocar-Mirédin [COJ 09] a montré que la limite de solubilité du bore dans la matrice est de l'ordre de 0,5 %. Pour les échantillons les plus faiblement dopés, quelques précipités nanométriques doivent être présents (comme dans le cas du phosphore pour la matrice de type n), abaissant la conductivité thermique de réseau.

Les précipités sont plus nombreux dans le matériau avec 2 % de bore. Cependant, pour des températures inférieures à 800 °C, la croissance des précipités se produit [COJ 09]. Comme nos mesures s'effectuent entre la température ambiante et 700 °C, il est possible que ce phénomène s'observe dans notre matériau. Ainsi la présence de ces précipités, qui grossissent et augmentent la conductivité thermique, n'est plus bénéfique au matériau.

A 700 °C, le facteur de mérite réduit atteint 0,33, 0,4, 0,47 et 0,35 pour les matériaux dopés avec 0,2, 0,5, 0,7 et 2 % de bore respectivement. L'échantillon avec 0,7 % de dopant a donc le meilleur facteur de mérite réduit.

Les meilleures propriétés thermoélectriques de la matrice de type n sont obtenues pour les trois plus fortes concentrations en dopants (0,5, 0,7 et 2 % de phosphore). Concernant le type p, la matrice avec 0,7 % de bore présente les meilleures propriétés. Afin de travailler avec les mêmes compositions pour les deux types de matériaux, la concentration en dopants retenue est 0,7 %.

### III.1.3 Comparaison matrice synthétisée – matrices référencées dans la littérature

Les matrices contenant 0,7 % de dopants de type n (Figure III.24) et de type p (Figure III.25) sont comparées à la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique et à la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  utilisée dans les RTGs.

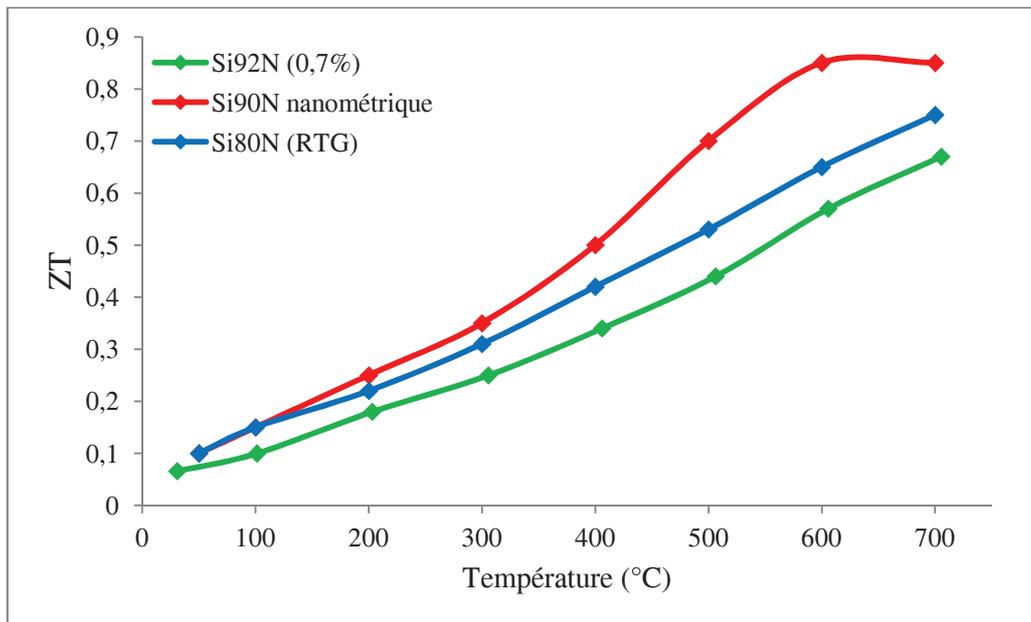


Figure III.24 : Facteur de mérite réduit de la matrice de type n dopée avec 0,7 % de phosphore, de la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique et de la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  utilisée dans les RTGs

Notre matériau et la composition utilisée par la NASA dans les RTGs ont un facteur de mérite réduit similaire, proche de 0,7 à 700 °C. De plus, il a une teneur en germanium diminuée de

12 % par rapport à cette composition. Notre matériau peut donc être compétitif dans des applications industrielles. Cependant, il est moins performant que la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique, qui a un facteur de mérite réduit de 0,85.

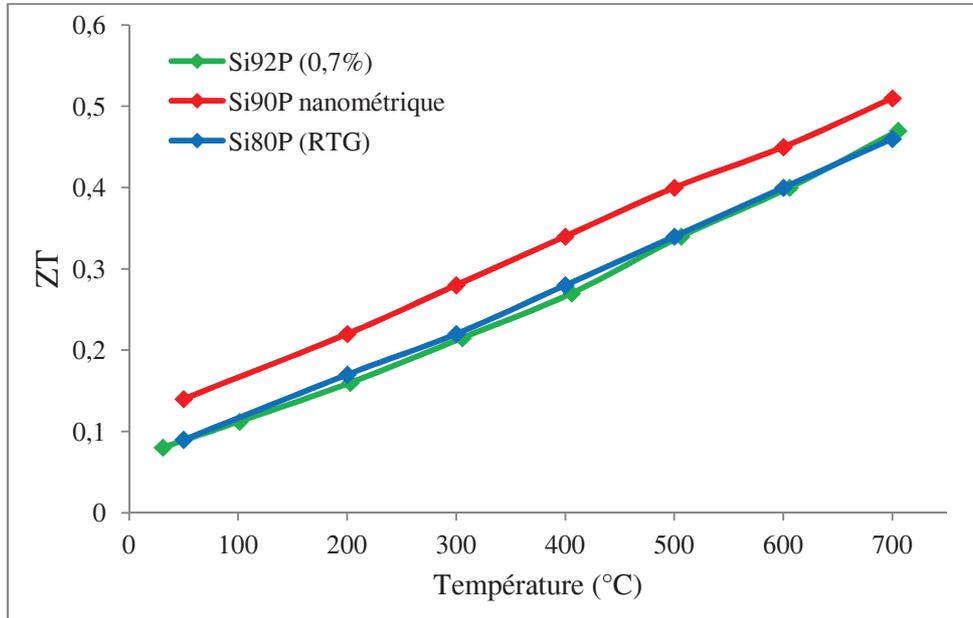


Figure III.25 : Facteur de mérite réduit de la matrice de type p dopée avec 0,7 % de bore, de la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique et de la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  utilisée dans les RTGs

Comme pour le type n, la matrice de type p dopée avec 0,7 % de bore a un facteur de mérite réduit équivalent à la composition utilisée dans les RTGs, proche de 0,5 à 700 °C. Contrairement au type n, il est aussi très proche des performances de la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique, qui a un facteur de mérite réduit de 0,55.

## III.2 Influence de la présence de nodules de silice dans la matrice

### III.2.1 Elaboration des matériaux

Pour parvenir à faire varier le taux de nodules de silice dans le matériau, la matrice est synthétisée à partir de précurseurs de granulométrie plus importante, afin de limiter le rapport surface/volume, et donc limiter autant que possible l'oxydation. Les paramètres de mécanosynthèse utilisés sont les mêmes que pour l'élaboration de la matrice à partir de petits précurseurs. Ainsi, la taille des cristallites des matériaux obtenus est proche de 20 nm, comme

les matrices élaborées à partir de petits précurseurs. La nature des précurseurs de cette étude est répertoriée dans le Tableau III.8.

Nature du précurseur	Silicium	Germanium	Bore	Phosphore
Pureté (%)	99,999	99,999	99	99,5
Forme	Morceaux	Morceaux	Poudre	Poudre
Granulométrie (µm)	3000 à 6000	3000 à 6000	75	100

*Tableau III.8 : Nature des précurseurs*

Afin de faire varier le taux d'oxygène, en plus d'élaborer les matériaux à partir de précurseurs de granulométrie différente, les matrices de frittage sont remplies en boîte à gants (BAG) afin de limiter au maximum la présence d'oxygène, et hors boîte à gants (hors BAG).

### III.2.1.1 Analyse physico-chimique de la matrice élaborée à partir de précurseurs de granulométrie différente

Les poudres obtenues sont dosées par ICP-OES et IGA, afin de comparer les proportions des différents éléments, notamment l'oxygène qui est l'élément clé dans cette étude, entre les matrices élaborées à partir de petits et de gros précurseurs. Les résultats concernant les matrices n et p sont regroupés dans les Tableau III.9 et Tableau III.10 respectivement.

Précurseurs	Si (% atomique)	Ge (% atomique)	P (% atomique)	O (% atomique)
Petits précurseurs	87,99	8,10	0,81	3,1
Gros précurseurs	88,05	8,80	0,75	2,4

*Tableau III.9 : Résultats de l'analyse ICP-OES et IGA de la matrice n élaborée à partir de petits et de gros précurseurs*

Précurseurs	Si (% atomique)	Ge (% atomique)	B (% atomique)	O (% atomique)
Petits précurseurs	86,26	8,60	0,74	4,4
Gros précurseurs	88,64	8,80	0,76	1,8

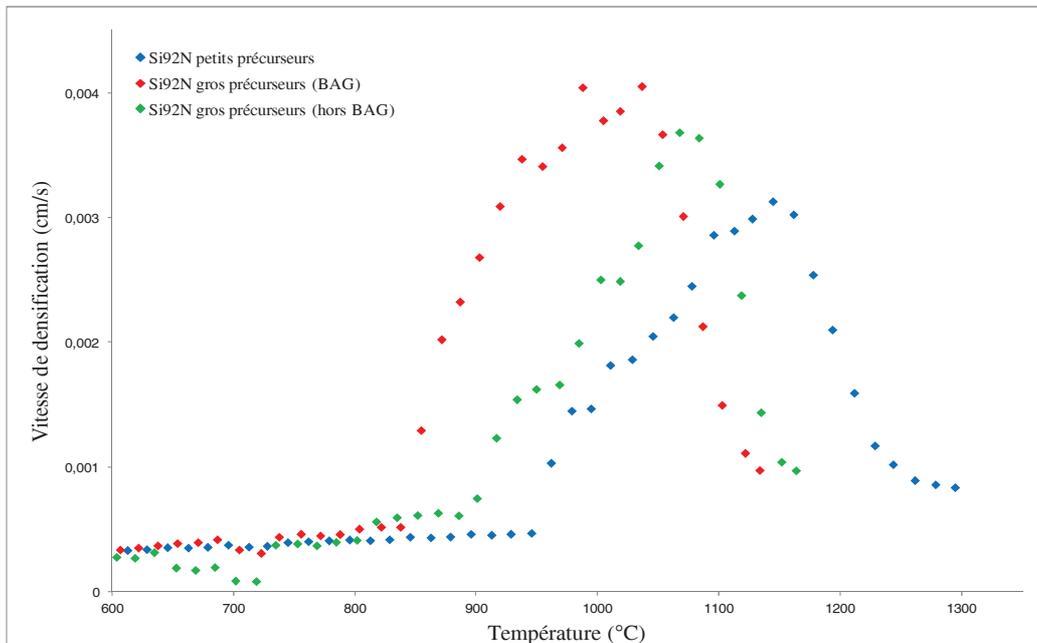
*Tableau III.10 : Résultats de l'analyse ICP-OES et IGA de la matrice de type p élaborée à partir de petits et de gros précurseurs*

Concernant les éléments principaux ainsi que les dopants, les proportions sont très semblables. Le silicium paraît moins présent que prévu, car l'oxygène est pris en compte. Si l'analyse est basée uniquement sur Si, Ge et le dopant, la proportion recherchée en Si est obtenue. Concernant l'oxygène, les concentrations sont assez importantes pour les matrices élaborées à partir de petits précurseurs (entre 3 et 4,5 % pour les types n et p respectivement). Cependant, lorsque les matrices sont synthétisées à partir de gros précurseurs, la teneur en oxygène est diminuée. Cette diminution est plus marquée pour la matrice type p, avec une diminution de 2,6 %, alors qu'elle n'est que de 0,7 % pour le type n.

Ces analyses ont permis de mettre en évidence que la synthèse de la matrice à partir de gros précurseurs permet la limitation de la présence d'oxygène dans les matériaux. Les matrices sont ensuite densifiées.

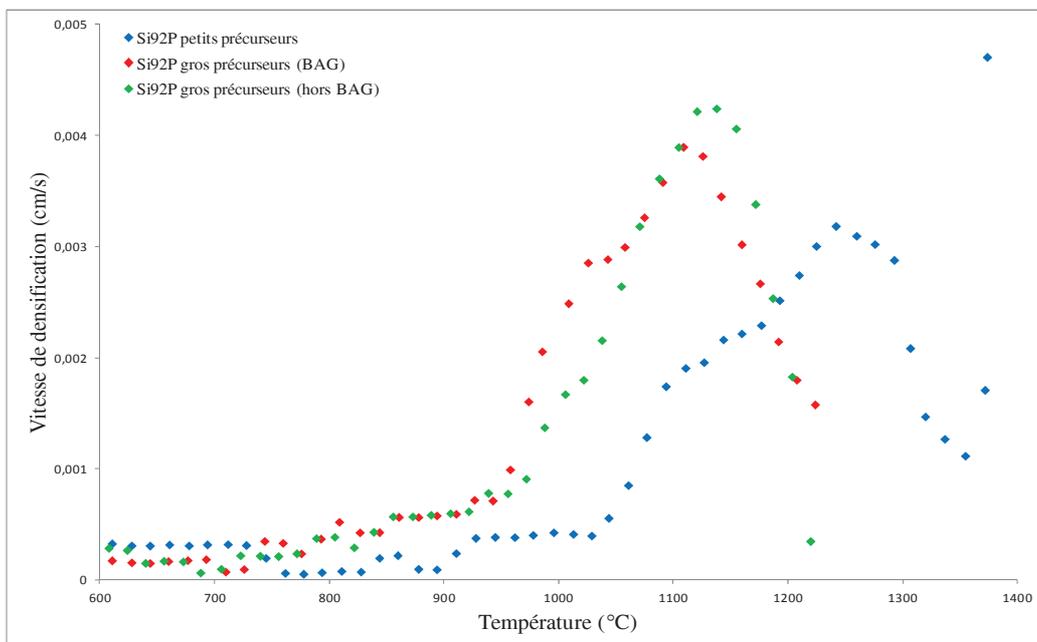
### III.2.1.2 Frittage des échantillons

Pour chaque échantillon, un essai fenêtre est effectué afin de déterminer sa température de frittage. Comme décrit précédemment, les matrices de densification sont remplies en BAG et hors BAG afin de faire varier la présence d'oxygène dans le matériau. Les courbes de densification obtenues sont représentées sur les Figure III.26 et Figure III.27 pour les types n et p respectivement.



**Figure III.26 : Essais fenêtre de la matrice de type n élaborée à partir de petits et gros précurseurs, dont les matrices de densification sont remplies dans différentes conditions**

La courbe de densification est décalée vers des températures plus faibles pour les matrices élaborées à partir de gros précurseurs. Ce décalage est plus marqué pour l'échantillon dont la matrice de densification est remplie en boîte à gants. La plage de densification s'étend sur 100 °C à 150 °C selon les conditions d'élaboration de la matrice.



**Figure III.27 : Essais fenêtre de la matrice de type p élaborée à partir de petits et gros précurseurs, dont les matrices de densification sont remplies dans différentes conditions**

Comme pour les matrices de type n, la courbe de densification se déplace vers des températures plus faibles pour les matrices élaborées à partir de gros précurseurs. Cependant, la plage de densification est plus restreinte. Elle s'étend sur moins de 100 °C. Le fait de remplir la matrice en BAG ou hors BAG semble ne pas avoir d'influence.

Tous les échantillons sont densifiés en bas de la cloche de densification. Les températures de frittage déterminées à l'aide des essais fenêtres sont répertoriées dans le Tableau III.11.

	Petits précurseurs	Gros précurseurs (BAG)	Gros précurseurs (hors BAG)
Type n	1250 °C	1130 °C	1160 °C
Type p	1320 °C	1220 °C	1220 °C

*Tableau III.11 : Températures de densification des matrices de types n et p élaborées à partir de petits et de gros précurseurs, dont les matrices de densification sont remplies dans différentes conditions*

Pour le type n comme pour le type p, les matériaux synthétisés à partir de gros précurseurs sont densifiés à une température environ 100 °C inférieure à celle des matrices élaborées à partir de petits précurseurs. Ce décalage peut s'expliquer par la présence plus ou moins importante d'oxygène. Comme présenté par la suite, les matrices élaborées à partir de petits précurseurs contiennent une grande quantité d'oxygène.

### III.2.2 Analyse microstructurale et caractérisations thermoélectriques des matrices de type n élaborées à partir de petits et de gros précurseurs

Les microstructures des échantillons de type n élaborés à partir de petits précurseurs et de gros précurseurs dont la matrice de densification est remplie en BAG et hors BAG, sont observées par microscopie en transmission.

#### III.2.2.1 Analyse microstructurale

Les vues générales de la matrice de type n élaborée à partir de gros précurseurs sont présentées sur la Figure III.28.

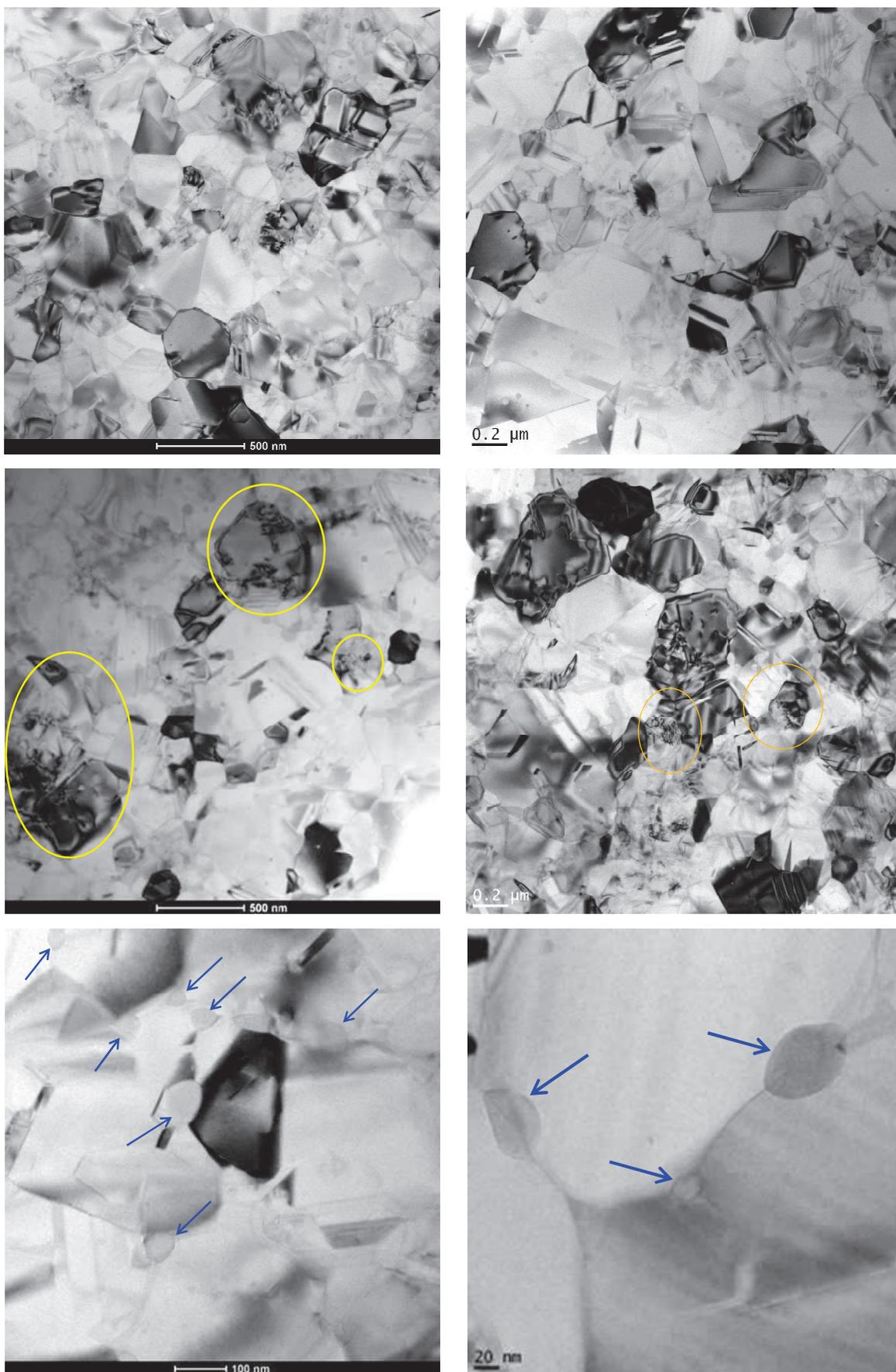
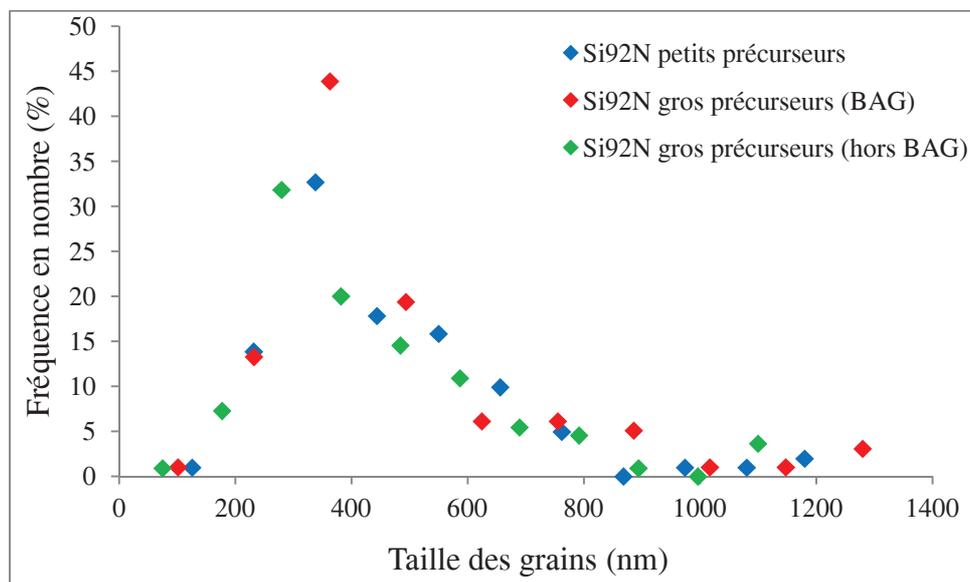


Figure III.28 : Vues générales obtenues par TEM du matériau de type n élaboré à partir de gros précurseurs, dont les matrices de densification sont remplies en BAG (gauche) et hors BAG (à droite)

Les matériaux obtenus sont polycristallins à grains submicroniques, totalement denses sur la surface observée. Des macles et des nodules de silice sont observés en position intergranulaire (flèches bleues) et intragranulaire. La taille des grains peut fortement varier d'un endroit à l'autre. Certaines zones sont plus riches que d'autres en nodules. Certains grains, entourés en jaune, ont une densité importante de dislocations. Par rapport à la matrice élaborée à partir de petits précurseurs, la contribution à la densification du type déformation plastique est donc moins négligeable. Les distributions granulométriques sont présentées sur la Figure III.29.



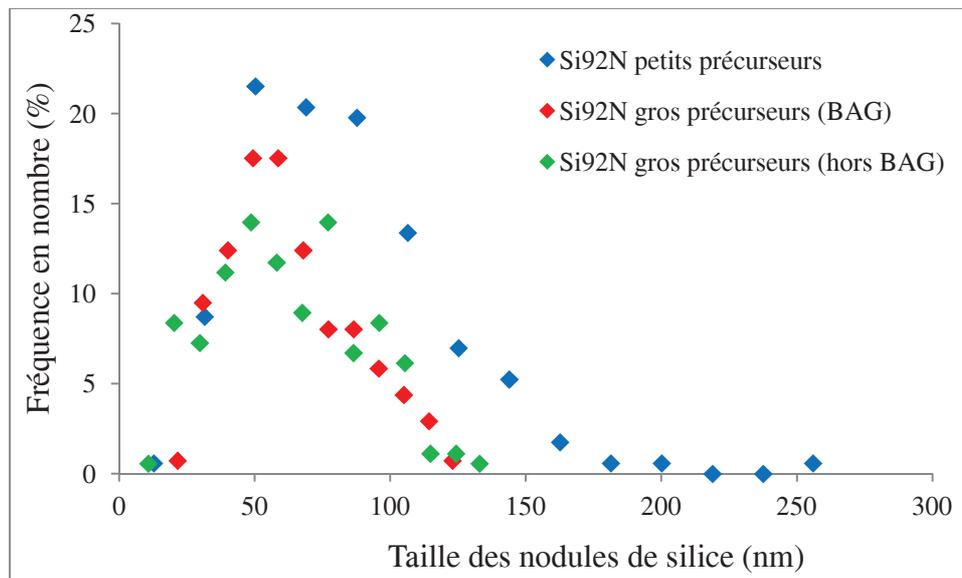
*Figure III.29 : Distribution granulométrique de la matrice n, élaborée à partir de petits et de gros précurseurs, dont la matrice de densification est remplie en BAG et hors BAG*

La taille des grains s'étend de 200 à 600 nm globalement pour les deux matériaux élaborés à partir de gros précurseurs. La taille moyenne des grains des matériaux dont la matrice est remplie en BAG et hors BAG sont de 420 nm et 380 nm respectivement. La taille moyenne des grains des deux matériaux est similaire, aux erreurs de mesures près ( $\pm 20$  nm). L'étendue de la taille des grains ainsi que leur taille moyenne pour les différentes matrices de type n sont regroupées dans le Tableau III.12.

	Petits précurseurs	Gros précurseurs (BAG)	Gros précurseurs (hors BAG)
Taille des grains (nm)	120 – 800	150 - 900	150 - 900
Taille moyenne (nm)	410	420	380

*Tableau III.12 : Résumé de la répartition de la taille des grains et de leur taille moyenne pour la matrice de type n, élaborée à partir de petits et de gros précurseurs*

L'étendue de la taille des grains ainsi que leur taille moyenne sont similaires pour les trois échantillons. La taille des précurseurs initiaux n'influe que très peu sur la taille finale des grains. Quelle que soit la technique de synthèse utilisée (petits ou gros précurseurs, matrice de densification remplie en ou hors BAG), les différents éléments se répartissent de façon similaire. Des nodules de silice sont observés, mais paraissent moins nombreux dans les échantillons élaborés à partir de gros précurseurs. La distribution de leur diamètre apparaît sur la Figure III.30.



*Figure III.30 : Distribution du diamètre des nodules de silice présents dans le matériau dont la matrice est remplie en BAG et hors BAG*

Le diamètre des nodules est principalement distribué entre 20 et 120 nm pour les deux échantillons élaborés à partir de gros précurseurs, avec un diamètre moyen de l'ordre de 60 nm dans les deux cas. Cependant, la fraction surfacique des nodules est supérieure (9 %) pour le matériau dont la matrice est remplie hors BAG, alors qu'elle est de 6 % pour le matériau

dont la matrice de densification est remplie en BAG. Le Tableau III.13 regroupe les paramètres des nodules de silice, présents dans la matrice de type n.

	Petits précurseurs	Gros précurseurs (BAG)	Gros précurseurs (hors BAG)
<S>	10,5 %	5,8 %	8,2 %
<N>	$4,7 \cdot 10^{-5}$ nodule/nm <sup>2</sup>	$2,7 \cdot 10^{-5}$ nodule/nm <sup>2</sup>	$3,4 \cdot 10^{-5}$ nodule/nm <sup>2</sup>
Diamètre moyen	73 nm	58 nm	58 nm

**Tableau III.13 : Récapitulatif de la moyenne surfacique, du nombre moyen et du diamètre moyen des nodules de silice pour la matrice de type n élaborée à partir de petits et gros précurseurs**

La fraction surfacique des nodules est plus importante pour la matrice élaborée à partir de petits précurseurs. Cette différence est confirmée par la concentration en nodules supérieure dans cet échantillon. Les nodules de silice sont plus petits dans les matériaux élaborés à partir de gros précurseurs. Pour renforcer ces résultats, des analyses ICP-OES et IGA de ces trois matériaux densifiés sont effectuées (Tableau III.14).

	Si (% atomique)	Ge (% atomique)	P (% atomique)	O (% atomique)
Petits précurseurs	86,26	8,60	0,74	4,4
Gros précurseurs (BAG)	89,10	9,50	0,82	0,58
Gros précurseurs (hors BAG)	87,95	9,40	0,75	1,9

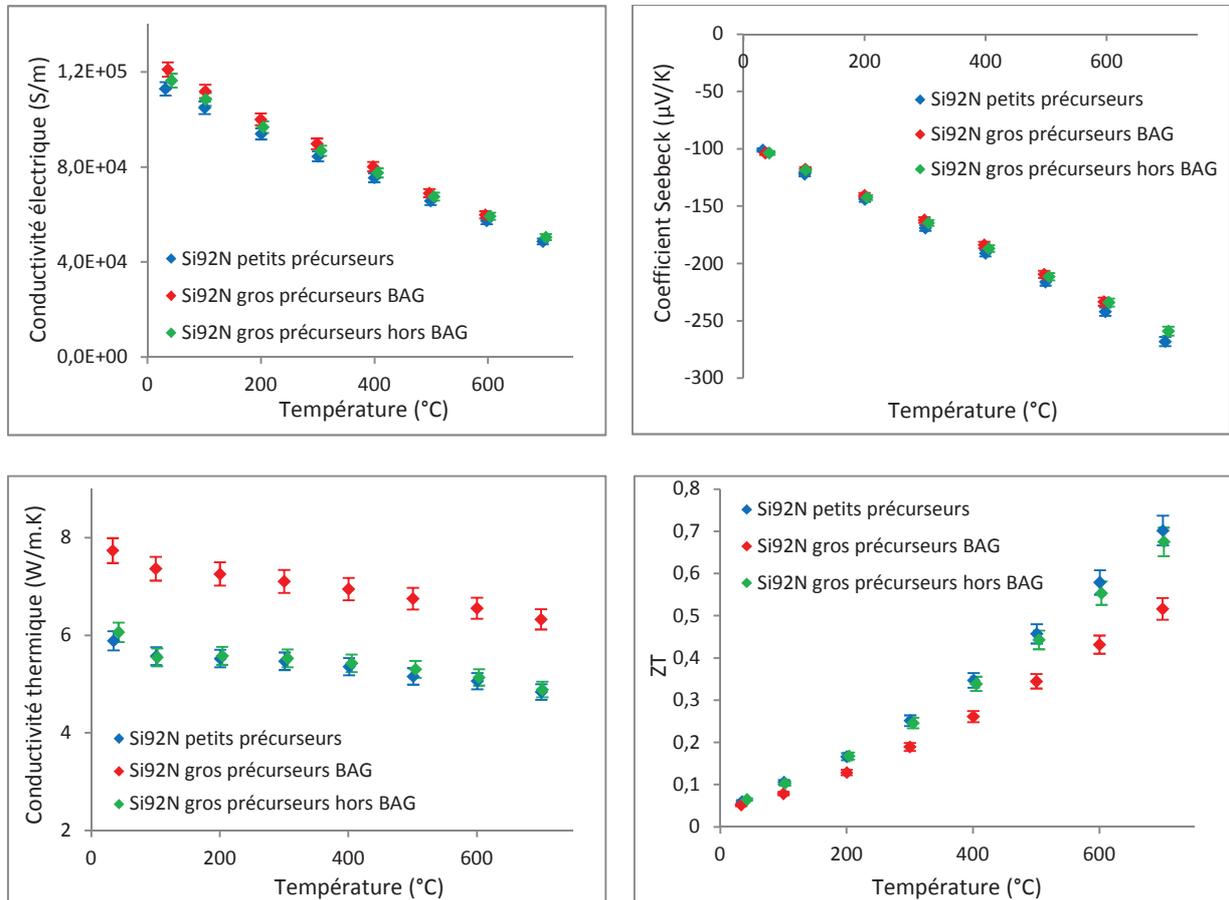
**Tableau III.14 : Analyses ICP-OES et IGA de la matrice n élaborée à partir de petits et gros précurseurs**

Comme l'ont indiqué les analyses ICP-OES et IGA de la poudre, la présence d'oxygène est plus marquée dans la matrice élaborée à partir de petits précurseurs. Les petits précurseurs ayant une surface plus importante sont, dès le départ, plus oxydés que les gros. Concernant, la matrice synthétisée à partir de gros précurseurs, l'oxygène est moins présent lorsque la matrice de densification est remplie en BAG (0,58 % contre 1,9 %).

On obtient trois matériaux avec une microstructure très proche, mais avec des taux et des tailles de nodules de silice variables.

## III.2.2.2 Caractérisations thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques de la matrice de type n élaborée à partir de petits et gros précurseurs sont présentées sur la Figure III.31.



**Figure III.31 : Propriétés thermoélectriques de la matrice de type n élaborée à partir de petits et de gros précurseurs**

La conductivité électrique est similaire pour la matrice élaborée à partir de petits précurseurs et celles synthétisées avec de gros précurseurs, dont les matrices de densification sont remplies en et hors BAG. A température ambiante, la conductivité électrique est de 150 000 S/m et de 48 000 S/m à 700 °C.

Concernant le coefficient Seebeck, il est aussi semblable pour les trois échantillons. En effet, la même quantité de dopant est insérée dans les matériaux. Il est de -100  $\mu\text{V/K}$  à température ambiante, et de -250  $\mu\text{V/K}$  à 700 °C.

La conductivité thermique montre des différences. Elle est supérieure (8 W/m.K) pour la matrice synthétisée à partir de gros précurseurs, dont la matrice de densification est préparée en boîte à gants, alors qu'elle est proche de 6 W/m.K pour les deux autres échantillons. Comme les microstructures et les conductivités électriques sont identiques pour les trois échantillons, la différence de conductivité thermique peut s'expliquer par la variation de la proportion de nodules de silice dans le matériau. Celui dont la concentration en nodule est la plus faible possède la plus forte conductivité thermique. Les nodules étant nanométriques, ils permettent la diffusion des phonons, diminuant ainsi la conductivité thermique. Les nodules étant moins nombreux, d'un facteur 2, dans la matrice synthétisée à partir de gros précurseurs dont la matrice de densification est remplie en BAG), cet effet est moins observé. La conductivité thermique de cet échantillon est donc plus élevée.

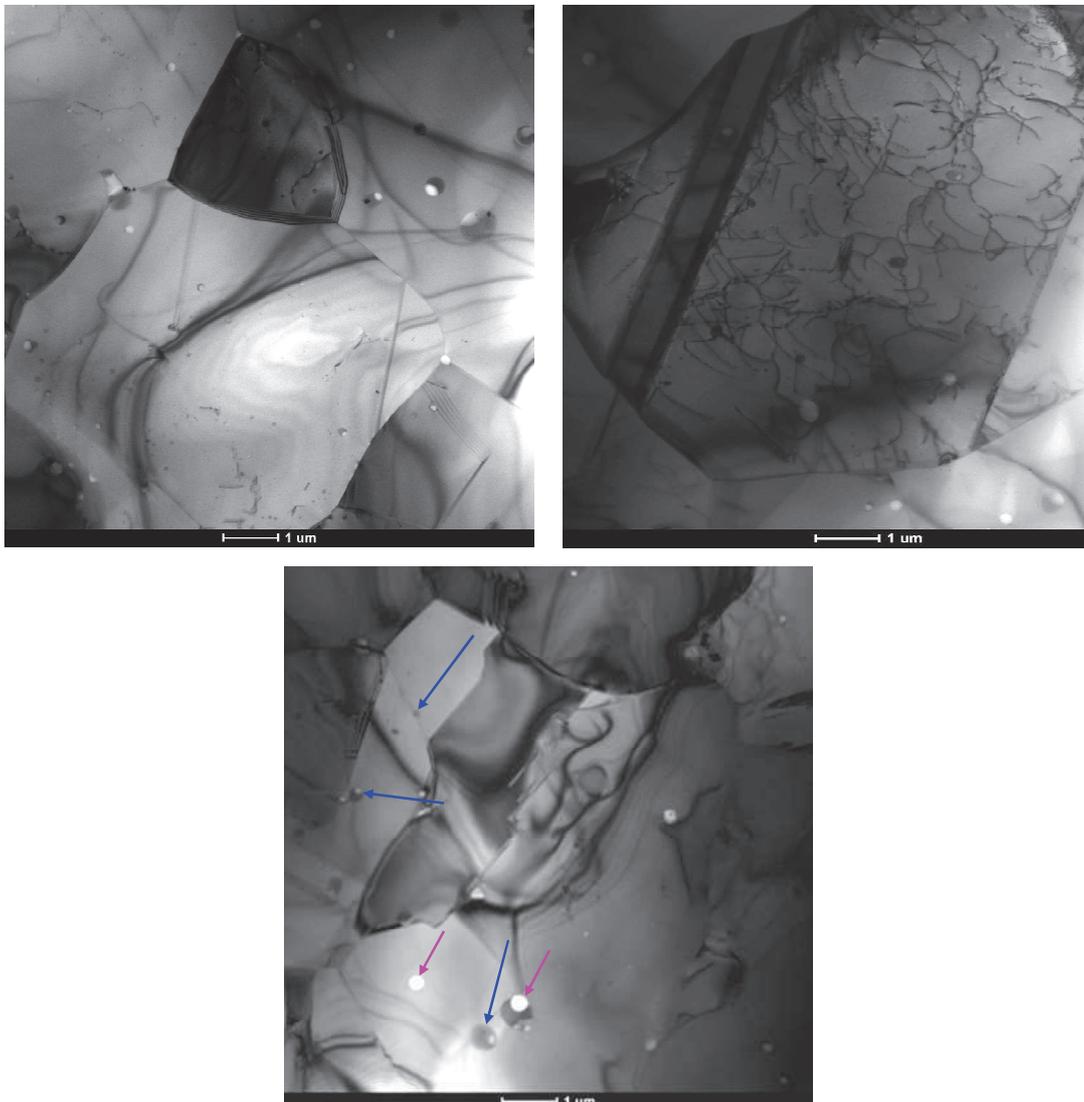
Le facteur de mérite réduit est alors équivalent pour les deux échantillons qui présentent les mêmes propriétés électriques et thermiques : 0,7 à 700 °C. Il est inférieur pour l'échantillon synthétisé à partir de gros grains dont la matrice de densification est remplie en BAG, car la conductivité thermique est plus élevée : 0,5 à 700 °C. La présence de nodules de silice apparaît donc bénéfique.

### III.2.3 Analyse microstructurales et caractérisations thermoélectriques des matrices de type p élaborées à partir de de petits et de gros précurseurs

Les microstructures des échantillons de type n élaborés à partir de petits précurseurs et de gros précurseurs dont la matrice de densification est remplie en BAG et hors BAG, sont observées par microscopie en transmission.

#### III.2.3.1 Analyse microstructurale

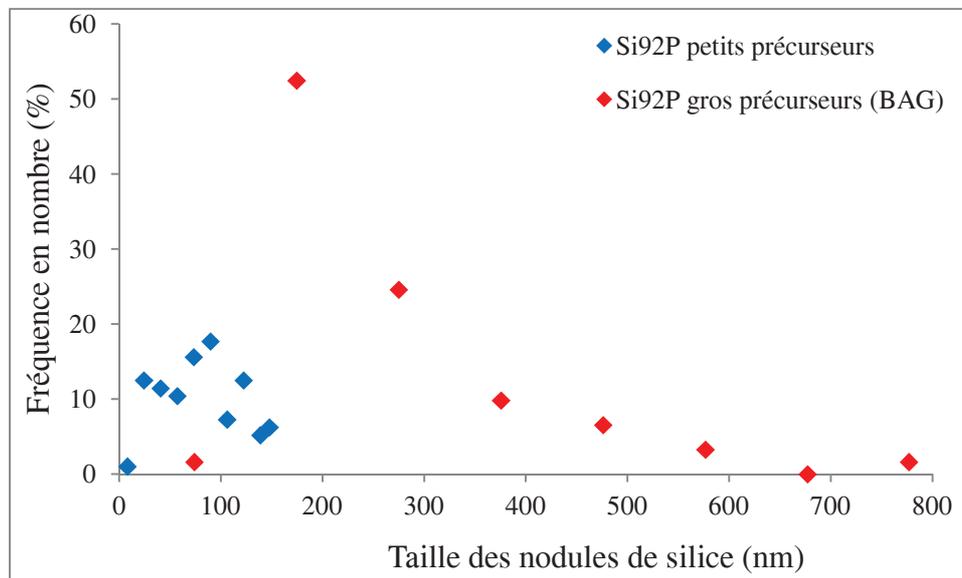
Les vues générales de la matrice de type p élaborée à partir de gros précurseurs sont présentées sur la Figure III.32.



*Figure III.32 : Vues générales obtenues par TEM du matériau de type p élaboré à partir de gros précurseurs, dont la matrice de densification est remplie en BAG*

Le matériau obtenu est polycristallin à grains multi-microniques (plusieurs microns), avec des macles et des nodules de silice en position intragranulaire (flèches bleues). De la porosité sphérique intragranulaire (flèches roses) est aussi observée. La taille de grains est relativement constante d'un endroit à l'autre. Comme pour la matrice de type n élaborée à partir de gros précurseurs, certains grains ont une densité importante de dislocations due à la déformation plastique et au relâchement lors du frittage des contraintes internes générées pendant le mécanosynthèse. La structure étant composée de très gros grains, il est impossible par cette méthode de déterminer les distributions granulométriques. Cette structure peut s'expliquer par une densification effectuée à température trop élevée, à la limite de la fusion qui apparait juste après le bas de la cloche de densification.

L'échantillon dont la matrice de densification est remplie hors BAG étant élaboré dans les mêmes conditions (gros précurseurs et température de densification identique), sa microstructure est semblable à celle du matériau dont la matrice de densification est remplie en BAG. De ce fait, elle n'est pas analysée. La répartition des éléments présents dans cet échantillon est identique à celle de la matrice élaborée à partir de petits précurseurs. Cependant, les nodules sont nettement moins nombreux que dans la matrice élaborée à partir de petits précurseurs. La distribution de leur diamètre est représentée sur la Figure III.33.



*Figure III.33 : Distribution du diamètre des nodules de silice présents dans le matériau dont la matrice est remplie en BAG*

Le diamètre des nodules de la matrice élaborée à partir de gros précurseurs est principalement distribué entre 70 et 600 nm avec un diamètre moyen de 210 nm. Les nodules sont largement

plus gros que dans la matrice élaborée à partir de petits précurseurs. Avec la croissance des grains, la silice s'agglomère, formant ainsi des nodules plus gros. La fraction volumique est très faible, de l'ordre de 1,4 %. Le Tableau III.15 regroupe les paramètres des nodules de silice présents dans la matrice de type p élaborée à partir de petits et de gros précurseurs.

	Petits précurseurs	Gros précurseurs (BAG)
<S>	6,7 %	1,4 %
<N>	$2,1 \cdot 10^{-5}$ nodule/nm <sup>2</sup>	$3,4 \cdot 10^{-7}$ nodule/nm <sup>2</sup>
Diamètre moyen	74 nm	210 nm

**Tableau III.15 : Récapitulatif de la moyenne surfacique, du nombre moyen et du diamètre moyen des nodules de silice pour la matrice de type p élaborée à partir de petits et gros précurseurs**

Que ce soit en termes de fraction surfacique ou de concentration, les nodules sont nettement moins nombreux dans la matrice élaborée à partir de gros précurseurs. Cependant, leur diamètre est largement supérieur. Afin de confirmer que la présence d'oxygène est moins importante dans la matrice élaborée à partir de gros précurseurs (matrice de densification remplie en et hors BAG), des analyses ICP-OES et IGA sont effectuées (Tableau III.16).

	Si (% atomique)	Ge (% atomique)	B (% atomique)	O (% atomique)
Petits précurseurs	86,70	8,60	0,80	3,9
Gros précurseurs (BAG)	89,09	9,50	0,83	0,58
Gros précurseurs (hors BAG)	88,18	9,40	0,82	1,6

**Tableau III.16 : Analyses ICP-OES et IGA de la matrice de type p élaborée à partir de petits et gros précurseurs**

La présence d'oxygène est plus marquée dans la matrice élaborée à partir de petits précurseurs. Comme pour le type n, la matrice synthétisée à partir de gros précurseurs dont la matrice de densification est remplie en BAG contient moins d'oxygène. Dans ce matériau, son taux est de 0,58 % alors que pour l'échantillon dont la matrice de densification est remplie hors boîte à gants, il est de 1,6 %.

L'obtention de matériaux de type p dont la fraction de nodules de silice varie est bien atteinte. Cependant, pour les échantillons à faible concentration en nodules de silice, une croissance des grains, corrélés à la croissance des nodules de silice est observée.

### III.2.3.2 Caractérisations thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques de la matrice de type p élaborée à partir de petits et gros précurseurs sont représentées sur la Figure III.34.

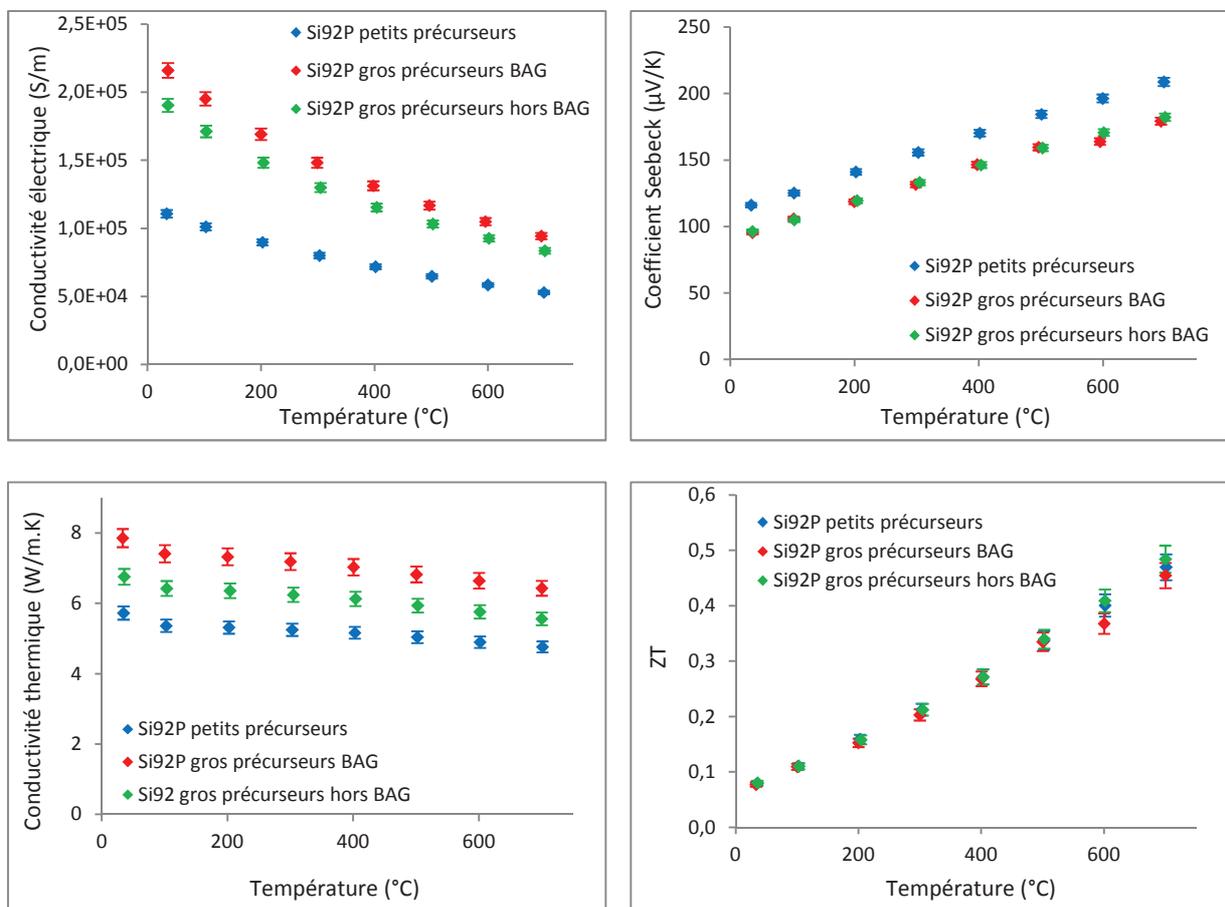


Figure III.34 : Propriétés thermoélectriques de la matrice p élaborée à partir de petits et de gros précurseurs

La conductivité électrique est très différente pour la matrice élaborée à partir de petits et de gros précurseurs. Les matériaux synthétisés à partir de gros précurseurs, dont les conditions de remplissages des matrices de densification sont différentes, ont une conductivité électrique du même ordre de grandeur (environ 200 000 S/m à température ambiante), mais légèrement supérieure pour l'échantillon dont la matrice est remplie en BAG. Concernant la matrice

élaborée à partir de petits précurseurs, elle n'est que de 100 000 S/m. Il semble donc y avoir un lien direct entre la taille des grains et la conductivité électrique des matériaux. Cela pourrait s'expliquer par une ségrégation des porteurs aux joints de grains. De plus, la diffusion des électrons par les joints de grains est aussi plus importante. Les matériaux dont les grains sont fins induisent un plus grand nombre de joints de grains, augmentant la proportion de dopants qui ségrégent. Le nombre de porteurs de charge ainsi que leur mobilité présents dans les matériaux à petits et gros grains sont répertoriés dans le Tableau III.17.

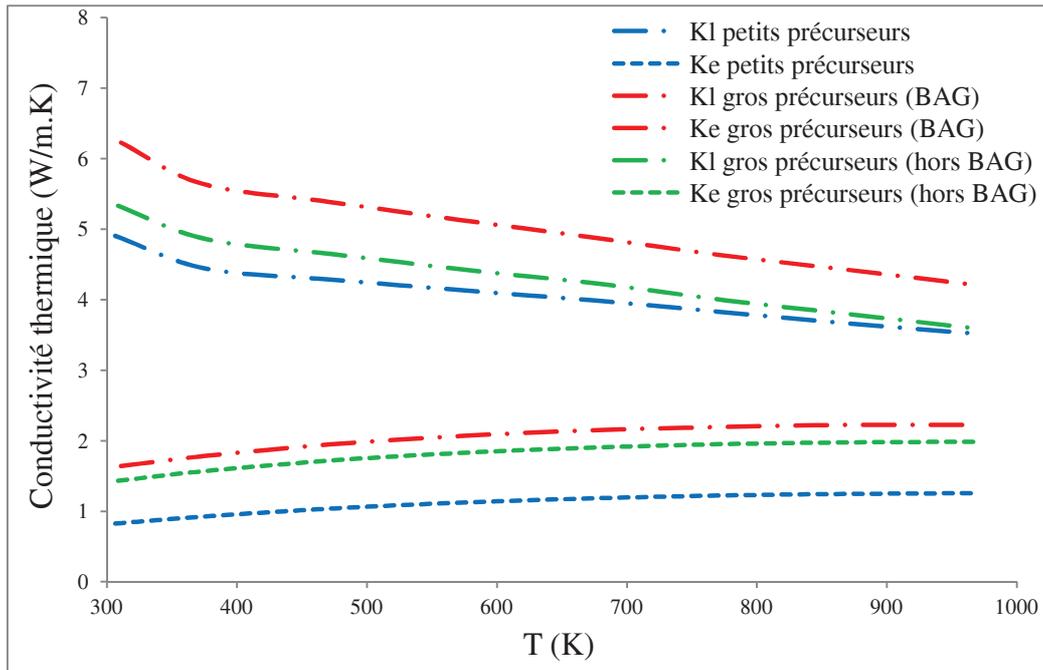
	Porteurs de charge (cm <sup>-3</sup> )	Mobilité des porteurs (cm <sup>2</sup> /V.s)
Petits grains (petits précurseurs)	$2,2 \cdot 10^{20} \pm 4,3 \cdot 10^{19}$	$23 \pm 5$
Gros grains (gros précurseurs en BAG)	$3,4 \cdot 10^{20} \pm 6,2 \cdot 10^{19}$	$41 \pm 6$

**Tableau III.17 : Nombre de porteurs et leur mobilité présents dans les matériaux à petits et gros grains**

Les porteurs de charge sont plus nombreux dans le matériau à gros grains, et leur mobilité est plus importante. C'est pourquoi la conductivité électrique est plus élevée.

L'effet inverse est observé pour le coefficient Seebeck. La quantité de porteurs dans les matériaux à petits grains est diminuée par rapport au même matériau à gros grains, provoquant une augmentation du coefficient Seebeck. Les matériaux élaborés à partir de gros précurseurs, dont les conditions de remplissage des matrices de densification sont différentes, ont leurs coefficients Seebeck identiques. Le coefficient Seebeck est de 95  $\mu$ V/K pour les matériaux à gros grains, et 115  $\mu$ V/K pour la matrice à petits grains à température ambiante.

La conductivité thermique montre aussi des différences. Elle est décroissante en fonction du taux de nodules. Elle passe de 8 W/m.K pour la matrice synthétisée à partir de gros précurseurs, dont la matrice de densification est préparée en boîte à gants, à 6 W/m.K pour la matrice élaborée à partir de petits précurseurs. Afin de déterminer si cette diminution est due à la faible conductivité électrique de cet échantillon ou à la présence des nodules, il est nécessaire de séparer les deux contributions de la conductivité thermique (Figure III.35).



*Figure III.35 : Séparation des contributions de la conductivité thermique des matériaux de type p élaborés à partir de petits et de gros précurseurs*

Comme pour la conductivité électrique, la contribution électronique est supérieure pour les matériaux à gros grains alors que la contribution du réseau est croissante en fonction du taux de nodules de silice dans les matériaux. Afin de déterminer l'influence de ces nodules, il est important de comparer des échantillons à microstructures semblables. C'est pourquoi les échantillons élaborés à partir de gros précurseurs sont comparés.

La contribution du réseau est plus faible pour le matériau dont la matrice de densification est préparée hors BAG (5,3 W/m.K au lieu de 6,2 W/m.K à température ambiante). Le taux d'oxygène, et donc de nodules de silice, dans cet échantillon est plus important, ce qui amène à penser que, comme pour le type n, les nodules de silice sont favorables à la diminution de la conductivité thermique de la matrice p.

Les propriétés électriques et thermiques des trois échantillons sont toutes différentes entre elles. Les échantillons présentant de bonnes propriétés électriques ont de moins bonnes propriétés thermiques, et inversement. Celles-ci se compensent pour donner le même facteur de mérite réduit aux trois échantillons : 0,5 à 700 °C.

Les nodules de silice semblent présenter un avantage pour les propriétés thermoélectriques des matériaux. Grâce à leurs tailles nanométriques, ils diffusent les phonons, diminuant ainsi la conductivité thermique des matériaux. Par la suite, les matériaux seront donc élaborés à partir de petits précurseurs, et les matrices de densification remplies sous atmosphère ambiante.

Afin de déterminer l'influence de la microstructure des matériaux sur les propriétés thermoélectriques, une étude est effectuée sur des matériaux dont les conditions d'élaboration sont les mêmes (taille des précurseurs et quantité de nodules de silice similaires) mais ayant subi différents traitements de densification donc possédant des microstructures différentes.

### III.3 Influence de la température de densification

La microstructure influe sur les propriétés thermoélectriques des matériaux. Pour obtenir cette variation, les matrices de type n et p sont frittées à différentes températures, en haut et en bas de la cloche de densification. Les températures de frittage des matériaux sont regroupées dans le Tableau III.18 :

	Si92 type n (0,7 %)	Si92 type p (0,7 %)
Haut de cloche	1140 °C	1240 °C
Bas de cloche	1250 °C	1320 °C

*Tableau III.18 : Températures de densification des matrices de type n et p déduites de la courbe en cloche de densification*

Comme précédemment, les propriétés thermoélectriques sont mesurées après densification. Elles sont représentées sur les Figure III.36 et Figure III.37 pour les types n et p respectivement.

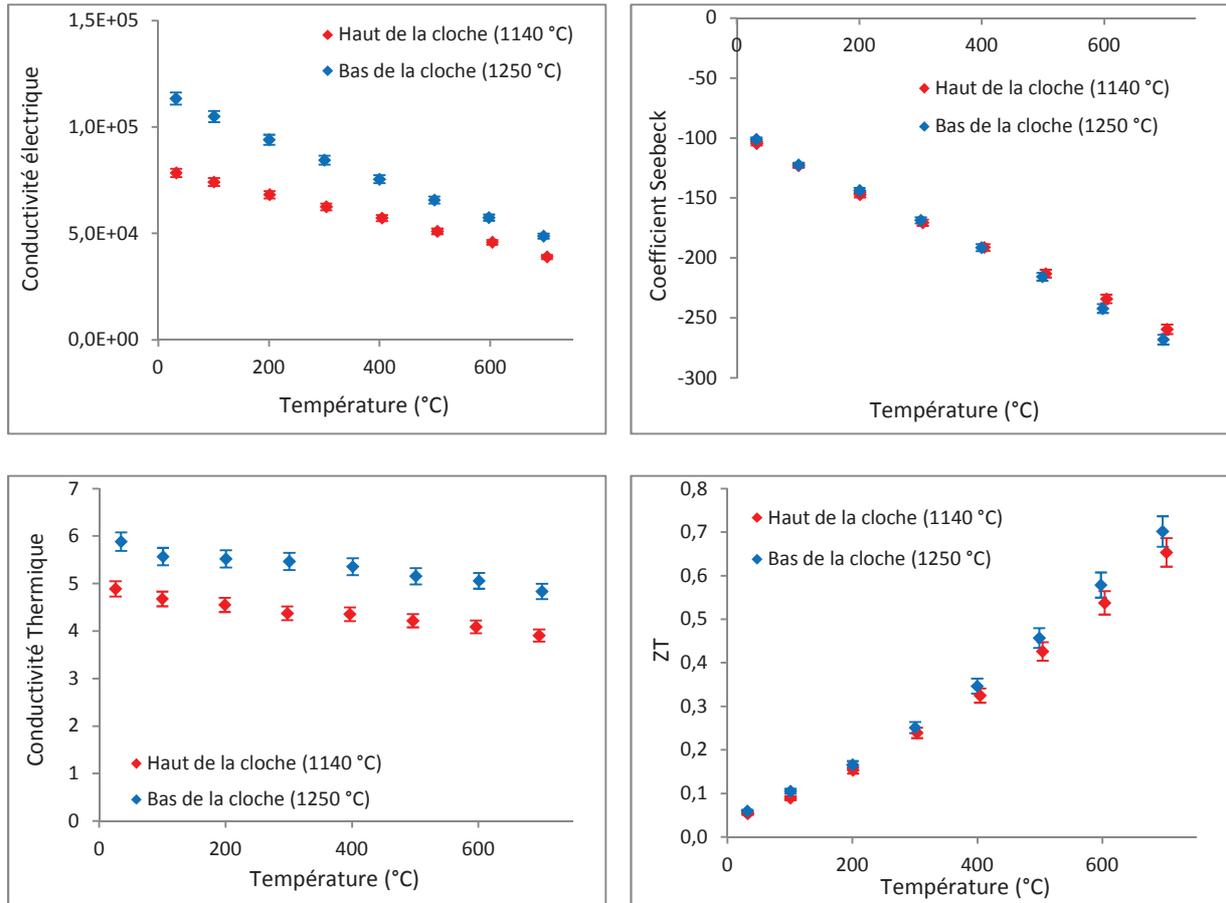
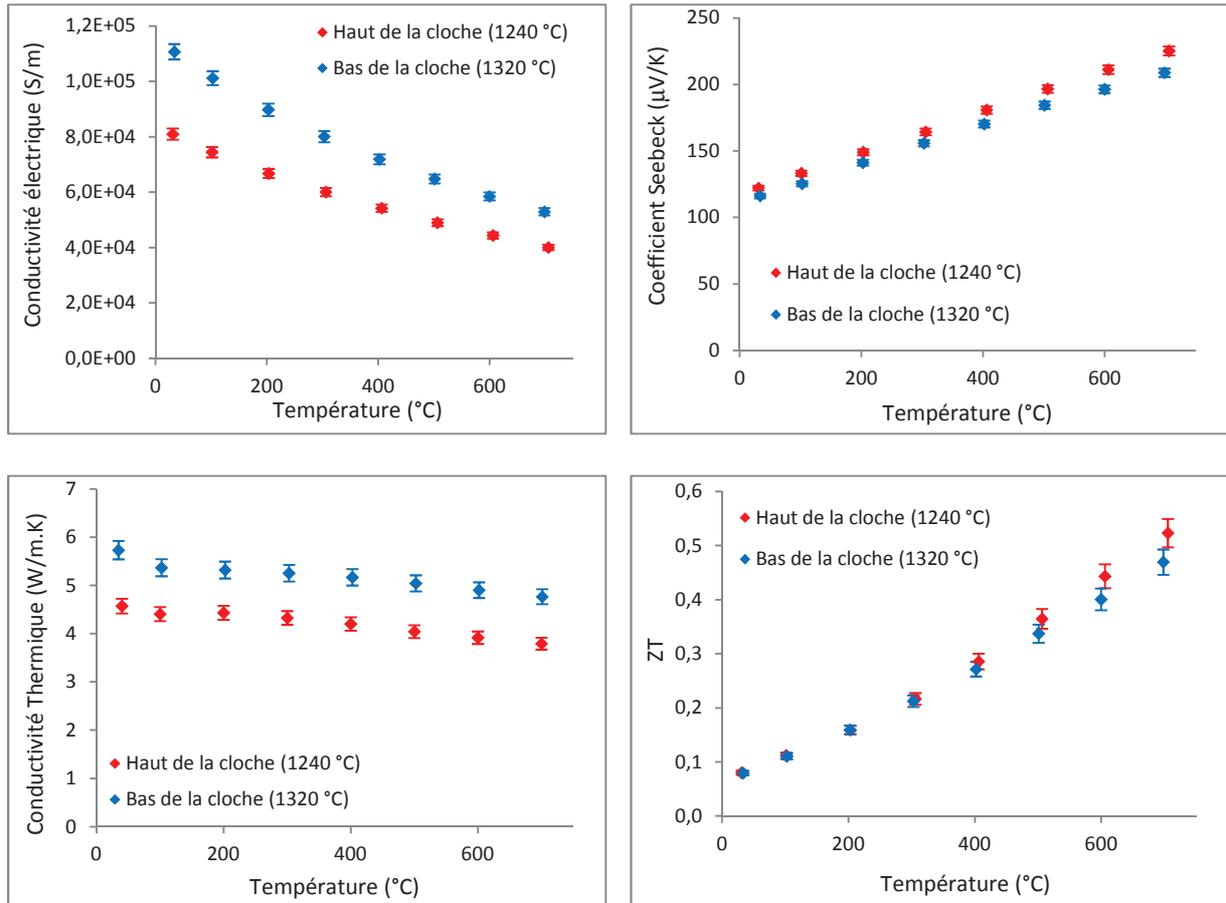


Figure III.36 : Propriétés thermoélectriques de la matrice de type n frittée à différentes positions de la cloche de densification



**Figure III.37 : Propriétés thermoélectriques de la matrice de type p frittée à différentes positions de la cloche de densification**

La densification en haut de la cloche entraîne une conductivité électrique plus faible pour les deux types de matériaux. Elle est de 110 000 S/m à température ambiante pour les matériaux densifiés à haute température (bas de la cloche), tant pour le type n que pour le type p. Alors qu'elle n'est que de 80 000 S/m pour les matériaux de types n et p frittés à plus basse température (haut de la cloche). Ceci peut s'expliquer par la différence de taille de grains. En effet, à plus basse température, la croissance des grains est limitée, ce qui provoque la présence d'un plus grand nombre de joints de grains. Ainsi, l'activité des dopants est limitée, car une plus grande partie ségrège aux joints de grains. Ce phénomène est observé par microscopie en transmission pour le phosphore dans la matrice de type n (Figure III.38), et le nombre de porteurs de charge ainsi que leur mobilité sont regroupés dans les Tableau III.19 et Tableau III.20 pour les types n et p respectivement.

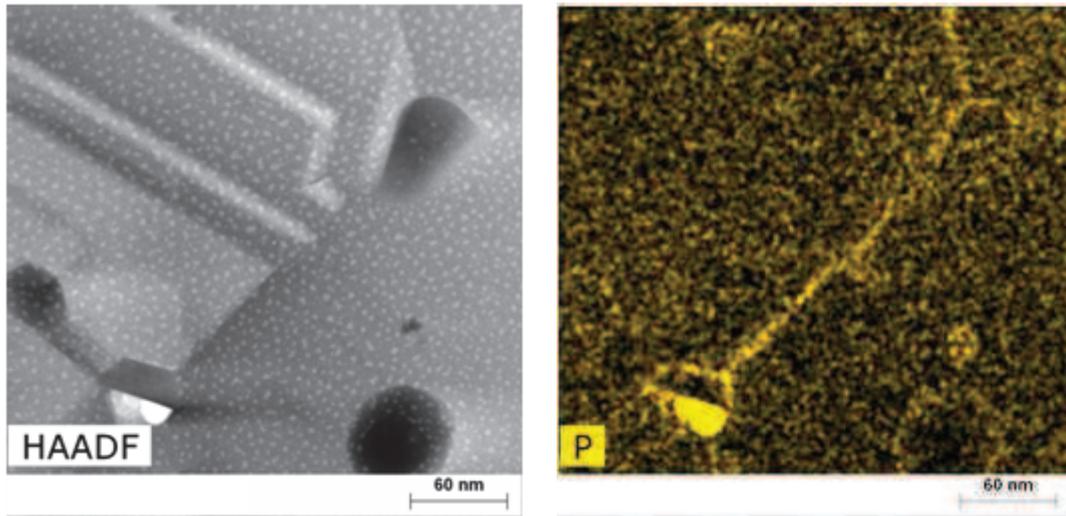


Figure III.38 : Ségrégation du phosphore aux joints de grains observée par MET

	Porteurs de charge (cm <sup>-3</sup> )	Mobilité des porteurs (cm <sup>2</sup> /V.s)
Densification à 1140 °C	$1,2 \cdot 10^{20} \pm 5,8 \cdot 10^{19}$	$26 \pm 5$
Densification à 1250 °C	$1,8 \cdot 10^{20} \pm 4,0 \cdot 10^{19}$	$30 \pm 7$

Tableau III.19 : Nombre de porteurs présents dans les matériaux de type n et leur mobilité

	Porteurs de charge (cm <sup>-3</sup> )	Mobilité des porteurs (cm <sup>2</sup> /V.s)
Densification à 1240 °C	$1,7 \cdot 10^{20} \pm 3,9 \cdot 10^{19}$	$23 \pm 6$
Densification à 1320 °C	$2,2 \cdot 10^{20} \pm 4,3 \cdot 10^{19}$	$31 \pm 5$

Tableau III.20 : Nombre de porteurs présents dans les matériaux de type p et leur mobilité

Le nombre de porteurs de charge est plus important pour les matériaux densifiés à plus haute température, ainsi que leur mobilité. Ces résultats confirment qu'une plus grande part des dopants ségrégent dans les matériaux densifiés à plus basse température (haut de cloche).

Le coefficient Seebeck est similaire pour les matériaux densifiés à basses et hautes températures. Il est de  $|100| \mu\text{V/K}$  à température ambiante pour les matrices de types n et p. La différence en quantité de porteurs n'est pas suffisamment marquée pour avoir un réel

impact sur le coefficient Seebeck. La quantité de porteurs reste dans le domaine optimal. Cependant, il est plus élevé à 700 °C pour le type n, atteignant  $|270| \mu\text{V/K}$  au lieu de 220  $\mu\text{V/K}$  pour le type p.

La taille des grains, en plus d'avoir un impact sur la conductivité électrique, influe aussi sur la conductivité thermique. Plus les grains sont petits, plus elle est faible. C'est pourquoi les matériaux frittés à plus basse température ont une conductivité thermique plus faible. Elle est de 5,8 W/m.K à température ambiante pour les matériaux de types n et p densifiés à haute température (bas de la cloche). Pour les matériaux frittés à plus basse température, elle est plus élevée pour le type n. La conductivité thermique est de 4,9 et 4,5 W/m.K pour le type n et p respectivement. Cependant, un autre paramètre peut entrer en jeu dans la conductivité thermique. La densification à plus faible température entraîne des nodules plus petits. Leur faible dimension engendre une plus faible conductivité thermique.

Ainsi, selon la température de densification, les propriétés thermoélectriques des matériaux sont différentes. Cependant, les diminutions de la conductivité électrique et thermique se compensent, c'est pourquoi le facteur de mérite réduit des matériaux est similaire pour différentes températures de densification. Respectivement, les facteurs de mérite des matrices de types n et p sont égaux à 0,7 et 0,5 à 700 °C.

#### III.4 Stabilité des matrices de types n et p

La stabilité des matrices, synthétisées à partir de petits précurseurs et frittées en haut et en bas de la cloche de densification, est étudiée. Tout d'abord, les matrices sont cyclées avec trois montées et descentes en température afin de vérifier la stabilité des dopants. Des vieillissements de 10 heures puis de 3 semaines sont aussi effectués, à 500 °C. Le choix de cette température se base sur l'étude de N. Savvides et D. M. Rowe [SAV 81] qui ont montré que l'alliage Si-Ge est moins stable dans la gamme de température 450 – 650 °C.

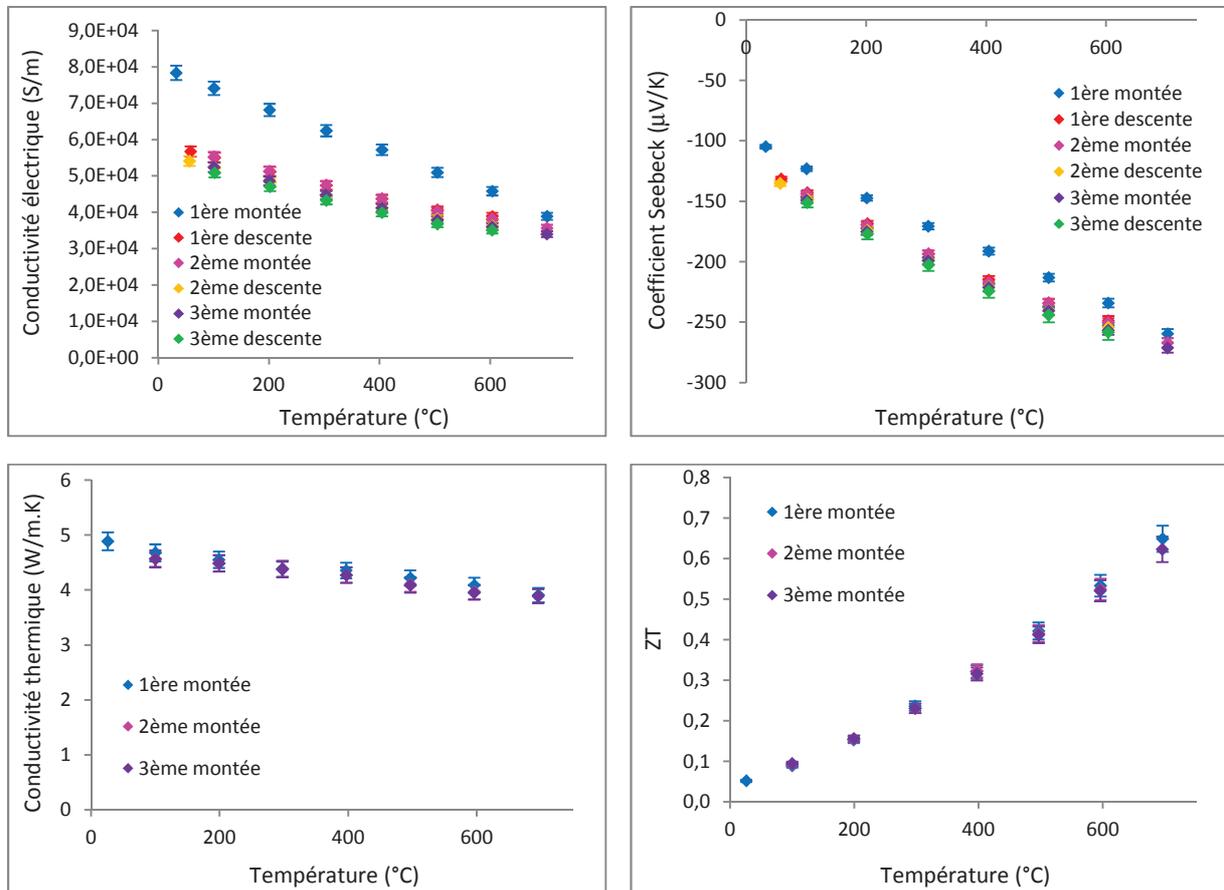
### III.4.1 Cyclage

Les propriétés électriques et thermiques sont mesurées lors de la montée et descente en température des échantillons de types n et p.

#### III.4.1.1 Type n

##### III.4.1.1.1 Matrice densifiée à 1140 °C

Les propriétés thermoélectriques de la matrice de type n frittée en haut de la cloche de densification (1140 °C) sont présentées sur la Figure III.39.



**Figure III.39 : Propriétés thermoélectriques lors des cycles de montée et descente en température de la matrice de type n densifiée à 1140 °C**

La conductivité électrique de la matrice de type n est de 78 000 S/m à température ambiante lors de la première montée en température. Un décrochage est observé lors de la redescente en température. Elle chute à 54 000 S/m à basse température. Cependant, les second et troisième cycles mesurent les mêmes valeurs, ce qui signifie que les dopants sont stabilisés.

Le même effet est observé pour le coefficient Seebeck. Il est plus faible, en valeur absolue, lors de la première montée en température, proche de  $|105| \mu\text{V/K}$  à température ambiante. Il augmente lors de la redescente à  $|135| \mu\text{V/K}$  et se stabilise lors des autres cycles en température. La diminution de la conductivité électrique et l'augmentation du coefficient Seebeck se compense. Le facteur de puissance reste donc constant d'un cycle à l'autre.

Quant à la conductivité thermique, aucune évolution n'est observée. Elle reste proche de  $3,9 \text{ W/m.K}$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le facteur de mérite réduit reste constant d'un cycle à l'autre. Il est proche de  $0,65$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### III.4.1.1.2 Matrice densifiée à $1250 \text{ }^\circ\text{C}$

Après une première mesure des propriétés thermoélectriques de la matrice de type n frittée en bas de la cloche de densification ( $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ), trois cycles de montées et descentes en températures sont effectués. Les propriétés thermoélectriques mesurées sont présentées sur la Figure III.40.

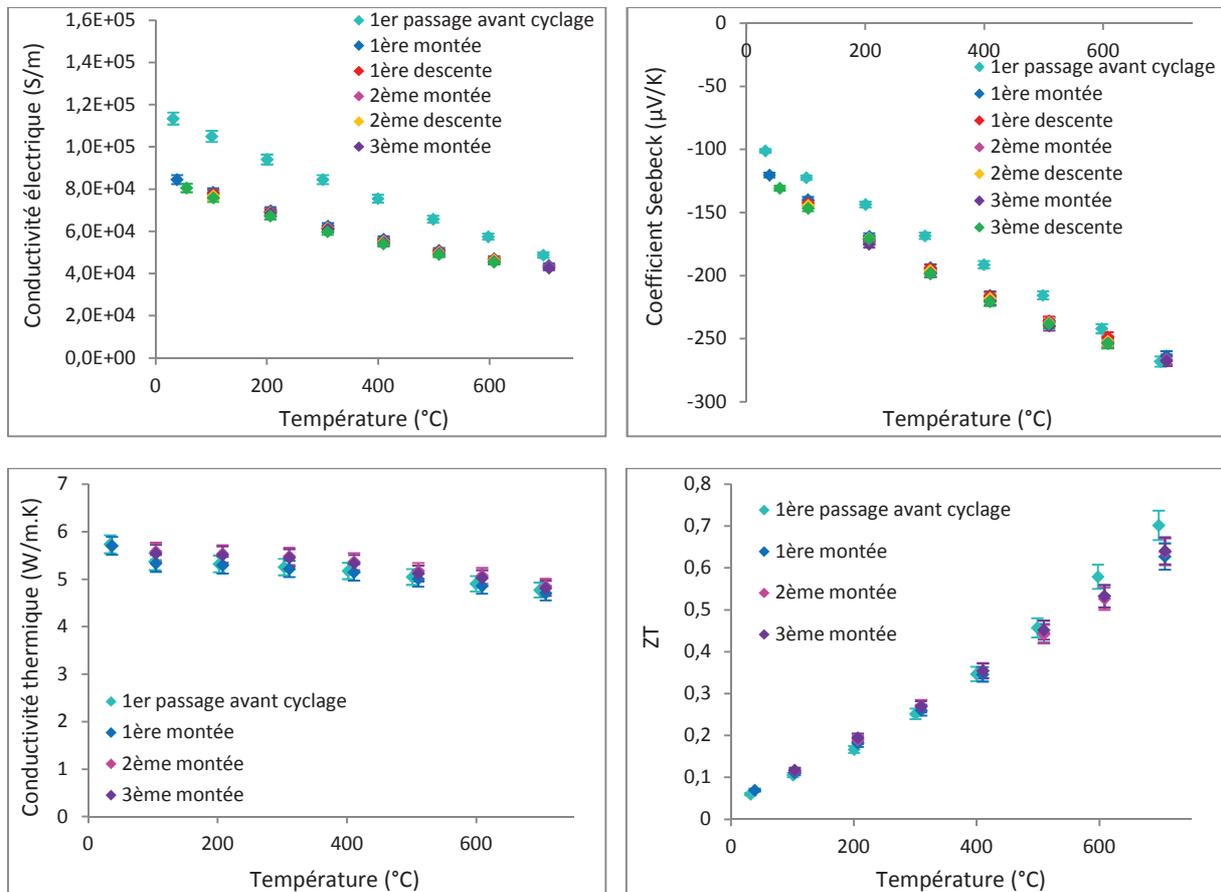


Figure III.40 : Propriétés thermoélectriques lors des cycles de montée et descente en température de la matrice de type n densifiée à  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$

La conductivité électrique est plus élevée lors de la première mesure avant cyclage. Elle est de 113 000 S/m à température ambiante, alors qu'elle chute à 84 000 S/m lors des cycles. Les dopants se stabilisent donc dès que la première montée en température est effectuée.

Le phénomène inverse est observé sur l'effet Seebeck. Il passe de |100|  $\mu\text{V/K}$  lors de la première mesure à |130|  $\mu\text{V/K}$  lors des cycles.

Le facteur de puissance demeure alors inchangé entre la première mesure et après stabilisation des dopants. Aucune différence n'est observée sur conductivité thermique. Elle est proche de 5,7 W/m.K à température ambiante. Ainsi, comme pour la matrice densifiée à plus basse température (1140°C), le facteur de mérite réduit reste constant d'un cycle à l'autre. Il est proche de 0,68 à 700 °C.

### III.4.1.2 Type p

#### III.4.1.2.1 Matrice densifiée à 1240 °C

Les propriétés thermoélectriques de la matrice de type p frittée en haut de la cloche de densification (1240 °C) sont présentées sur la Figure III.41.

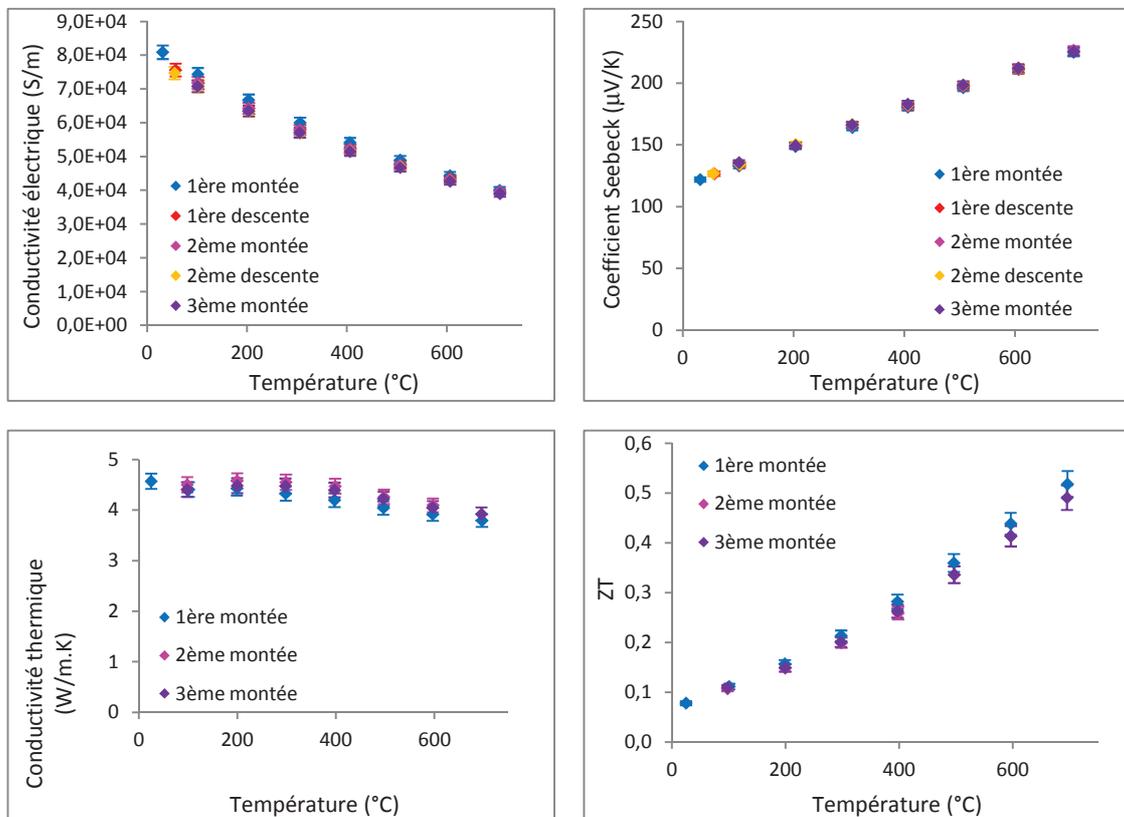


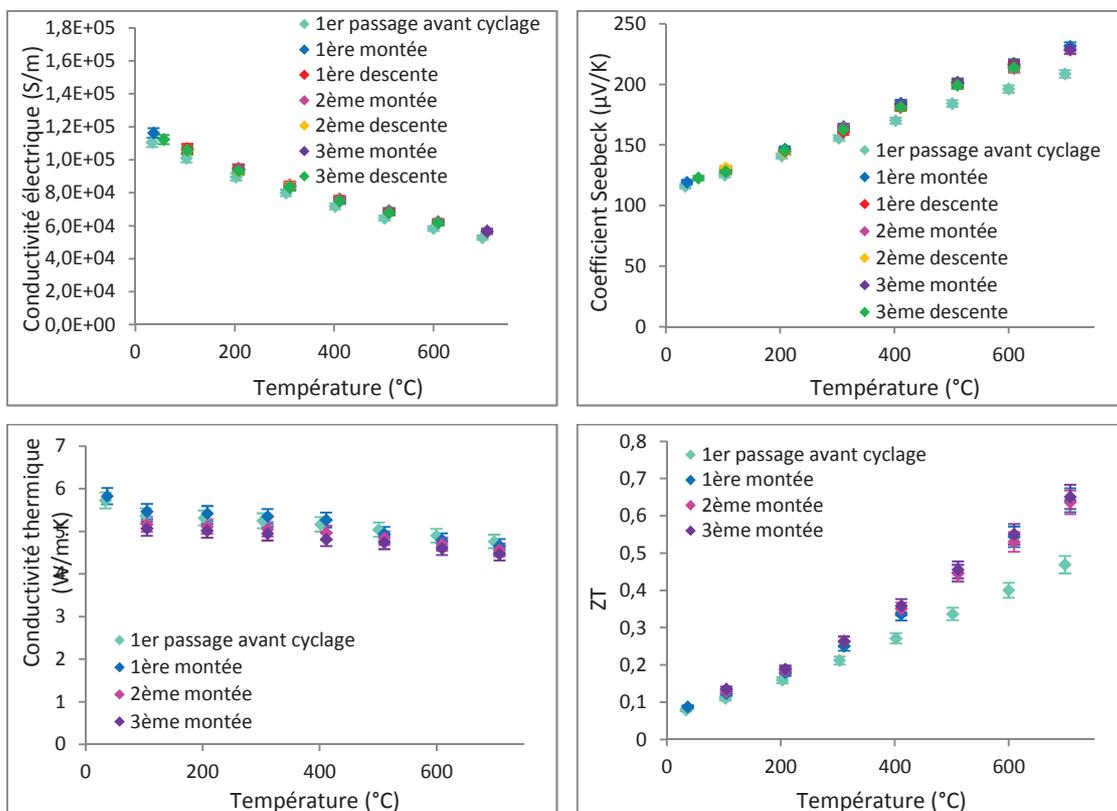
Figure III.41 : Propriétés thermoélectriques lors des cycles de montée et descente en température de la matrice de type p densifiée à 1240 °C

Contrairement au type n, aucune variation n'est observée sur les propriétés thermoélectriques lors des montées et descentes en température. La conductivité électrique reste proche de 39 000 S/m et le coefficient Seebeck de 225  $\mu\text{V}/\text{K}$  à 700 °C. Quant à la conductivité thermique, elle est de 3,9 W/m.K, ce qui donne au matériau un facteur de mérite réduit de 0,52 à haute température.

Dans le cas d'une densification à 1240 °C, il est évident que le bore est un dopant plus stable que le phosphore dans la matrice Si-Ge. Quant au phosphore, il se stabilise après une montée en température.

#### III.4.1.2.2 Matrice densifiée à 1320 °C

Après une première mesure des propriétés thermoélectriques de la matrice de type p frittée en bas de la cloche de densification (1320 °C), trois cycles de montées et descentes en températures sont effectués. Les propriétés thermoélectriques mesurées sont présentées sur la Figure III.42.



**Figure III.42 : Propriétés thermoélectriques lors des cycles de montée et descente en température de la matrice de type p densifiée à 1320 °C**

Comme pour la matrice de type p densifiée à 1240 °C aucune variation n'est observée sur la conductivité électrique lors des montées et descentes en température. Elle reste proche de 57 000 S/m à 700 °C. Le coefficient Seebeck est plus faible lors de la première montée en température avant cyclage. Il est de 210  $\mu\text{V/K}$  puis se stabilise à 230  $\mu\text{V/K}$  à 700 °C. La conductivité thermique diminue légèrement lors des cyclages. Elle passe de 4,7 W/m.K à haute température lors du premier passage à 4,4 après cyclage. Ainsi, le facteur de mérite réduit est augmenté après cyclage. Il est égal à 0,65 à 700 °C, alors qu'il est égal à 0,55 lors du premier passage.

#### III.4.2 Vieillissement de la matrice

Les matrices de types n et p sont vieilles pendant trois semaines à 500 °C sous flux d'argon afin de vérifier que les nodules de silice restent nanométriques dans le temps et en température, afin qu'ils ne détériorent les propriétés thermiques de la matrice. Les propriétés électriques et thermiques sont mesurées lors de la montée et descente en température des échantillons de types n et p. Cependant, aucune différence n'est observée lors des cyclages en température, c'est pourquoi seule la première montée en température est présentée par la suite. Les dopants sont donc stabilisés lors des vieillissements.

Les propriétés thermoélectriques de la matrice de type n frittée à 1140 °C et de la matrice de type p densifiée à 1240 °C vieillie pendant trois semaines sont présentées sur la Figure III.43 et la Figure III.44 respectivement.

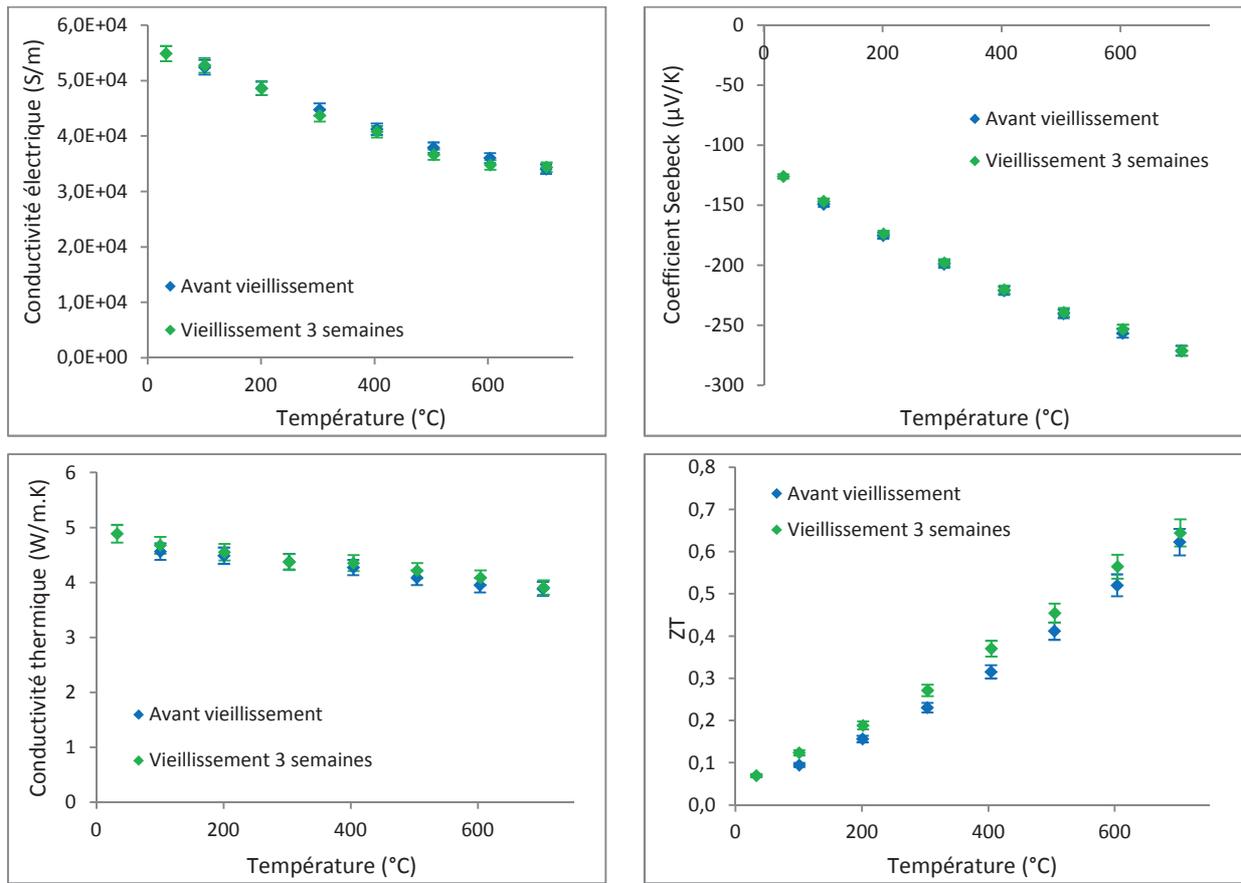
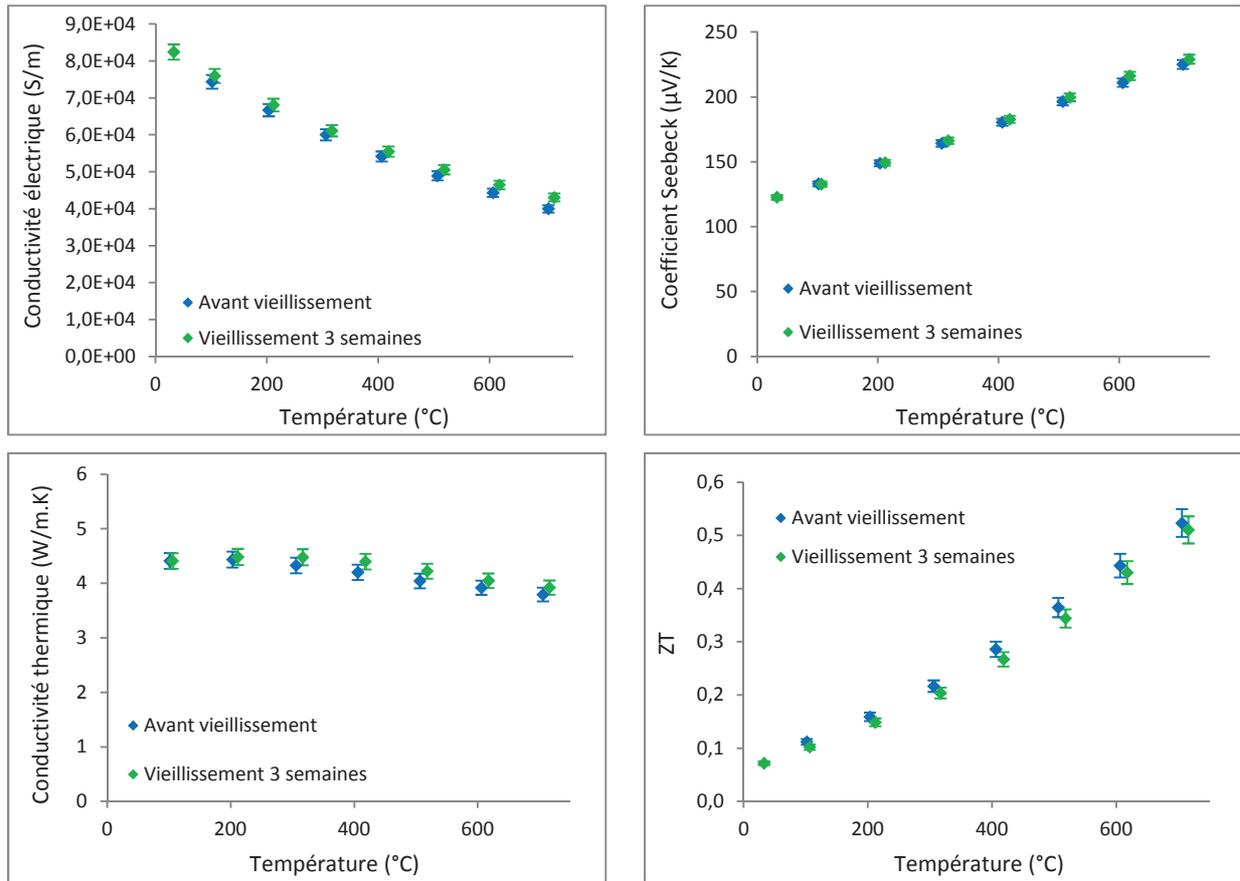


Figure III.43 : Propriétés thermoélectriques de la matrice de type n vieillie pendant 10 heures et trois semaines



**Figure III.44 : Propriétés thermoélectriques de la matrice de type p vieillie pendant 10 heures et trois semaines**

La conductivité électrique n'évolue pas en température dans le temps. A température ambiante, elle reste proche de 55 000 S/m pour la matrice de type n et de 82 000 S/m pour la matrice de type p. Il est de même pour le coefficient Seebeck. Il est de  $125 \mu\text{V/K}$  à température ambiante pour le type n et le type p.

La microstructure et les dopants semblent alors être stables en température dans le temps, évitant la détérioration des propriétés électriques des matériaux

Aucune évolution n'est observée sur la conductivité thermique des deux matériaux. Elle est de 4,8  $\text{W/m.K}$  et de 4,4  $\text{W/m.K}$  pour les types n et p respectivement. Les nodules de silice semblent alors être stables en température dans le temps, évitant la détérioration des propriétés thermiques des matériaux.

Ainsi, le ZT est identique après 3 semaines de vieillissement. A 700 °C, il est de 0,65 et de 0,5 pour les types n et p respectivement.

### III.5 Conclusion

Les matrices  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  de types n et p ont de meilleures performances thermoélectriques lorsqu'elles sont dopées avec 0,7 % de phosphore et de bore respectivement. Leur facteur de mérite réduit est de l'ordre de 0,7 et 0,5 à 700 °C respectivement.

De nombreux nodules de silice nanométriques sont présents dans ces matériaux. L'étude effectuée sur l'influence de ces nodules, en faisant varier leur quantité par différentes techniques d'élaboration, a montré qu'ils sont bénéfiques aux matériaux. En effet, leur taille nanométrique (60 nm) contribue à la diminution de la conductivité thermique, améliorant ainsi le facteur de mérite réduit des échantillons. Lorsque la proportion de nodules au sein du matériau est doublée, la conductivité thermique est diminuée de 22 % et de 28 % pour le type n et le type p respectivement.

Afin d'observer l'évolution des propriétés thermoélectriques avec la microstructure des matrices (petits et gros grains), le frittage est effectué à deux températures différentes, situées en haut et en bas de la cloche de densification. Les propriétés électriques sont plus élevées pour les matrices à gros grains, alors que la conductivité thermique est plus faible pour les matériaux à petits grains. Les matériaux obtenus sont différents thermoélectriquement, mais le facteur de mérite réduit pour les matériaux frittés à différentes températures est le même. Cela signifie qu'intégrés dans un module optimisé, c'est-à-dire avec une impédance électrique et thermique adapté à l'environnement extérieur, ces matériaux pourront fournir une puissance électrique équivalente. Cependant, les dimensions et le nombre de plots thermoélectriques seront différents et suivant l'application l'un ou l'autre des matériaux pourra être plus avantageux.

Par la suite, la stabilité des matrices est étudiée. Des cyclages allant de la température ambiante à 700 °C sont effectués. Ils permettent de stabiliser les dopants. Le matériau dopé au bore est beaucoup plus stable que celui dopé au phosphore, car aucune évolution des propriétés électriques n'est observée pour la matrice de type p. Des vieillissements de trois semaines à 500 °C sont réalisés afin d'étudier l'impact du vieillissement sur les propriétés thermoélectriques, et donc l'effet sur les dopants et les nodules de silice. La conductivité thermique des matériaux n et p reste constante, ce qui signifie que la taille des nodules de silice n'augmente pas à 500 °C. Après 3 cyclages allant de la température ambiante à 700 °C, les propriétés électriques ne sont pas modifiées, renseignant sur la stabilité des dopants. Les matrices n et p sont donc stables dans le temps et en température.

# Chapitre IV

Détermination des  
nanoinclusions stables  
dans la matrice par la  
méthode CalPhad

## **IV. DETERMINATION DES NANOINCLUSIONS STABLES DANS LA MATRICE PAR LA METHODE CALPHAD**

<b>IV.1</b>	<b>Description de la méthode CALPHAD.....</b>	<b>166</b>
IV.1.1	Calcul d'un diagramme de phases .....	166
IV.1.2	Optimisation d'un diagramme de phases selon la méthode CALPHAD .....	168
IV.1.3	Les différents modèles thermodynamiques.....	170
<b>IV.2</b>	<b>Description et optimisation des systèmes binaires .....</b>	<b>174</b>
IV.2.1	Système Si-Ge .....	174
IV.2.2	Système Mo-Si .....	176
IV.2.3	Système Mo-Ge.....	178
<b>IV.3</b>	<b>Optimisation du diagramme ternaire.....</b>	<b>194</b>
IV.3.1	Calcul du diagramme ternaire .....	194
IV.3.2	Vérifications expérimentales.....	196
<b>IV.4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>199</b>

Afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques des matériaux, des nanoparticules peuvent être introduites au sein de la matrice. Comme présenté précédemment, les siliciures sont les inclusions les plus adaptées. D'après l'étude de N. Mingo et al. [MIN 09], les siliciures réduisant le plus efficacement la conductivité thermique sont à base de tungstène, d'ytterbium, d'osmium, de molybdène et de ruthénium.

Cependant, pour être vraiment efficaces, les nanoinclusions doivent :

- avoir un paramètre de maille proche de celui de la matrice,
- être stables à la température d'application du matériau,
- être stables à la température de densification du matériau.

Les siliciures de ces métaux ont une température de fusion supérieure à celle de la matrice, ils sont donc stables à la température d'application du matériau. Cependant, les paramètres de maille sont sensiblement différents de celui de la matrice. La différence majeure se situe au niveau du coût de la matière première. Le molybdène et le tungstène sont les métaux les moins onéreux. Dans cette étude, nous avons retenu le molybdène. C'est pourquoi le diagramme ternaire Mo-Si-Ge est étudié dans ce chapitre.

Les diagrammes de phases sont nécessaires pour étudier les propriétés et la stabilité des matériaux. Cependant les nombreux diagrammes de phase actuellement disponibles dans la littérature résultent exclusivement d'études expérimentales et bien souvent ils ne sont pas exploitables du fait des données discordantes. Afin de vérifier la qualité de ces diagrammes, il est nécessaire de procéder à une expertise approfondie et de les modéliser. Le degré de confiance qu'on peut ensuite leur apporter dépend de la qualité et de la diversité des données expérimentales disponibles et utilisées au cours de l'optimisation, que ce soit en termes de quantité ou de qualité. Ce chapitre a pour objectif de présenter les principes de la modélisation CalPhad qui permettront de comprendre l'optimisation des diagrammes binaires nécessaires à notre étude qui seront présentés par la suite. Ce chapitre terminera sur un premier essai d'optimisation du diagramme ternaire compte tenu du peu de données disponibles.

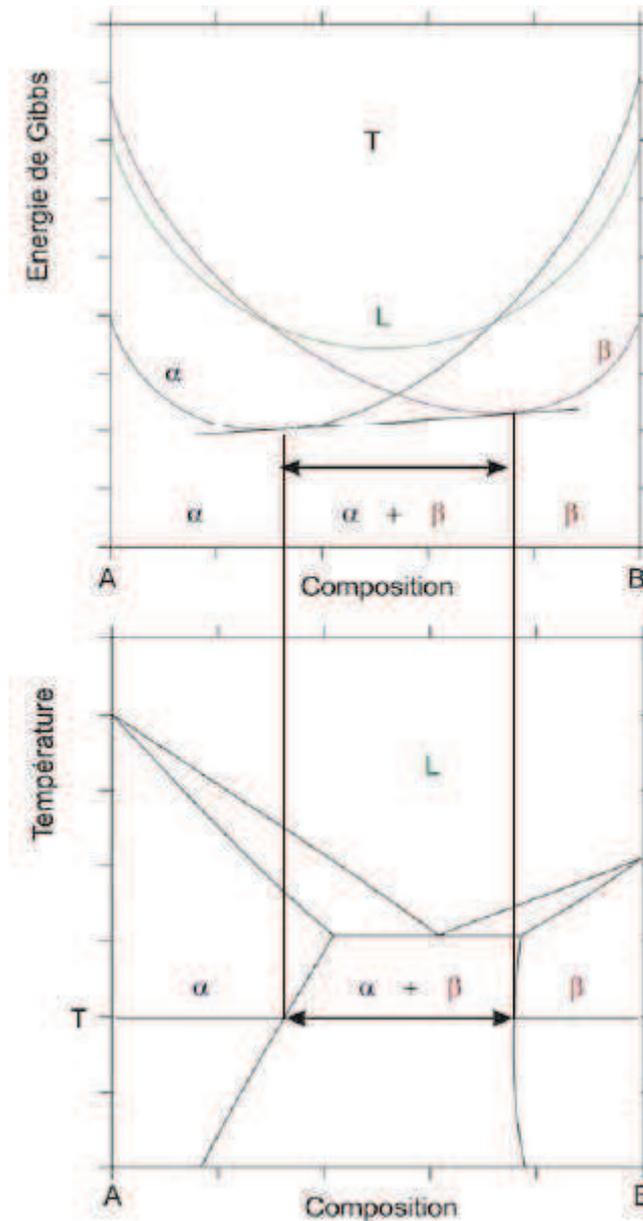
## IV.1 Description de la méthode CALPHAD

Il est difficile de décrire thermodynamiquement les systèmes multi-constitués à partir de méthodes uniquement expérimentales, à commencer par des systèmes ternaires. C'est pourquoi le recours à la modélisation est indispensable. La construction d'un diagramme de phases nécessite la description de l'enthalpie libre des phases appartenant au système. Pour cela, une méthodologie appelée méthode CalPhad (CALculation of PHase Diagrams) est utilisée. Des modèles thermodynamiques décrivent l'énergie de Gibbs de chaque phase. Les données expérimentales ou les résultats de calculs ab initio permettent d'ajuster les coefficients des expressions des énergies.

Dans ce chapitre, le principe de calcul d'un diagramme de phases, son optimisation et enfin les modèles utiles disponibles pour la description des phases seront détaillés.

### IV.1.1 Calcul d'un diagramme de phases

Dans un système polyphasé, le calcul de l'équilibre se détermine par minimisation de l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) du système. Cette fonction thermodynamique est la plus importante. Pour comprendre l'importance de cette fonction, il faut s'intéresser à la force motrice qui relie la stabilité d'une phase et son enthalpie libre. Le plan tangent aux surfaces des énergies de Gibbs des phases stables est appelé plan des tangentes communes. Ce concept est illustré sur la Figure IV.1, pour laquelle on considère un système binaire A-B.



*Figure IV.1 : Courbes d'enthalpies libres d'un système A-B et diagramme de phases du système A-B à une température T*

La tangente commune aux phases  $\alpha$  et  $\beta$  est représentée en noir sur la Figure IV.1 à la température T. De la même façon, les équilibres sont calculés pour chaque température. C'est ainsi que le diagramme de phase est déterminé.

Parmi d'autres outils, le logiciel ThermoCalc [SUN 85] calcule l'équilibre d'un système par minimisation de l'énergie de Gibbs. Par la suite, le logiciel peut tracer le diagramme de phases ainsi que les fonctions thermodynamiques du système (G, Cp, H, S. . .) en fonction des variables choisies.

### IV.1.2 Optimisation d'un diagramme de phases selon la méthode CALPHAD

Cette partie abordera la détermination des données expérimentales et des modèles thermodynamiques qui sont nécessaires pour l'optimisation d'un système.

#### IV.1.2.1 Choix des données expérimentales

La détermination expérimentale d'un système passe par la synthèse et la caractérisation des phases présentes et des compositions intermédiaires.

Les données expérimentales utiles pour optimiser un système peuvent provenir :

- d'analyses structurales (diffraction de rayons X, microscopie, analyse chimique...),
- des mesures de température de transition de phase, de températures d'invariants, de solidus ou de liquidus, et de limites de solubilités (ATD, DSC),
- des mesures thermodynamiques : enthalpie de formation, de transformation ou de mélange, activité, potentiel chimique, chaleur spécifique (DSC).

Lorsque les déterminations expérimentales ne sont pas envisageables, il est possible d'obtenir les enthalpies de formation ou de mélange par calculs *ab initio*. Ils consistent à calculer les propriétés d'un matériau donné (molécule ou cristal) via son état électronique. L'absence de paramètres empiriques permet à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience.

Pour la modélisation, il est important de :

- sélectionner les données en fonction de la fiabilité des mesures (conditions expérimentales, pureté des éléments de départ, type d'appareillage utilisé...),
- connaître les incertitudes de mesure.

Après avoir choisi les données expérimentales, les modèles thermodynamiques adaptés aux phases à modéliser doivent être déterminés.

#### IV.1.2.2 Choix des modèles thermodynamiques

Pour permettre une bonne optimisation d'un système, il est nécessaire de connaître la nature des phases à modéliser. Cela comprend leurs données cristallographiques et le fait qu'elles soient stœchiométriques ou non afin de leur associer le bon modèle. Les différents modèles disponibles pour modéliser les différentes phases seront détaillés dans le troisième paragraphe. L'optimisation consiste à déterminer et ajuster les valeurs des paramètres des modèles.

#### IV.1.2.3 Principe de l'optimisation

L'ajustement des différents paramètres des fonctions thermodynamiques est effectué à l'aide de la méthode des moindres carrés. Elle permet de déterminer les enthalpies libres de formation des composés et des phases et les valeurs des termes d'interactions à partir des données expérimentales. Une pondération est attribuée en fonction de la qualité des données et de leur importance supposée initialement. C'est là que réside toute la difficulté du problème.

Une bonne optimisation repose sur deux points importants :

- l'accès à de nombreuses données expérimentales effectuées dans les meilleures conditions possibles provenant de mesures thermodynamiques ou des données calculées,
- le choix de modèles appropriés.

Pour un système, il existe une infinité d'optimisations. Elles dépendent des données choisies et de leur pondération mais aussi des modèles et de leur nombre de paramètres. L'optimisation la plus correcte est celle qui met en jeu le minimum de paramètres. Elle s'effectue à l'aide de modules spécialisés de logiciels commerciaux tels que Factsage, Pandat, ou encore Thermocalc. Au cours de ce travail, nous avons essentiellement utilisé Thermocalc pour tous les calculs thermodynamiques (optimisation et calcul de diagrammes de phases).

### IV.1.3 Les différents modèles thermodynamiques

Cette partie a pour but de décrire le formalisme mathématique utilisé pour la description des phases. Nous aborderons tout d'abord la description des éléments purs, puis celle des composés stœchiométriques ainsi que des solutions de substitution pour enfin détailler le modèle en sous-réseaux.

#### IV.1.3.1 Description des éléments purs

Dans leur structure stable, la description des éléments purs est définie par le SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). Le groupe SGTE les présente sous la forme :

$$G_i^\varphi(T) - H_i^{SER}(298.15K) = f(T)$$

*Eq. IV.1*

où  $G_i^\varphi(T)$  est l'enthalpie libre molaire de l'élément  $i$  dans la structure  $\varphi$  à la température  $T$ ,  $H_i^{SER}(298.15K)$  est l'enthalpie molaire de l'élément  $i$  dans son état SER (Stable Element Reference). L'état SER est l'état de référence dans la structure cristallographique stable de l'échantillon à une température de 298,15 K et une pression de  $10^5$  Pa. Ils sont disponibles dans une publication de A.T. Dinsdale [DIN 91].

La dépendance en température de l'enthalpie libre molaire est donnée par l'expression suivante :

$$G^\varphi(T) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n$$

*Eq. IV.2*

où  $n$  est un entier positif ou négatif, souvent égal à 2, 3, -1 et 7 ou -9. Respectivement,  $a$  et  $b$  sont l'enthalpie et l'entropie de formation du composé.

#### IV.1.3.2 Description des composés stœchiométriques

La température est le seul facteur influençant l'enthalpie libre des composés stœchiométriques. Si l'on se base sur l'hypothèse de Kopp-Neumann, la capacité calorifique d'un composé est la somme des capacités thermiques (ou calorifiques) des éléments purs

( $Cp_{comp} = \sum_i a_i Cp_i$ ). L'enthalpie libre molaire (par mole d'atome) d'un composé  $G_{comp}(T)$  est alors définie comme suit :

$$G_{comp}(T) - H_{comp}^{SER}(298.15K) = a + bT + \sum_i a_i G_i^{SER}(T)$$

**Eq. IV.3**

avec  $H_{comp}^{SER}(298.15K) = \sum_i a_i H_i^{SER}(298.15K)$

où  $a_i$  est la fraction molaire de l'élément  $i$  dans une mole de composé noté comp et  $H_i^{SER}(298,15 K)$  l'enthalpie de mélange des éléments purs dans leur état SER pour obtenir le composé souhaité à 298,15 K.

Ici,  $a + bT$  est l'enthalpie libre de formation du composé formé à partir des éléments purs dans leur état SER.

#### IV.1.3.3 Description des solutions de substitution

L'enthalpie libre molaire d'une solution de substitution est décrite comme la somme de trois termes :

$$G_m^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi$$

**Eq. IV.4**

où

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^\circ G_i^\varphi$$

**Eq. IV.5**

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi)$$

**Eq. IV.6**

$${}^{ex}G^\varphi = x_A^\varphi x_B^\varphi L_{A,B}^\varphi$$

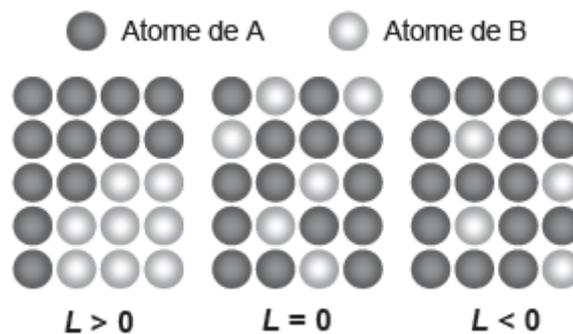
**Eq. IV.7**

- $x_i^\varphi$  est la fraction molaire de l'élément i.
- ${}^{ref}G^\varphi$  est l'enthalpie libre de référence. C'est la somme des enthalpies libres des éléments purs  ${}^{\circ}G_i^\varphi$  dans la structure  $\varphi$  pondérée par les fractions molaires. Pour un système ternaire, la somme est effectuée sur A, B et C.
- ${}^{id}G^\varphi$  est l'enthalpie libre liée à l'entropie configurationnelle d'un mélange aléatoire des éléments A et B appelé mélange idéal.
- ${}^{ex}G^\varphi$  est l'enthalpie libre d'excès de la solution. Le terme  $L_{A,B}^\varphi$  représente le terme d'interaction entre les atomes de A et de B dans la solution  $\varphi$ . Il est relié aux énergies de liaisons A-A, A-B et B-B. Le terme d'interaction est souvent modélisé par un polynôme de Redlich-Kister [RED 48] sous la forme :

$$L_{A,B}^\varphi = \sum_v {}^v L_{A,B}^\varphi (x_A^\varphi - x_B^\varphi)^v$$

*Eq. IV.8*

La modélisation de systèmes thermodynamiques passe par l'optimisation des coefficients du polynôme qui sont les termes d'interactions. La valeur du terme d'interaction (Figure IV.2) spécifie la façon dont les atomes interagissent à courte distance au sein de la microstructure des différents composés.



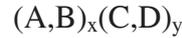
*Figure IV.2 : Schéma de la répartition des atomes à courte distance sur un réseau cristallin dont le terme d'interaction est différent*

La répulsion des atomes de natures différentes, et par conséquent la tendance à rassembler les atomes de même nature, est traduite par un terme d'interaction positif alors qu'un terme négatif interprète une tendance attractive entre atomes de natures différentes. Un terme d'interaction nul présente un placement des atomes aléatoire (aucune interaction entre atomes).

## IV.1.3.4 Description du modèle en sous-réseaux

Le modèle en sous réseau est le modèle des solutions de substitution généralisé à tous les sites présentant un mélange d'atomes. Il permet l'obtention de nombreux paramètres qui sont largement utilisés dans la communauté CALPHAD. Ce modèle a été généralisé par B. Sundman et al. [SUN 81]. Il offre la possibilité de modéliser les transitions ordre / désordre, des solutions solides d'insertion et la non-stœchiométrie des composés intermétalliques.

Des parenthèses symbolisent chaque sous-réseau. Elles contiennent les éléments présents sur le site cristallographique associé au sous-réseau. Ces derniers peuvent être pondérés en fonction de la multiplicité des sites cristallographiques qu'ils représentent. Pour mieux comprendre cela, regardons l'exemple suivant :



Les coefficients  $x$  et  $y$  sont les multiplicités de chaque sous-réseau. Le premier sous-réseau contient les espèces  $A$  et  $B$  alors que le second comprend deux éléments  $C$  et  $D$ .

Dans certains cas, pour distinguer des éléments présents sur des sous-réseaux différents, ceux-ci sont séparés par « : ». Par exemple,  $G_{A:D}$  est l'enthalpie libre du composé  $AD$ , modélisé par deux sous-réseaux contenant chacun, respectivement, un atome de  $A$  et un atome de  $D$ .

Comme décrit précédemment, l'enthalpie libre est définie comme la somme d'une enthalpie de référence, d'une enthalpie idéale et d'une enthalpie d'excès. Les équations suivantes en détaillent le calcul dans le cas de modèle en sous-réseau.

$${}^{ref}G^\varphi = y'_A y''_C G_{A:C} + y'_A y''_D G_{A:D} + y'_B y''_C G_{B:C} + y'_B y''_D G_{B:D}$$

**Eq. IV.9**

$${}^{id}G^\varphi = RT [m[y'_A \ln(y'_A) + y'_B \ln(y'_B)] + n[y''_C \ln(y''_C) + y''_D \ln(y''_D)]]$$

**Eq. IV.10**

$${}^{ex}G^\varphi = y'_A y'_B y''_C L_{A,B:C} + y'_A y'_B y''_D L_{A,B:D} + y'_A y''_C y''_D L_{A:C,D} + y'_A y'_B y''_C y''_D L_{A,B:C,D}$$

**Eq. IV.11**

Dans ces expressions,  $y_i^s$  est le rapport entre le nombre de site du sous-réseau  $s$  occupé par des atomes de  $i$  et le nombre de site total du sous-réseau.

Les enthalpies libres  ${}^{\circ}G_{A:C}$ ,  ${}^{\circ}G_{B:D}$ ,  ${}^{\circ}G_{A:D}$ , et  ${}^{\circ}G_{B:C}$  sont les énergies des quatre composés formés en associant les quatre éléments des deux sous-réseaux. Lors de l'optimisation d'un système, l'utilisation du modèle en sous-réseaux implique la détermination de ces enthalpies libres à partir de données expérimentales (ou ab initio).

Dans la partie suivante seront décrits les différents diagrammes binaires nécessaires à l'optimisation du diagramme ternaire souhaité, Mo-Si-Ge. Les différentes phases de chaque système binaire ainsi que leurs données cristallographiques seront détaillées afin de remonter au diagramme ternaire qui sera détaillé dans la dernière partie de ce chapitre.

## IV.2 Description et optimisation des systèmes binaires

Dans cette partie, les trois diagrammes binaires (Si-Ge, Mo-Si et Mo-Ge) vont être décrits afin de déterminer les paramètres importants qui serviront à optimiser le diagramme ternaire.

### IV.2.1 Système Si-Ge

Le diagramme de phase Si-Ge est un diagramme parfaitement établi. Le diagramme de phase est très simple, montrant une solubilité complète à la fois dans la phase liquide et dans la structure cristalline diamant (Figure IV.3).

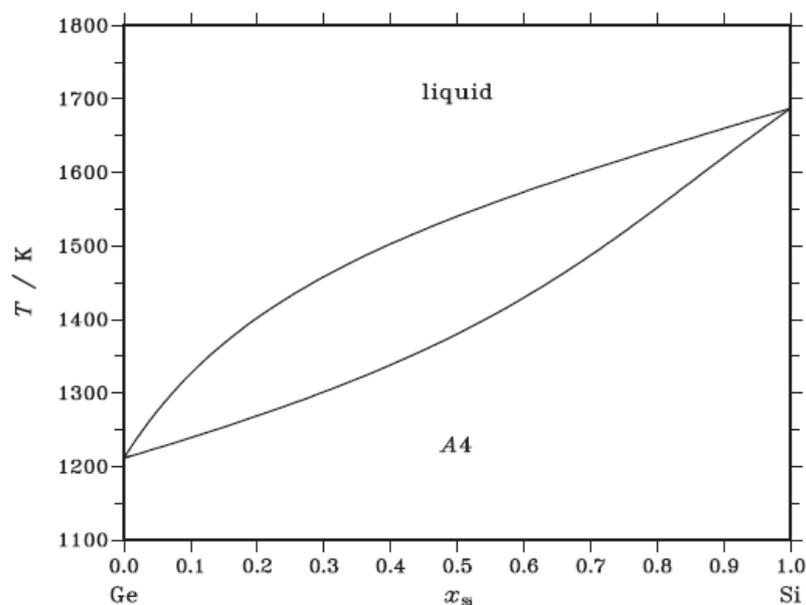


Figure IV.3 : Diagramme de phase Si-Ge modélisé par Bergman et al. [BER 92]

Les températures des différents invariants ainsi que les compositions des phases présentes sont rassemblées dans les Tableau IV.1 et Tableau IV.2.

Invariant	Compositions des phases (% at. Si)	T (°C)	Type
L↔(Ge)	0	938.3	Fusion
L↔(Si)	100	1414	Fusion

*Tableau IV.1 : Equilibres du système binaire Si-Ge*

Phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Strukturbericht désignation	Prototype	Référence
(Si) (Ge)	cF8	Fd3m	A4	C <sub>diamant</sub>	[KOZ 04]

*Tableau IV.2 : Données cristallographiques du système binaire Si-Ge*

Les limites du solidus et du liquidus ont été déterminés expérimentalement par H. Stöhr et W. Klemm [STO 39] et F.X. Hassion et al. [HAS 55]. Les données du système ont été reprises par R.W. Olesinski et G.J. Abbaschian [OLE 84] qui ont optimisé le diagramme. Les données concernant les éléments purs ont été établies par A.T. Dinsdale [DIN 91]. C. Bergman et al. [BER 92] ont mesuré expérimentalement les données thermodynamiques nécessaires à l'optimisation. Le Tableau IV.3 regroupe les enthalpies et entropies nécessaires à la description de la phase liquide.

Phase	$\Delta H_{\text{Liq}}$ (J/mol)	$\Delta S_{\text{Liq}}$ (J/(mol.K))
Liquide (Si,Ge)	6610	0.354

*Tableau IV.3 : Enthalpies et entropies de la phase liquide (Si,Ge)*

Les données optimisées sont en accord avec les données expérimentales. Ces résultats étant largement disponibles dans la littérature, aucune nouvelle optimisation n'est à prévoir concernant ce système.

## IV.2.2 Système Mo-Si

Les siliciures de molybdène sont très étudiés car ils sont connus pour leurs bonnes propriétés : haut point de fusion et excellente résistance à l'oxydation à hautes températures. De ce fait, le diagramme binaire Mo-Si a fait l'objet de nombreuses optimisations. Une première ébauche du diagramme a été calculée à partir de données expérimentales par A.B. Gokhale et G.J. Abbaschian en 1991 [GOK 91]. L'optimisation la plus aboutie est celle réalisée par Y. Liu et al. [LIU 00], en 2000, prenant en compte toutes les données expérimentales compilées par A.B. Gokhale et G.J. Abbaschian [GOK 91] (Figure IV.4).

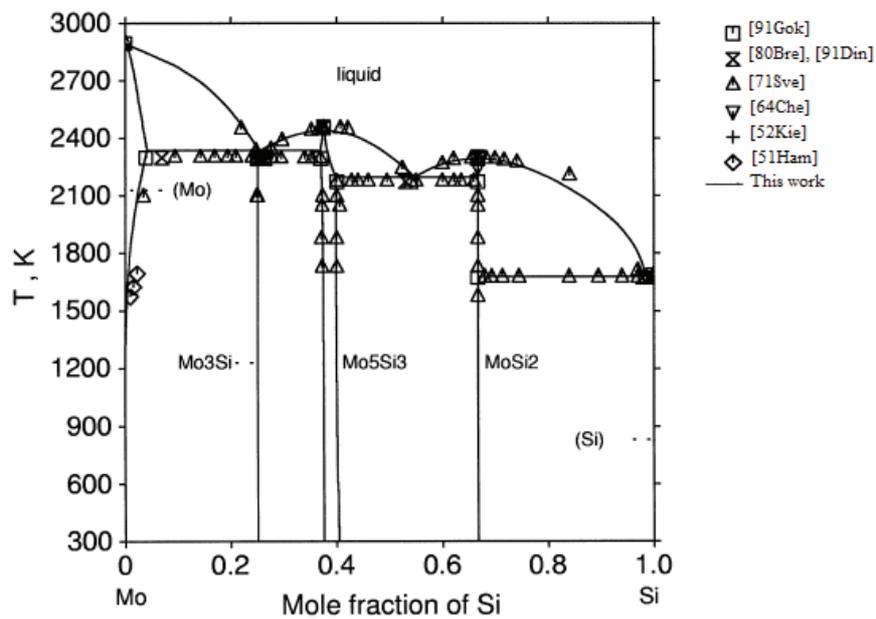


Figure IV.4 : Diagramme de phase Mo-Si modélisé par Y. Liu et al. [LIU 00]

Le système Mo-Si comporte trois composés intermétalliques. MoSi<sub>2</sub> et Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> sont congruents et Mo<sub>3</sub>Si est formé par réaction péritectique. Il présente de plus une faible solubilité du silicium dans le molybdène. Les différents points (triangles, carrés, ronds...) représentés sur ce diagramme sont des points expérimentaux obtenus lors de précédentes études ([HAM 51], [KIE 52], [CHE 64], [SVE 71], [BRE 80], [DIN 91], et [GOK 91]) alors que les traits ont été calculés par la méthode CalPhad lors de la compilation de Y. Liu et al. [LIU 00]. Lors de cette dernière optimisation, la transformation polymorphique de la phase MoSi<sub>2</sub> à 1900°C décrite par V.N. Svechnikov et al. [SVE 71] n'a pas été prise en compte car elle est mal définie ; la phase  $\beta$ -MoSi<sub>2</sub> n'est thermodynamiquement pas stable.

Les températures des différents invariants ainsi que les structures des phases présentes sont rassemblées dans les Tableau IV.4 et IV.5 présentés ci-dessous.

Invariant	Compositions des phases (% at. Si)			T (K)	Type
$L \leftrightarrow (\text{Mo})$	0			2896	Fusion
$L \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_3\text{Si}$	25.4	5.0	25	2296	Péritectique
$L \leftrightarrow \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{Si}_3$	26.0	25	37.5	2293	Eutectique
$L \leftrightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3$	37.5			2453	Congruence
$L \leftrightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{MoSi}_2$	55	37.5	66.7	2179	Eutectique
$L \leftrightarrow \text{MoSi}_2$	66.7			2293	Congruence
$L \leftrightarrow \text{MoSi}_2 + (\text{Si})$	98.2	66.7	100	1679	Eutectique
$L \leftrightarrow (\text{Si})$	100			1687	Fusion

Tableau IV.4 : Equilibres invariants du système binaire Mo-Si d'après Y. Liu et al. [LIU 00]

Phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Strukturbericht désignation	Prototype	Référence
(Mo)	cI2	Im-3m	A2	W	[TSA 92]
$\text{Mo}_3\text{Si}$	cP8	Pm-3n	A15	$\text{Cr}_3\text{Si}$	[CHR 83]
$\text{Mo}_5\text{Si}_3$	tI38	I4/mcm	D8 <sub>m</sub>	$\text{W}_5\text{Si}_3$	[CHR 83]
$\text{MoSi}_2$	tI6	I4/mmm	C11 <sub>b</sub>	$\text{MoSi}_2$	[CHR 93]
(Si)	cF8	Fd3m	A4	C <sub>diamant</sub>	[KOZ 04]

Tableau IV.5 : Données cristallographiques du système binaire Mo-Si

Cette optimisation s'appuie sur de nombreuses valeurs thermodynamiques, expérimentales ([HUL 73], [CHA 74], [CHA 73], [BAR 89]) et optimisées ([KAU 97], [VAH 89], [COS 94], [BAI 99], [LIU 00]). Celles-ci sont présentées dans les Tableau IV.6 et IV.7 où sont détaillées respectivement les enthalpies et les entropies de formation standard des phases intermétalliques.

Phases	Valeurs expérimentales				Valeurs optimisées				
	[HUL 73]	[CHA 74]	[CHA 73]	[BAR 89]	[KAU 97]	[VAH 89]	[COS 94]	[BAI 99]	[LIU 00]
<b>Mo<sub>3</sub>Si</b>	-24.9±2	-29.1±3	-29.1±3	-25.418	-28.372	-29.710	-31.750	-29.805	-27.900
<b>Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub></b>	-38.6±2	-38.7±3	-38.7±3	-37.813	-38.682	-37.008	-39.173	-37.088	-38.980
<b>MoSi<sub>2</sub></b>	-43.8±2	-43.9±3	-43.9±3	-39.609	-42.530	-46.516	-45.667	-46.515	-47.156

Tableau IV.6 : Enthalpies de formation standard ( $\Delta H_f^\circ$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{at}^{-1}$ ) des phases intermétalliques du système Mo-Si à 298°C

Phases	Valeurs expérimentales				Valeurs optimisées				
	[HUL 73]	[CHA 74]	[CHA 73]	[BAR 89]	[KAU 97]	[VAH 89]	[COS 94]	[BAI 99]	[LIU 00]
<b>Mo<sub>3</sub>Si</b>	0.13±0.29	0.42±1.3	0.42±1.2	0.4181	0.296	-0.5096	2.5	0.6177	0.28
<b>Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub></b>	-0.79±1.25	1.0±1.3	1.0±1.2	0.9894	0.54	3.78675	5.745	3.8197	1.349
<b>MoSi<sub>2</sub></b>	-2.63±4.22	-0.42±1.3	-0.4±1.2	-0.406	-0.07	2.83236	4.2533	2.8423	-0.223

Tableau IV.7 : Entropies de formation standard ( $\Delta S_f^\circ$  en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) des phases intermétalliques du système Mo-Si à 298°C

Les résultats de Y. Liu et al. [LIU 00] concernant le calcul des données thermodynamiques se rapprochent fortement des valeurs expérimentales ainsi que des valeurs calculées par les auteurs des références citées. De plus le diagramme obtenu est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Comme pour le système Si-Ge, les données concernant le calcul du diagramme Mo-Si sont utilisables sans aucune modification. Lors de l'optimisation du diagramme ternaire, les résultats de la littérature concernant ces deux systèmes seront donc utilisés. Dans la prochaine partie, il sera montré que ce n'est pas le cas du diagramme Mo-Ge.

#### IV.2.3 Système Mo-Ge

Le binaire Mo-Ge est le moins étudié des trois systèmes nous intéressant. Dans la première partie seront reportées les informations trouvées dans la littérature, puis seront détaillées dans la seconde partie les mesures expérimentales effectuées pour compléter les données thermodynamiques nécessaires à son optimisation.

## IV.2.3.1 Diagramme de la littérature

Une première ébauche du système Mo-Ge a été réalisée par P. Stecher et al. [STE 63] en 1963. Des synthèses et des caractérisations thermiques ont été effectuées afin de déterminer les phases présentes dans ce système, ainsi que leurs températures de transition de phases (Figure IV.5).

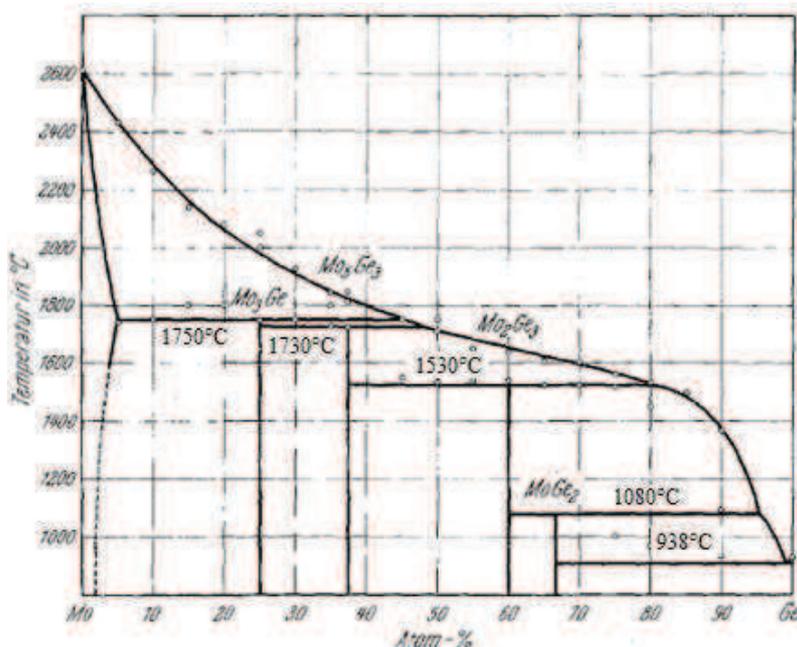


Figure IV.5 : Diagramme de phase Mo-Ge modélisé par P. Stecher et al. [STE 63]

L'existence de quatre phases a été mise en évidence: Mo<sub>3</sub>Ge, Mo<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub> et MoGe<sub>2</sub>. Par la suite, R.W. Olesinski et G.J. Abbaschian [OLE 87] ont repris ce diagramme (Figure IV.6). Une différence apparaît ; la phase Mo<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub> n'a pas la bonne composition, il s'agit de la phase Mo<sub>13</sub>Ge<sub>23</sub>.

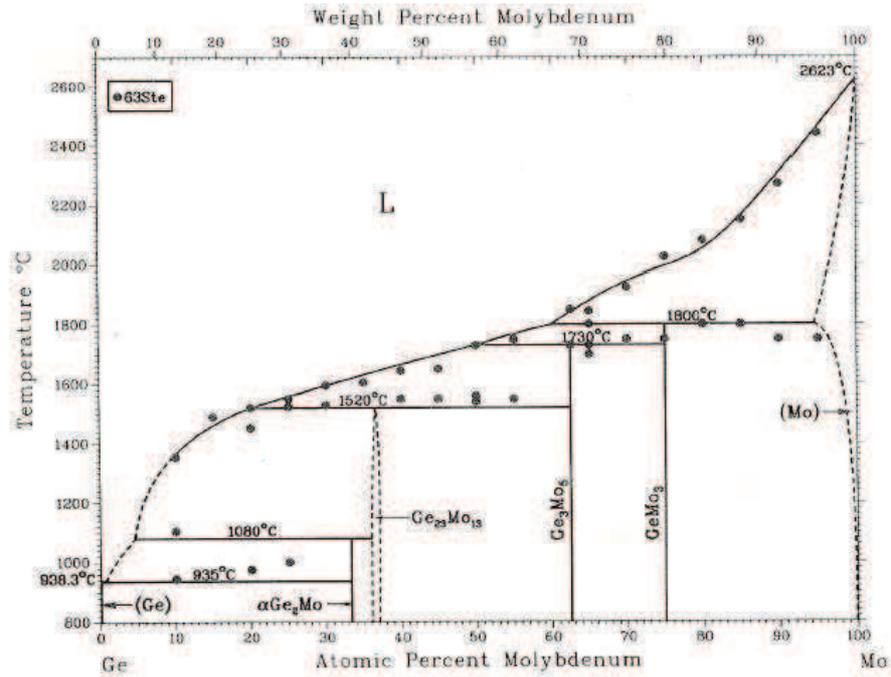


Figure IV.6 : Diagramme de phase Mo-Ge modélisé par Olesinski [OLE 87]

Dans cette nouvelle détermination, le système Mo-Ge comporte quatre phases :  $\text{MoGe}_2$ ,  $\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Ge}_3$  et  $\text{Mo}_3\text{Ge}$ , toutes formées par réaction péritectique. Il présente une solubilité de 5% du germanium dans le molybdène à  $1800^\circ\text{C}$  alors que la solubilité de Mo dans Ge est négligeable. Ce diagramme a été évalué à partir des points expérimentaux obtenus par P. Stecher et al. [STE 63].

Les températures des différents invariants, les compositions des phases présentes et les données cristallographiques sont rassemblées dans les Tableau IV.8 et IV.9.

Invariant	Compositions des phases (% at. Mo)			T ( $^\circ\text{C}$ )	Type
$\text{L} \leftrightarrow (\text{Ge})$				938.3	Fusion
$\text{L} \leftrightarrow (\text{Ge}) + \alpha\text{MoGe}_2$	0.7	0	33.3	935	Eutectique
$\text{L} + \text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23} \leftrightarrow \alpha\text{MoGe}_2$	4.5	36.1	33.3	1080	Péritectique
$\text{L} + \text{Mo}_5\text{Ge}_3 \leftrightarrow \text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$	20	62.5	36.1	1520	Péritectique
$\text{L} + \text{Mo}_3\text{Ge} \leftrightarrow \text{Mo}_5\text{Ge}_3$	50	75	62.5	1730	Péritectique
$\text{L} + (\text{Mo}) \leftrightarrow \text{Mo}_3\text{Ge}$	60	95	75	1800	Péritectique
$\text{L} \leftrightarrow (\text{Mo})$				2623	Fusion

Tableau IV.8 : Equilibres invariants du système binaire Mo-Ge d'après R.W. Olesinski et G.J. Abbaschian [OLE 87]

Phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Strukturbericht désignation	Prototype	Référence
(Mo)	cI2	Im-3m	A2	W	[TSA 92]
Mo <sub>3</sub> Ge	cP8	Pm-3n	A15	Cr <sub>3</sub> Si	[SEA 52]
Mo <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	hP16	P6 <sub>3</sub> /mcm	D8 <sub>8</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	[STE 63]
MoGe <sub>2</sub>	oP12	Pnma	C23	PbCl <sub>2</sub>	[BRO 65]
(Ge)	cF8	Fd3m	A4	C <sub>diamant</sub>	[KOZ 04]

Tableau IV.9 : Données cristallographiques du système binaire Mo-Ge

Les pointillés sur les extrémités et sur la phase Mo<sub>13</sub>Ge<sub>23</sub> représente une incertitude sur le tracé du diagramme. De plus, certaines températures indiquées concernant les paliers ne sont qu'approximatives (jusqu'à  $\pm 30^\circ\text{C}$  pour certains invariants).

D'autres résultats concernant les enthalpies de formation sont regroupés dans le Tableau IV.10.

Phases	Valeurs expérimentales	Références
Mo <sub>3</sub> Ge	-3.6 $\pm$ 1.2	[PEA 55]
Mo <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	-16.2 $\pm$ 1	[JUN 91]
MoGe <sub>2</sub>	-1.9	[YAS 01]

Tableau IV.10 : Enthalpies de formation standard ( $\Delta H_f$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{at}^{-1}$ ) des phases intermétalliques du système Mo-Ge

Pour une bonne optimisation du système, il est nécessaire d'obtenir plus d'informations. Des synthèses ont donc été effectuées pour mesurer certains paramètres thermodynamiques à l'aide d'analyses thermiques. Ces résultats seront détaillés dans la partie suivante.

#### IV.2.3.2 Optimisation du diagramme binaire

L'optimisation du diagramme binaire passe par les caractérisations thermodynamiques des différentes phases et de compositions intermédiaires synthétisées. La méthode de synthèse utilisée est la réaction en phase solide à hautes températures, en tube de silice scellé sous vide. Elle est décrite dans la sous-partie suivante.

## IV.2.3.2.1 Synthèses des phases et des compositions

Cette méthode de synthèse est utilisée pour l'élaboration des matériaux lors de l'étude des diagrammes Mo-Ge et Mo-Si-Ge. Les synthèses sont réalisées dans des creusets en carbone vitreux. En effet, ce matériau ne contamine pas les produits, et il est de plus résistant aux chocs thermiques. Le molybdène (Alfa Aesar, 99.999%) et le germanium (Alfa Aesar, 99.999%) sont directement introduits en quantité stœchiométrique dans ces creusets, en boîte à gants, sous argon. Ces derniers sont ensuite introduits dans des tubes en silice, de 20 mm de diamètre. Une vanne fermée est fixée sur ces tubes, afin de pouvoir les garder sous atmosphère contrôlée (argon) lorsqu'ils sont sortis de la boîte à gants. Ils sont ensuite scellés sous vide secondaire (environ  $5.10^{-6}$  mbar) afin d'éviter l'oxydation des réactifs (Figure IV.7).



*Figure IV.7 : Photo représentant les creusets encapsulés dans un tube en silice*

L'ensemble est introduit dans un four tubulaire et porté à différentes températures selon la phase synthétisée, à une vitesse de 240°C/h. La température du changement de phase relevé sur le diagramme précédent a permis de déterminer la température de synthèse. La température est fixée 50°C en dessous du péritectique par précaution. La température maximale atteinte est 1050°C afin que le tube de silice ne se détériore pas. La durée du palier varie en fonction des compositions. Les températures de synthèse ainsi que les durées des paliers sont regroupées dans le Tableau IV.11.

Phase	Température (°C)	Temps du palier (h)
4%Mo 96% Ge	860	48
6% Mo 94% Ge	860	48
10% Mo 90% Ge	1020	72
20% Mo 80% Ge	1020	72
30% Mo 70% Ge	1020	72
MoGe <sub>2</sub>	1020	72
Mo <sub>13</sub> Ge <sub>23</sub>	1050	108
Mo <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	1050	120
Mo <sub>3</sub> Ge	1050	132

*Tableau IV.11 : Températures et temps des paliers utilisés pour la synthèse des différentes phases*

La température de changement de phases étant élevée pour les phases riches en molybdène, le palier est maintenu plus longtemps afin d'être certain que la diffusion solide-liquide soit complète. Après ce délai, le tube est retiré du four, sans trempe.

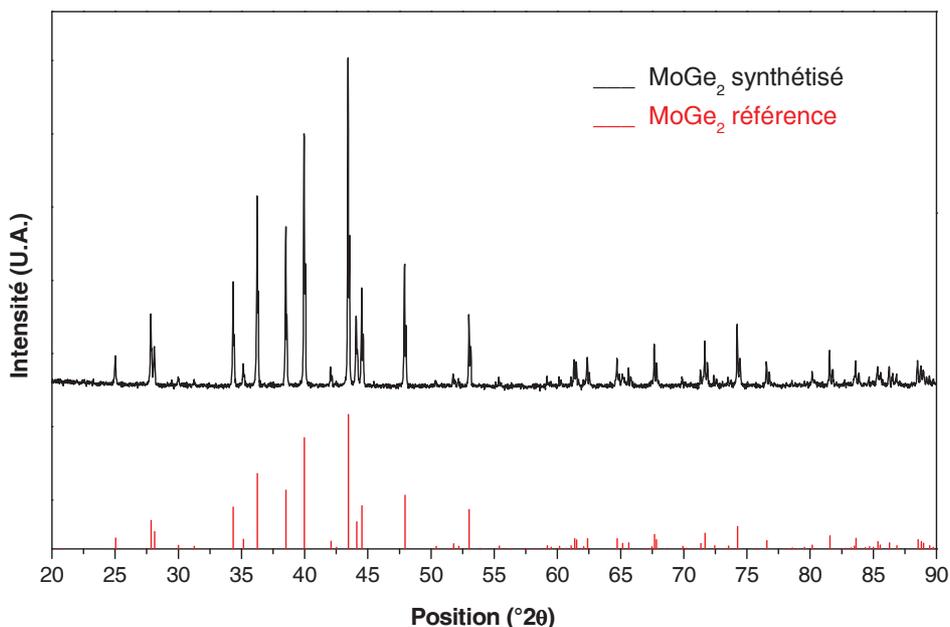
Les compositions sont ensuite caractérisées par diffraction des rayons X suivie de MEB/EDX. Par la suite des analyses thermiques (ATD/DSC) sont effectuées pour déterminer les températures de transition de phase ainsi que les enthalpies de formation. Etant limité en température par l'équipement d'analyses thermiques, seule la partie la plus riche en germanium, jusqu'à la phase MoGe<sub>2</sub>, a été étudiée en détail.

Les différentes compositions et leur caractérisation sont décrites dans la suite de ce chapitre.

## IV.2.3.2.2 Caractérisations des différentes compositions

○ Phase MoGe<sub>2</sub>

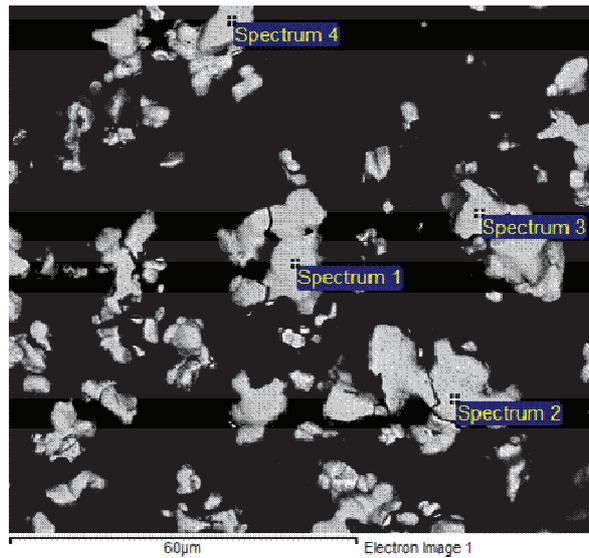
La phase est synthétisée à partir d'un mélange stoechiométrique. Une analyse par diffraction des rayons X (Figure IV.8) est effectuée afin de vérifier que le produit est bien cristallisé.



*Figure IV.8 : Diffractogramme de la phase MoGe<sub>2</sub> obtenue lors de la réaction en phase solide*

Les résultats expérimentaux sont représentés par la ligne continue noire. Les traits rouges verticaux représentent le diagramme fourni par le Pearson's crystal data. Toutes les raies de diffraction du produit correspondent aux raies de la phase de référence, MoGe<sub>2</sub>

Le produit semble pur, sans présence d'autres phases. Afin de vérifier la pureté du produit, une observation microscopique (Figure IV.9) ainsi qu'une analyse chimique par EDX présentée dans le Tableau IV.12 sont effectuées.



*Figure IV.9 : Image de la phase MoGe<sub>2</sub> obtenue au MEB indiquant les différentes positions où est effectuée l'analyse chimique*

La couleur blanche représente le produit, sous forme de poudre. Le reste, en noir, représente la résine dans laquelle se trouve le produit.

Cette phase semble pure, aucun contraste de couleurs sur les différents grains n'est observé. La composition en germanium et molybdène est déterminée en différents points. Elle est détaillée dans le tableau suivant.

Spectres	Ge (% atomique)	Mo (% atomique)
Spectrum 1	66.29	33.71
Spectrum 2	66.91	33.89
Spectrum 3	66.16	33.04
Spectrum 4	66.99	33.01
Théorique	66.67	33.33

*Tableau IV.12 : Résultats de l'analyse chimique de la phase MoGe<sub>2</sub>*

Ces analyses s'accordent sur la pureté et l'homogénéité de la phase. Les analyses thermiques peuvent être alors effectuées. Les analyses par ATD et DSC (Figure IV.10) nous permettent de déterminer la température de décomposition de MoGe<sub>2</sub> ainsi que son enthalpie de formation. Dans la littérature [OLE 87], cette transition est notée à 1080°C ± 15°C et l'enthalpie de formation est de |1.9| kJ / mol atomique d'après A. Yassin et al. [YAS 01].

La transition de phase s'effectue à partir de 1081°C d'après l'analyse ATD. La température déterminée est en parfait accord avec la littérature. L'analyse par DSC (Figure IV.10) permet de déterminer l'enthalpie de formation de la phase analysée et de vérifier la température de changement de phase.

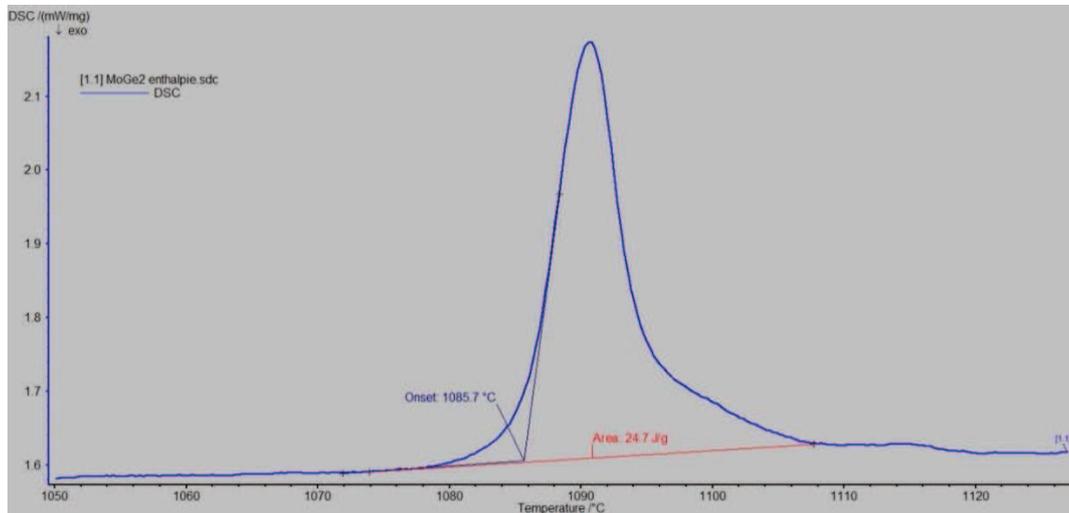


Figure IV.10 : Courbe de DSC obtenue lors de la montée en température

Le changement de phase s'effectue à partir de 1085°C. Une petite différence de température entre la mesure d'ATD et celle de DSC est observée. Elle s'explique par la différence de vitesse de chauffe, qui sont de 5°C/min et 10°C/min respectivement.

L'enthalpie de formation s'obtient par détermination de la surface du pic qui est ensuite multipliée par la masse molaire de la phase. Ici, l'enthalpie molaire de la phase MoGe<sub>2</sub> obtenue est de |1.986| kJ / mol atomique, ce qui est très proche de celle trouvée par A. Yassin et al. [YAS 01] (|2| kJ / mole atomique).

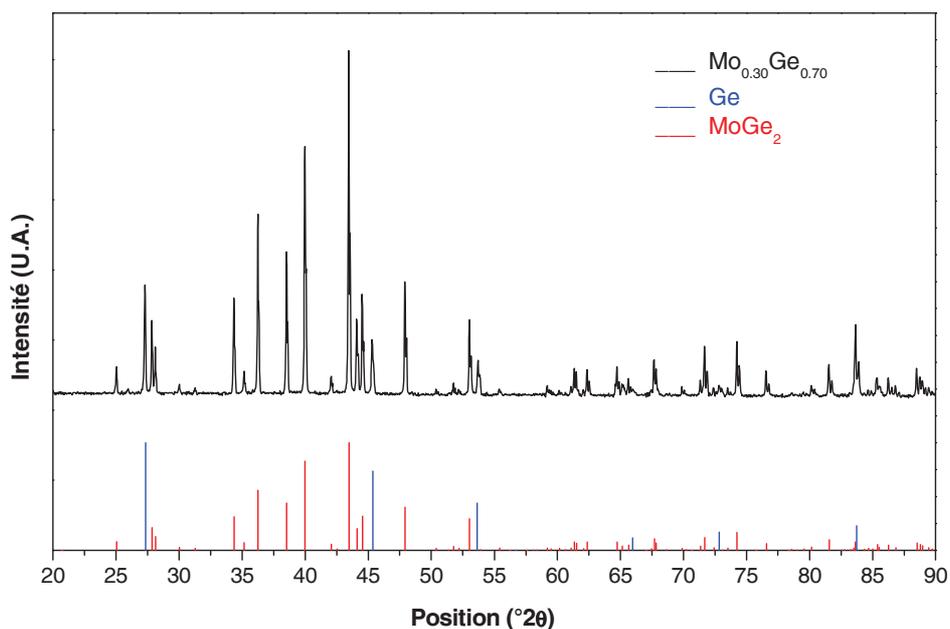
Après cette phase, les phases plus riches en molybdène ont aussi été synthétisées et caractérisées. La limite en température de l'équipement d'analyse (ATD et DSC) n'a pas permis d'atteindre les températures de transition de phase et les enthalpies de formation. Cependant ces analyses ont permis de vérifier qu'aucune nouvelle transition n'apparaît dans ce diagramme pour de fortes concentrations en molybdène jusqu'à 1300°C.

Une étude plus détaillée sur l'étude du diagramme pauvre en molybdène a donc été effectuée. Des compositions intermédiaires entre le germanium et MoGe<sub>2</sub> ont été étudiées. Toutes ces compositions seront alors composées de ces deux phases.

- Compositions

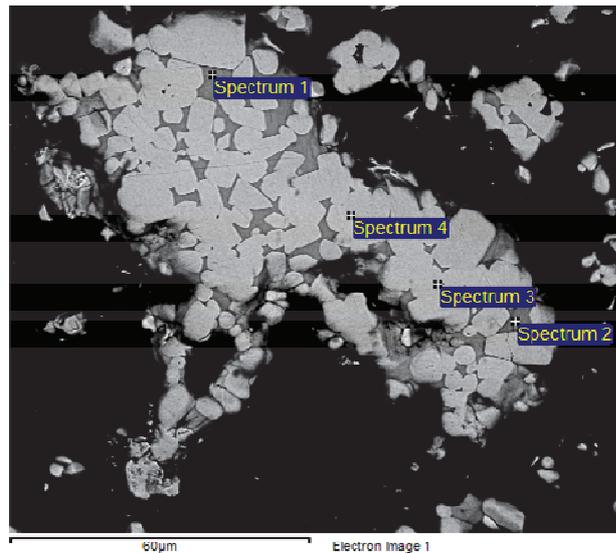
Les compositions étudiées sont : 30%, 20%, 10%, 6% et 4% en molybdène. L'étude de la première composition citée est détaillée ci-dessous.

Le diffractogramme (Figure IV.11) montre bien la présence des deux phases attendues :  $\text{MoGe}_2$  et Ge. En comparant l'intensité des raies de ces deux phases, la phase  $\text{MoGe}_2$  est majoritairement présente.



*Figure IV.11 : Diffractogramme de la composition 30% Mo 70% Ge obtenue*

Afin de vérifier la présence et l'homogénéité de ces deux phases, une analyse microscopique et chimique est effectuée (Figure IV.12 et Tableau IV.13).



*Figure IV.12 : Image de la composition 30% Mo, 70% Ge obtenue au MEB indiquant les différentes positions où est effectuée l'analyse chimique*

Spectres	Ge (% atomique)	Mo (% atomique)
Spectrum 1	97.87	2.13
Spectrum 2	97.58	2.42
Spectrum 3	67.14	32.86
Spectrum 4	67.04	32.96

*Tableau IV.13 : Résultats de l'analyse chimique de la composition 30% Mo, 70% Ge*

La présence de deux phases est bien observée, dont une largement majoritaire, qui est de couleur claire. Elle correspond à la phase  $\text{MoGe}_2$ . L'autre phase présente est le germanium, avec une faible solubilité du molybdène.

Il est important de connaître le pourcentage exact des deux phases, afin de renseigner précisément le logiciel. D'après la règle des leviers, 10 % de Ge et 90 % de  $\text{MoGe}_2$  sont attendus. Un affinement à l'aide de la méthode de Rietveld permet de déterminer la composition exacte (Figure IV.13).

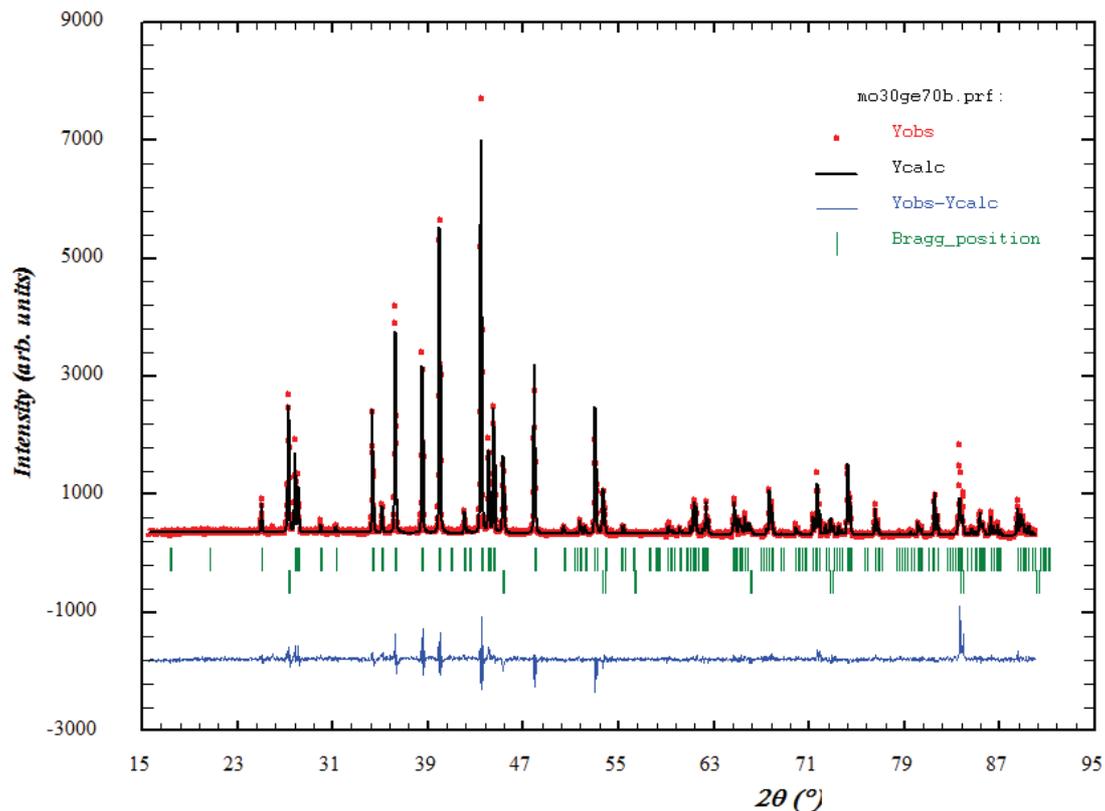


Figure IV.13 : Affinement du diffractogramme de la composition 30% Mo, 70% Ge

Le résultat de cet affinement donne une composition de 88 % de  $\text{MoGe}_2$  et 12 % de Ge, ce qui est proche des résultats attendus. Après cette étude, une analyse thermique est effectuée (Figure IV.14), afin de vérifier les températures des invariants.

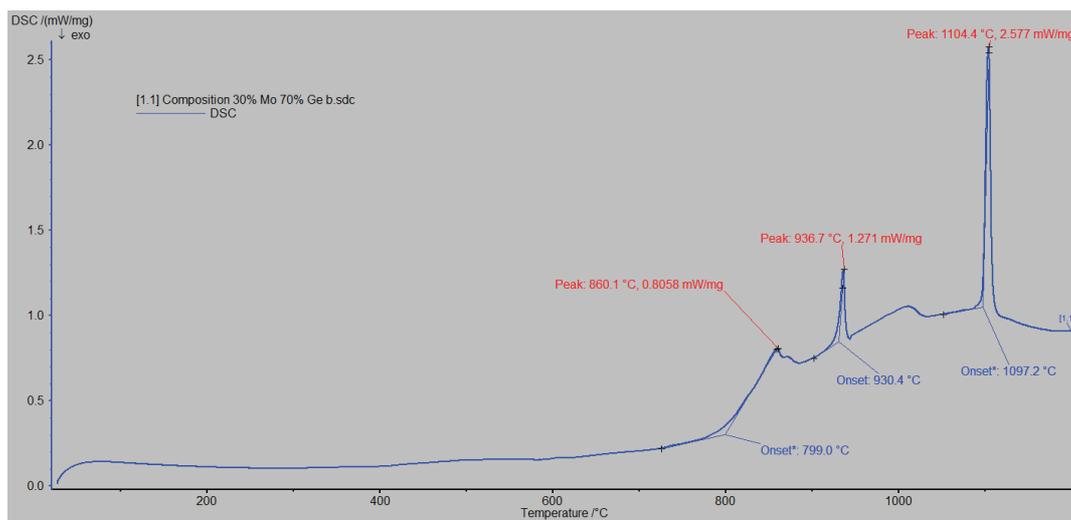


Figure IV.14 : Courbe de DSC obtenue lors de la montée en température

Cette analyse montre des transitions de phase aux environs de 800°C, de 930°C et de 1100°C. Deux des trois transitions étaient attendues contrairement à celle apparaissant à 800°C. Le diagramme trouvé dans la littérature [OLE 87] ne la mentionne pas.

Deux discontinuités après les pics à 860 °C et 930 °C sont également remarquées. Une deuxième rampe est effectuée (Figure IV.15) pour vérifier s'il s'agit d'impuretés disparaissant avec la montée en température, ou d'autres transitions.

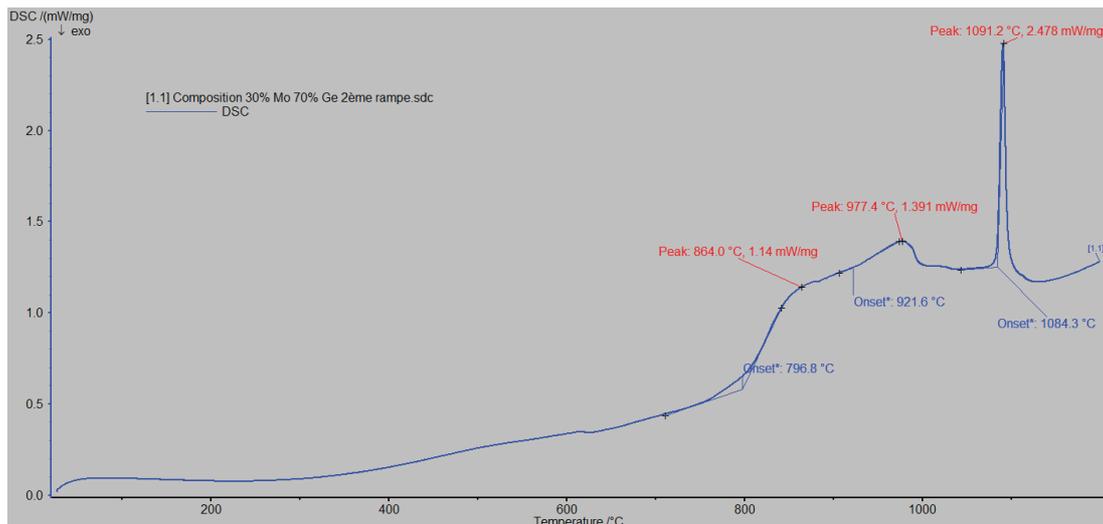


Figure IV.15 : Courbe de DSC obtenue lors de la deuxième montée en température

Les discontinuités présentes lors de la première rampe n'apparaissent plus. Ces disparitions peuvent s'expliquer par une homogénéisation du produit. Uniquement trois transitions de phase proches de 800 °C, 930 °C et 1100 °C sont observées.

La même étude a été effectuée pour toutes les compositions citées précédemment. Pour chacune, les mêmes invariants apparaissent, c'est pourquoi elles ne seront pas toutes détaillées ici, mais résumées sur la Figure IV.16.

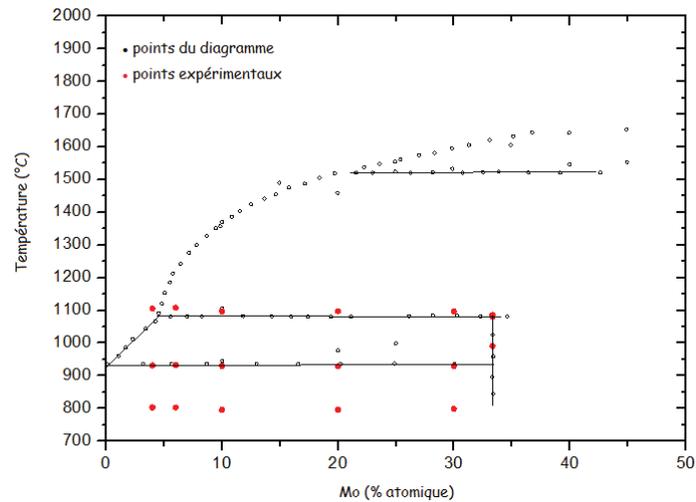


Figure IV.16 : Comparaison des points du diagramme et des points expérimentaux

Les invariants attendus et la température de transformation de la phase  $\text{MoGe}_2$  se retrouvent bien lors de nos mesures. Cependant on remarque un invariant apparaissant à  $800^\circ\text{C}$ . Sa nature sera déterminée dans la partie suivante.

○ Diagramme binaire obtenu

Après l'obtention des données thermodynamiques, l'optimisation du diagramme binaire Mo-Ge peut être entreprise. Les températures de transition de phase et les enthalpies de formation des phases sont introduites dans le logiciel. Le diagramme obtenu après optimisation par la méthode CalPhad apparaît sur la Figure IV.17.

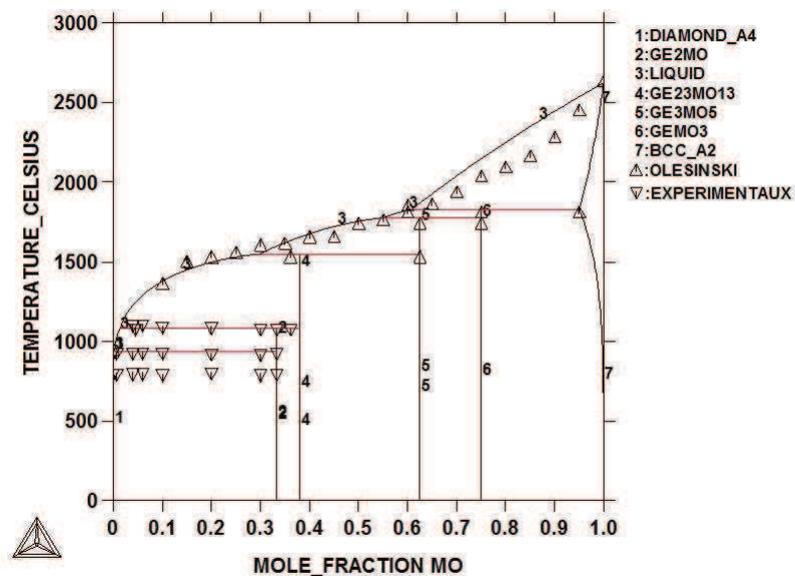


Figure IV.17 : Diagramme binaire Mo-Ge obtenu après optimisation par la méthode CalPhad

Les triangles orientés vers le haut représentent les points issus du diagramme optimisé par Olesinski [OLE 87] et ceux orientés vers le bas sont les points expérimentaux obtenus lors de l'étude. Quelques changements concernant la courbe de liquidus pour les concentrations riches en molybdène ainsi qu'un nouvel invariant en début de diagramme sont observés. La fonction liquidus est habituellement une fonction croissante concave, c'est pourquoi elle a été recalculée. L'étude s'étant focalisée sur la partie riche en germanium, elle sera regardée plus en détail (Figure IV.18).

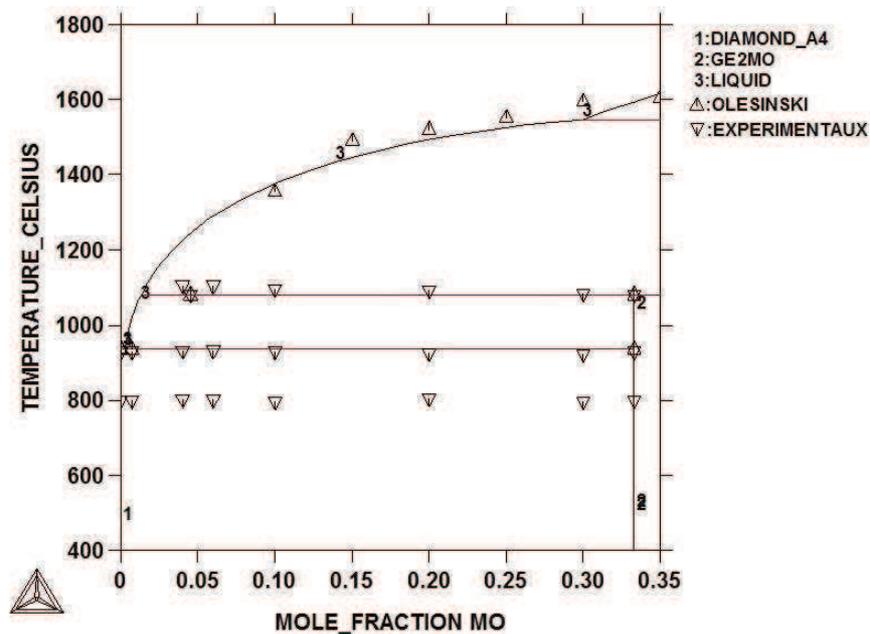


Figure IV.18 : Partie riche en germanium du système binaire Mo-Ge optimisée détaillée

En tenant compte des invariants et des paramètres d'interactions déterminés, le diagramme obtenu après optimisation est proche des valeurs de R.W. Olesinski et G.J. Abbaschian [OLE 87]. L'invariant déterminé à 800 °C n'apparaît pas sur le diagramme. Afin de déterminer sa nature, il faut s'intéresser au diagramme de phase Ge-O [PRE 90].

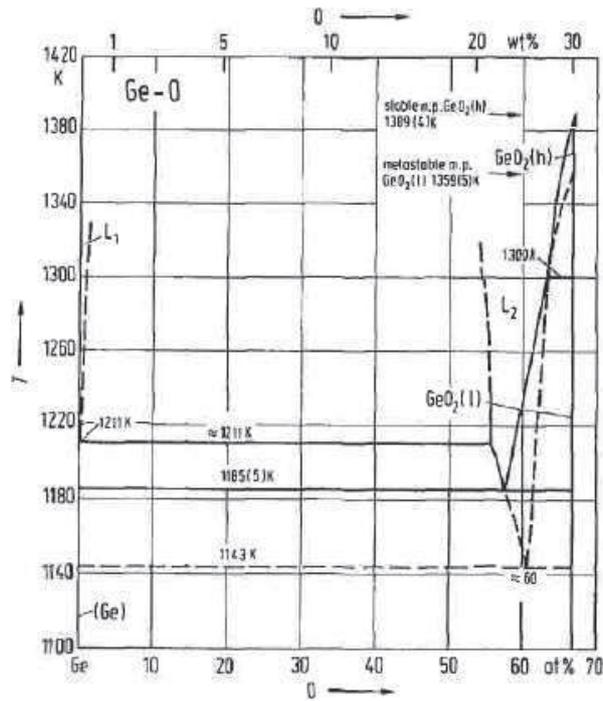


Figure IV.19 : Diagramme de phase Ge-O modélisé par Pradel [PRE 90] (ligne continue : équilibre stable ; ligne discontinue : équilibre métastable)

Une transition de phase de l'équilibre métastable  $\text{GeO}_2$  est observée à  $860^\circ\text{C}$ . Cette température est la température de fin de transition observée sur les analyses thermiques. Une hypothèse peut alors être émise. Lors des synthèses, une légère oxydation du germanium a lieu, trop faible pour être observée par analyse DRX, mais observable par analyse thermique.

L'optimisation de ce diagramme n'est pas complètement terminée, en l'état actuel des connaissances, car de nombreuses données thermodynamiques n'ont pas pu être remesurées. De plus, d'autres analyses devraient être effectuées afin de vérifier l'oxydation du germanium. Cependant, cette optimisation constitue le premier stade du calcul qui peut être considérée suffisante pour l'utilisation du diagramme qui est l'objectif premier de cette partie. L'optimisation des trois diagrammes binaires permet de déterminer le diagramme ternaire. Les diagrammes binaires Si-Ge et Mo-Si sont parfaitement connus, seul le diagramme Mo-Ge a nécessité une étude plus profonde afin de pouvoir le calculer. Après l'optimisation de ce diagramme, toutes les informations nécessaires à l'obtention du diagramme ternaire sont recueillies.

### IV.3 Optimisation du diagramme ternaire

Après la détermination des trois diagrammes binaires, le diagramme ternaire peut à présent être calculé. Dans cette partie seront présentés le diagramme ternaire obtenu, ainsi que les vérifications expérimentales effectuées concernant certaines compositions.

#### IV.3.1 Calcul du diagramme ternaire

La compilation des trois diagrammes binaires permet la détermination du diagramme ternaire souhaité : Mo-Si-Ge. Il sera étudié entre 500°C (Figure IV.20) et 1000°C (Figure IV.21) qui est l'intervalle de température dans lequel le matériau sera utilisé.

Ce diagramme permettra de déterminer la nature des nanoinclusions qui seront insérées dans la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ .

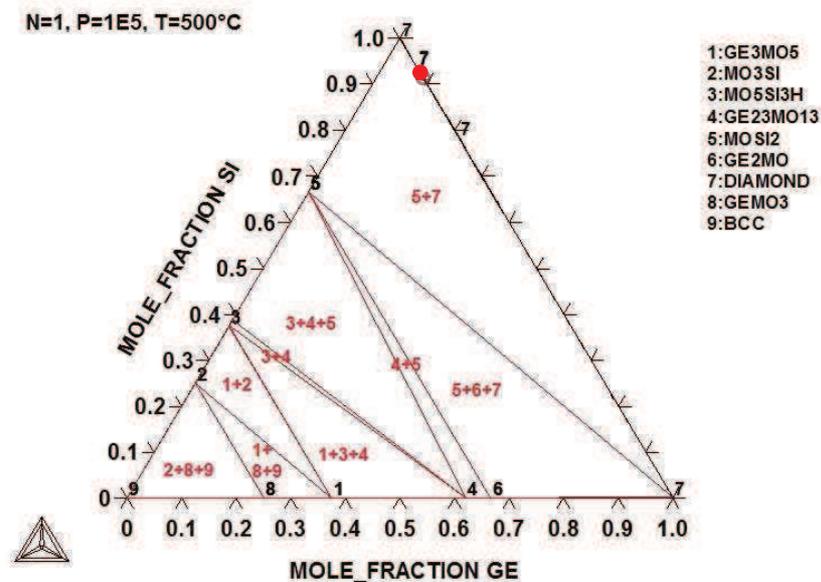


Figure IV.20 : Diagramme ternaire Mo-Si-Ge à 500°C

A 500°C, aucun composé ternaire n'apparaît. Le point rouge situe la composition  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ . Cette dernière est de structure diamant, c'est la phase nommée 7. A proximité de cette composition, seule la phase  $\text{MoSi}_2$  (numéro 5) est présente. Cette phase est donc stable dans la matrice. Afin de vérifier qu'elle reste stable lors des applications thermoélectriques des matériaux, le diagramme ternaire est tracé à 1000°C (Figure IV.21).

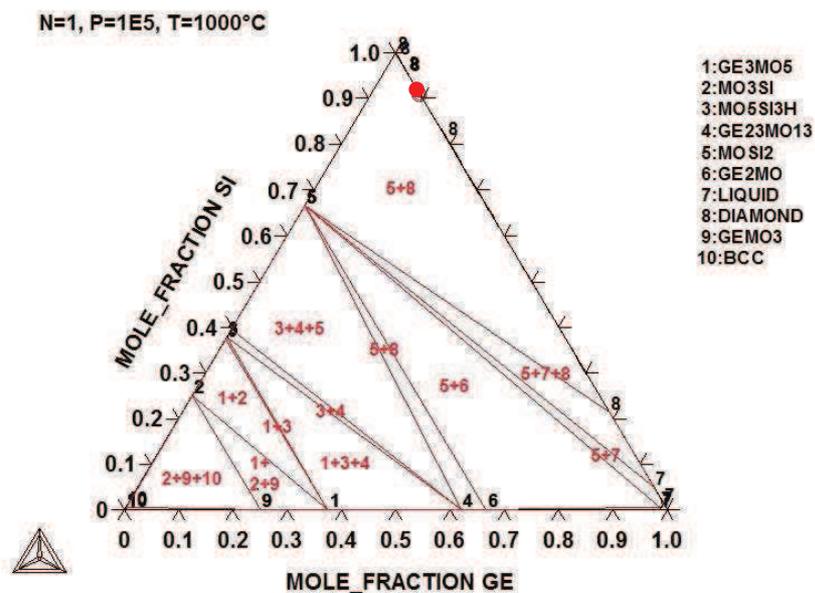


Figure IV.21 : Diagramme ternaire Mo-Si-Ge à 1000°C

A cette température, une nouvelle phase apparaît, la phase liquide. Cependant, elle n'apparaît pas dans la partie du diagramme qui nous intéresse. Proche de la matrice (numéro 8), à nouveau seule la phase  $\text{MoSi}_2$  semble stable.

Afin de visualiser au mieux la phase à base de molybdène stable dans la matrice,  $\text{Si}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}\text{-Mo}$  est tracé (Figure IV.22). Comme les nanoinclusions de siliciure de molybdène en interaction avec SiGe seront introduites en faible quantité, un zoom est effectué afin de clarifier le diagramme.

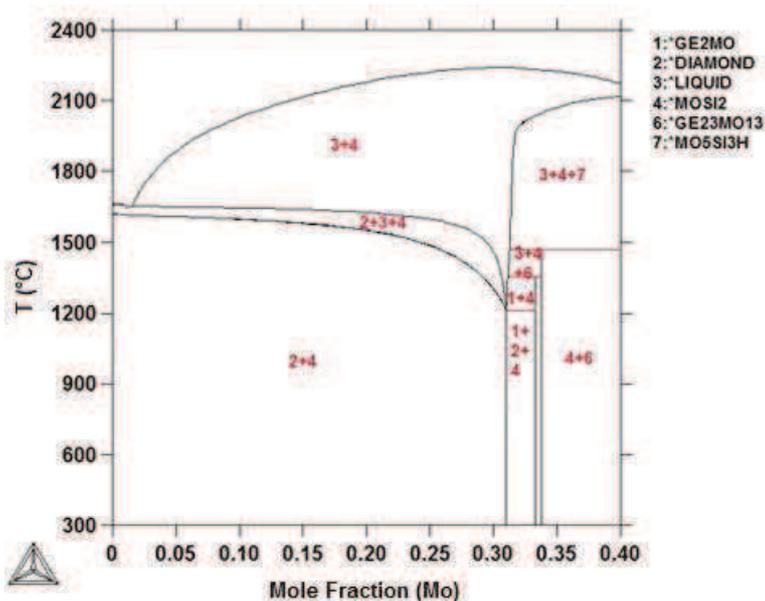


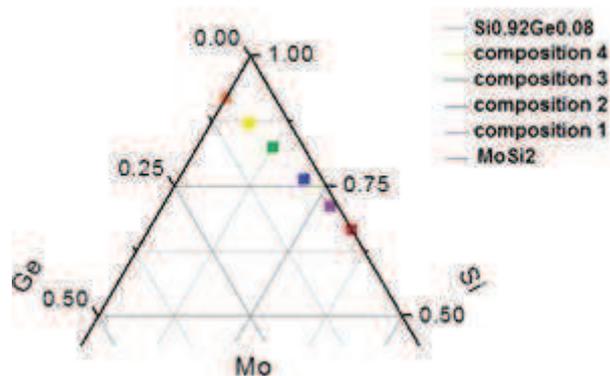
Figure IV.22 : Section isoplèthe Mo-SiGe (92/08)

Jusqu'à 33.33 % de molybdène et 1200 °C, seules les phases  $\text{MoSi}_2$  et  $\text{SiGe}$  sont stables. La température maximale d'application du matériau étant de 1000 °C et les inclusions étant de l'ordre de quelques pourcents de molybdène, il est possible d'après le diagramme, d'affirmer que la phase stable dans la matrice est  $\text{MoSi}_2$ .

Pour le confirmer, des vérifications expérimentales doivent être effectuées. Elles sont présentées dans la partie suivante.

### IV.3.2 Vérifications expérimentales

Afin de vérifier que la phase  $\text{MoSi}_2$  est la phase stable dans la matrice, des synthèses sont effectuées entre la matrice choisie ( $\text{Si}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ ) et la phase  $\text{MoSi}_2$  (Figure IV.23).



*Figure IV.23 : Compositions synthétisées pour effectuer les vérifications expérimentales*

Les compositions proches de la matrice (composition 3 et 4) ont été synthétisées par réaction en phase solide, et celles proches de  $\text{MoSi}_2$  (composition 1 et 2) par SHS. Cette méthode de synthèse est décrite dans le dernier chapitre. Afin de vérifier la nature des phases présentes dans les différentes compositions, une analyse par diffraction des rayons X (Figure IV.24 et Figure IV.25) suivie d'une analyse microscopique et chimique est effectuée pour chacune d'entre elles. Seule la composition la plus riche en molybdène (composition 1) sera présentée, ainsi que celle plus riche en  $\text{Si}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$  (composition 4).

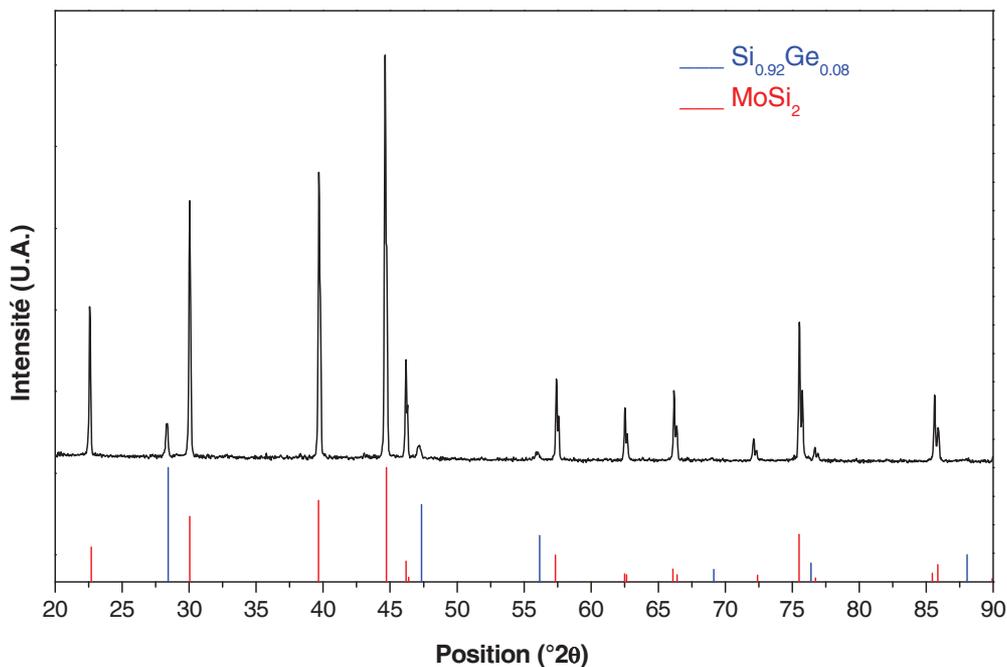


Figure IV.24 : Diffractogramme de la composition 1

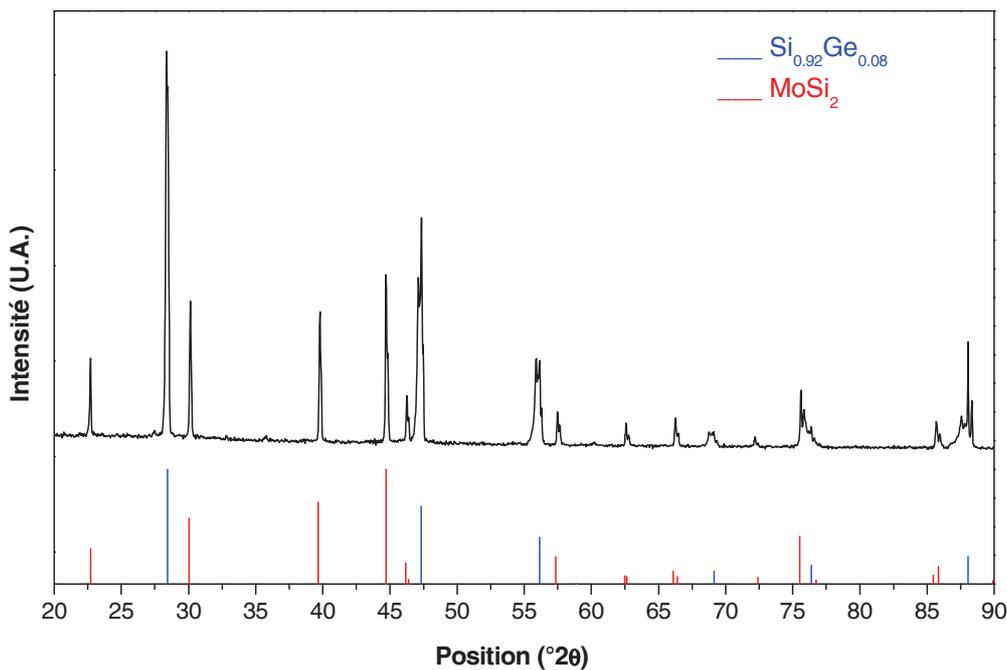
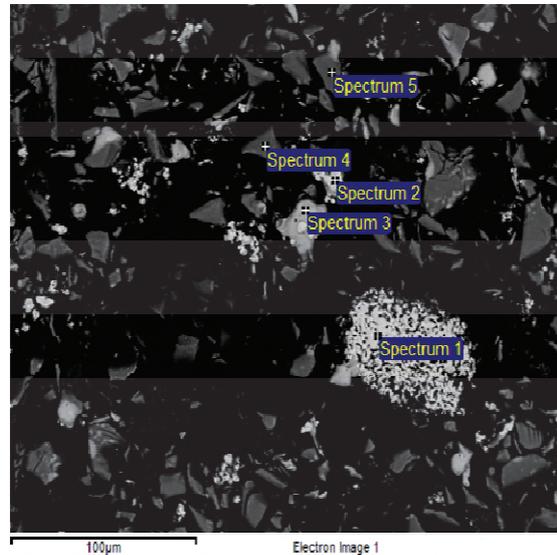


Figure IV.25 : Diffractogramme de la composition 4

Les diffractogrammes obtenus indiquent bien la présence des deux phases attendues, la matrice SiGe et la phase  $\text{MoSi}_2$ . Selon l'intensité des pics, la phase  $\text{MoSi}_2$  est largement majoritaire sur le premier diffractogramme, contrairement au deuxième où la matrice est principalement observée. Les deux autres compositions présentent elles aussi un mélange des

deux phases, avec des concentrations de phase plus homogène. L'analyse microscopique (Figure IV.26) permet également de vérifier les phases présentes dans la composition 4.



*Figure IV.26 : Image de la composition 4 obtenue au MEB indiquant les différentes positions où est effectuée l'analyse chimique*

Un contraste de couleur apparaît (gris clair et foncé) qui correspond à deux phases distinctes. La phase foncée paraît être majoritaire. Pour déterminer précisément leur nature, une analyse chimique en différents points est effectuée. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.14.

Spectres	Si (% atomique)	Ge (% atomique)	Mo (% atomique)
Spectrum 1	67.17	0.81	32.03
Spectrum 2	67.06	0.44	32.49
Spectrum 3	65.59	0.96	33.45
Spectrum 4	91.75	7.76	0.49
Spectrum 5	92.24	7.48	0.27

*Tableau IV.14 : Résultats de l'analyse chimique de la composition 4*

Les spectres 1 à 3 présentent la composition de la phase de couleur grise clair. Elle apparaît comme étant la phase  $\text{MoSi}_2$ . Le germanium présente une faible solubilité dans cette phase, maximale à 1 % atomique. L'autre phase définie par les spectres correspondant aux deux derniers points est la matrice  $\text{SiGe}$  de composition proche de celle attendue, 92/8. Les mêmes analyses ont été effectuées sur les autres compositions, où on retrouve bien la présence des

deux phases, avec  $\text{MoSi}_2$  largement majoritaire dans la composition 1, et une répartition des phases plus homogène dans les deux autres compositions (2 et 3).

Les synthèses et caractérisations effectuées permettent d'affirmer que la phase  $\text{MoSi}_2$  est la phase stable dans la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ , comme indiqué après obtention du diagramme ternaire.

#### IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode Calphad a tout d'abord été décrite. Les données nécessaires à l'optimisation des diagrammes ainsi que les différents modèles disponibles ont été détaillés. Par la suite, les diagrammes binaires nécessaires à l'obtention du diagramme ternaire Mo-Si-Ge ont été étudiés. Deux d'entre eux (Si-Ge et Mo-Si) sont parfaitement connus, contrairement au système Mo-Ge. Une étude plus approfondie sur ce diagramme a été effectuée, car peu de données thermodynamiques sont disponibles dans la littérature. Pour ce faire, différentes compositions ont été synthétisées puis caractérisées pour déterminer les enthalpies de formation et les températures de transformation des phases.

Après obtention de ce diagramme binaire, le diagramme ternaire Mo-Si-Ge a pu être établi. Bien que l'étude totale de ce diagramme nécessite un grand nombre d'expériences (synthèses et mesures de données thermodynamiques), cette première ébauche a permis la détermination de la phase stable dans la matrice, pour les températures d'applications du matériau. Cette étude a permis de mettre en évidence qu'aucun composé ternaire ne se forme, et que la seule phase stable dans la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  est  $\text{MoSi}_2$ . Cette phase constituera donc les nanoinclusions.



# Chapitre V

Effets des  
nanoinclusions sur les  
propriétés  
thermoélectriques de la  
matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$

## **V : EFFETS DES NANOINCLUSIONS SUR LES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DE LA MATRICE $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$**

<b>V.1</b>	<b>Préparation des nanoparticules .....</b>	<b>203</b>
V.1.1	Broyage de Mo .....	204
V.1.2	Synthèse de $\text{MoSi}_2$ par combustion auto-propagée .....	207
V.1.3	Mélange des nanoinclusions à la matrice $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ .....	214
<b>V.2</b>	<b>Nanoinclusions de molybdène : siliciuration in-situ.....</b>	<b>215</b>
V.2.1	Détermination de la température de densification pour une fraction volumique fixée .....	215
V.2.2	Influence de la fraction volumique de nanoinclusions présente dans le matériau . .....	250
<b>V.3</b>	<b>Inclusions de <math>\text{MoSi}_2</math> .....</b>	<b>256</b>
V.3.1	Influence de l'ajout de $\text{MoSi}_2$ sur les propriétés thermoélectrique de la matrice type n .....	257
V.3.2	Influence de l'ajout de $\text{MoSi}_2$ sur les propriétés thermoélectrique de la matrice type p .....	260
<b>V.4</b>	<b>Comparaison composites synthétisés – matrices référencées dans la littérature . .....</b>	<b>262</b>
<b>V.5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>264</b>

Après avoir optimisé les conditions d'élaboration de la matrice et déterminé la nature des nanoinclusions stables dans celle-ci, leur incorporation peut être effectuée. Elle est détaillée dans ce chapitre en cinq parties.

La première partie décrira les méthodes de préparation des nanoparticules, à savoir la diminution de la taille des particules du molybdène par broyage mécanique et la synthèse de la phase  $\text{MoSi}_2$  par combustion auto-propagée. Dans cette partie sera également présenté l'ajout des nanoparticules à la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  : ces mélanges constitueront la matière première pour l'élaboration des différents composites.

La deuxième partie sera consacrée à la densification des composites de type n et de type p élaborés à partir de nanoparticules de molybdène. L'objectif de cette approche nommée "siliciuration in-situ" est de vérifier la formation des siliciures durant le frittage. L'influence de la température de densification sur les propriétés thermoélectriques sera alors analysée. La compréhension des phénomènes reposera sur une analyse précise des microstructures. L'influence de la fraction volumique de nanoinclusions de molybdène y sera aussi détaillée.

La troisième partie s'intéressera à la densification des composites de type n et de type p élaborés à partir de nanoinclusions de  $\text{MoSi}_2$ . Les propriétés thermoélectriques de ces matériaux seront alors analysées et comparées à ceux obtenus par la voie "siliciuration in-situ".

Les propriétés thermoélectriques des composites obtenus seront ensuite comparées aux matrices obtenues dans le chapitre III et aux matrices référencées dans la littérature comme présentant les meilleures performances. Cette comparaison constituera la quatrième partie.

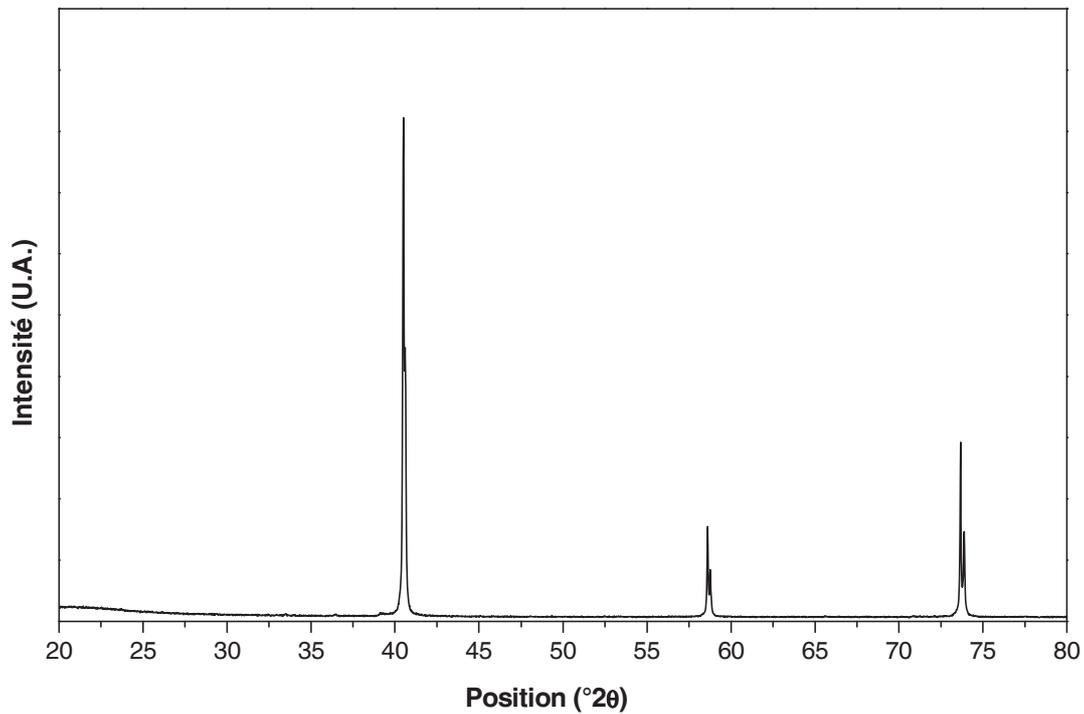
La dernière partie permettra de conclure quant à la validation de ces approches.

## V.1 Préparation des nanoparticules

Avant d'être ajouté à la matrice, les nanoparticules doivent être préparées. La première partie décrira le broyage du molybdène permettant d'obtenir des tailles de cristallites compatibles à leurs intégrations dans la matrice. D'après N. Mingo et al. [MIN 09], les nanoinclusions inférieures à 20 nm sont favorables à la diminution de la conductivité thermique de la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ . Dans cette étude, l'optimum trouvé pour la composition  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  est de 2,5 nm. La seconde partie détaillera l'obtention de la phase  $\text{MoSi}_2$  nanométrique par combustion auto-propagée suivie d'un broyage.

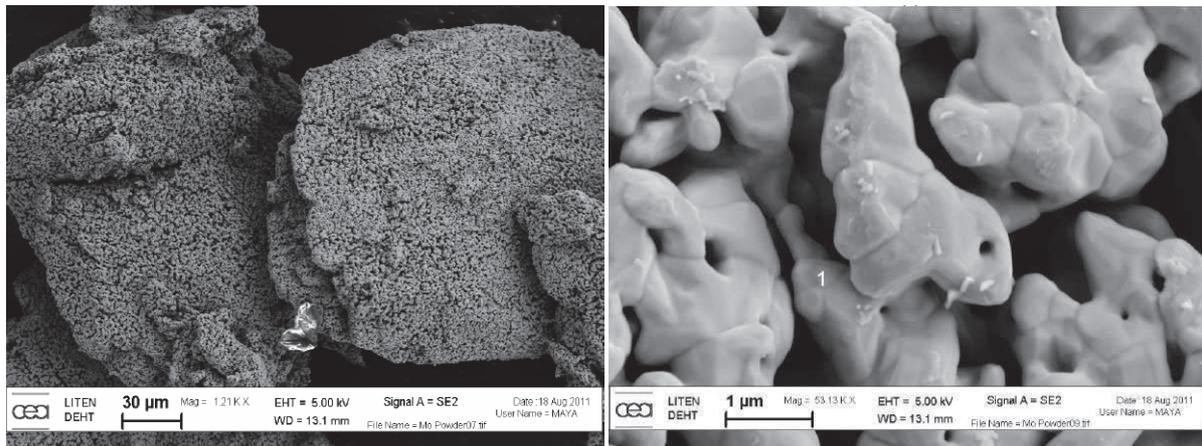
### V.1.1 Broyage du molybdène

Le molybdène utilisé est commercialisé par Sigma Aldrich, de pureté 99.999 % et de granulométrie inférieure à 100 nm. La poudre est tout d'abord analysée par diffraction des rayons X (Figure V.1).



*Figure V.1 : Diffractogramme de rayons X de la poudre de molybdène commercial*

Le molybdène ne présente pas d'impuretés, mais ne semble pas être nanométrique. En effectuant un affinement Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof, il est possible de déterminer la taille des cristallites. Elles sont calculées comme étant proches de 200 nm. Une analyse MEB permet de compléter l'étude (Figure V.2).



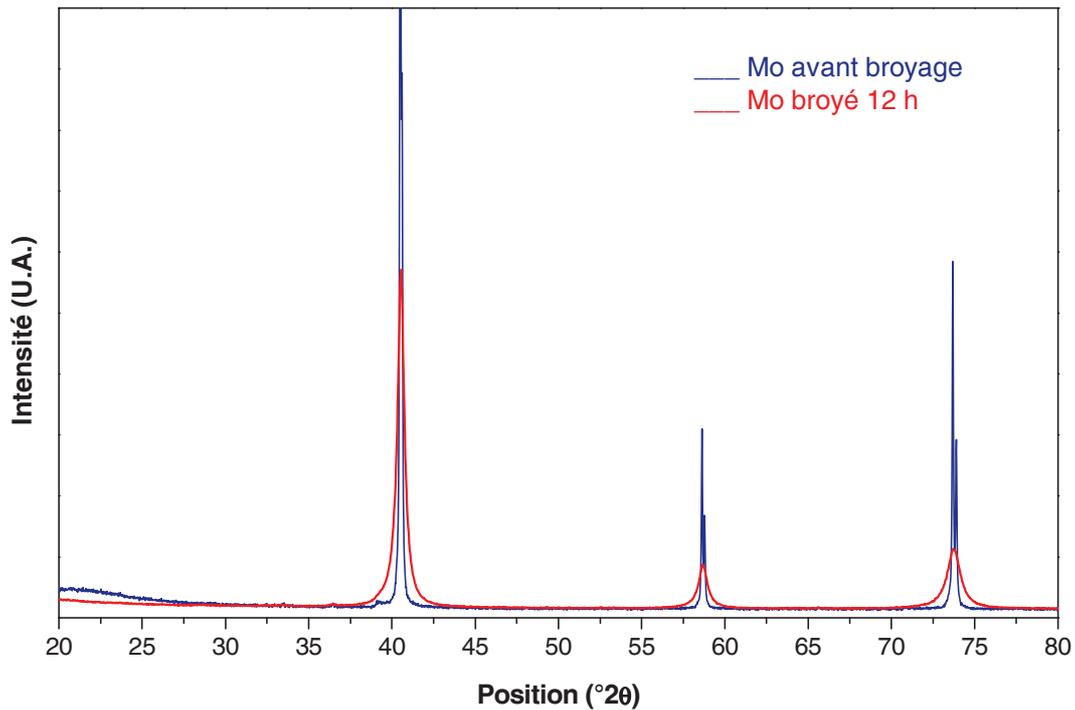
*Figure V.2 : Images du molybdène obtenues au MEB à des grossissements  $\times 1200$  et  $\times 550000$*

On peut remarquer que de nombreux agrégats sont présents dans la poudre de molybdène, ce qui limite sa dispersion dans la matrice. Afin de diminuer la taille des cristallites ainsi que les agrégats, le molybdène est broyé mécaniquement. Les paramètres utilisés sont répertoriés dans le Tableau V.1.

Nature du bol et des billes	Masse de poudre	BPR	Vitesse de broyage	Temps de broyage
Carbure de tungstène	5 g	8:1	365 rpm	12 h

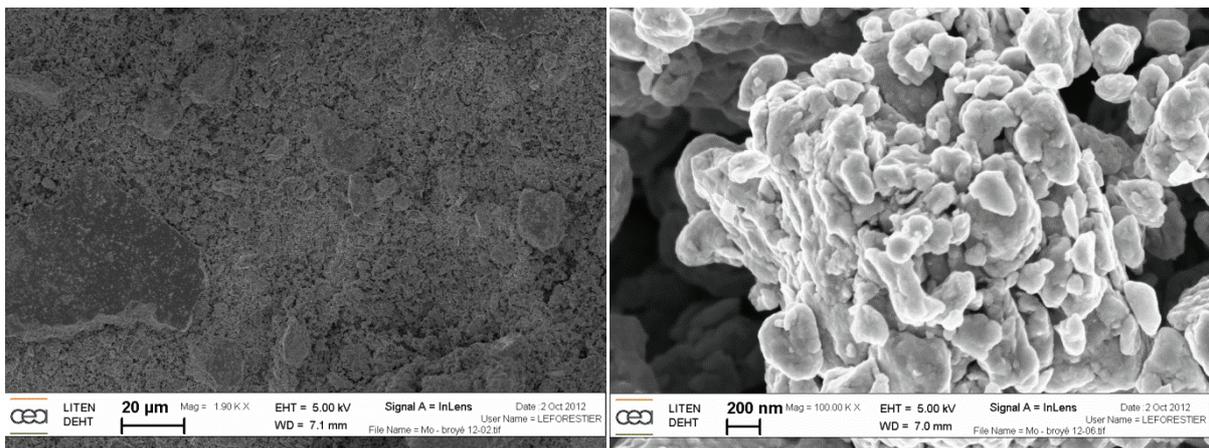
*Tableau V.1 : Paramètres de broyage du molybdène*

La poudre récupérée est à nouveau caractérisée par diffraction des rayons X (Figure V.3) puis par microscopie à balayage (Figure V.4).



*Figure V.3 : Diffractogramme de rayons X de la poudre de molybdène avant broyage et après 12 heures de broyage mécanique*

Par l'élargissement des pics, il est facile de constater la diminution de la taille des cristallites. Leur taille est de 20 nm.



*Figure V.4: Images du molybdène broyé 12h obtenues au MEB à des grossissements  $\times 1900$  et  $\times 550000$*

Les images obtenues par microscopie montrent une diminution de la taille et du nombre d'agrégats, mais ils sont tout de même encore présents.

V.1.2 Synthèse de  $\text{MoSi}_2$  par combustion auto-propagée

Le procédé de combustion auto-propagée ou SHS (Self-propagating High temperature Synthesis) a été découvert par A.G. Merzhanov et ses équipes de recherches de l'Institut de Chimie Physique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S il y a environ 60 ans. L'intérêt de la communauté scientifique pour la SHS, d'abord en U.R.S.S. [MER 90] puis en Europe, aux U.S.A. [MUN 90] [YI 90] et au Japon [MIY 84], a permis une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu [MER 92] [BAR 92] et le développement des applications de la S.H.S. [MER 95], débouchant ainsi sur la synthèse de plus de 300 composés. La Figure V.5 schématise l'historique de sa découverte, de son perfectionnement et de son utilisation à différents types de matériaux.

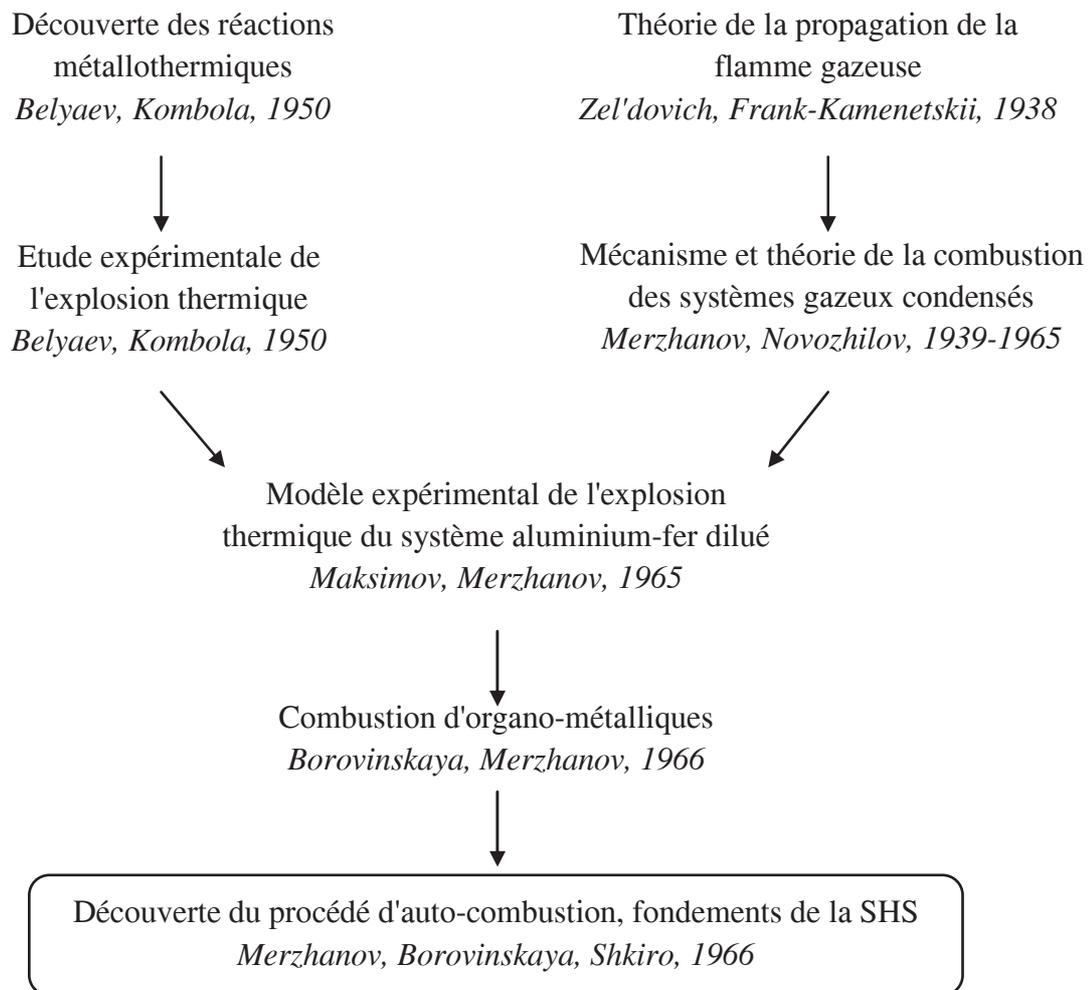
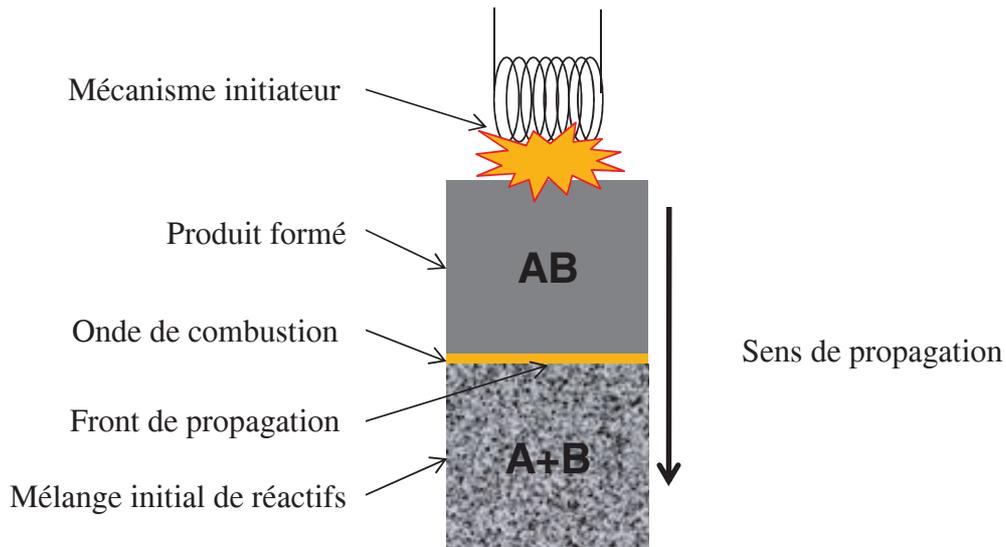


Figure V.5 : Evènements précurseurs de la SHS [MER 95]

### V.1.2.1 Principe de la combustion auto-propagée

Le procédé de SHS met en jeu une réaction exothermique entre solides, liquides, gaz ou leurs mélanges. Une fois amorcée par un apport d'énergie extérieure, la réaction est capable de s'auto-entretenir sous la forme d'une vague de combustion appelée front de propagation. Le principe est décrit en Figure V.6.



*Figure V.6 : Schéma de principe de la combustion auto-propagée*

### V.1.2.2 Synthèse de $\text{MoSi}_2$

#### V.1.2.2.1 Etat de l'art

La synthèse de  $\text{MoSi}_2$  par ce procédé de synthèse a largement été étudiée. En effet, cette phase se forme à très haute température ( $1900^\circ\text{C}$ ) ce qui a nécessité l'élaboration d'une technique pouvant atteindre d'aussi haute température. Au cours d'une synthèse par combustion auto-propagée, l'important est de mettre en jeu une réaction exothermique, ce qui est le cas pour cette phase qui a une enthalpie de formation de  $-43.9 \text{ kJ/mol.at}$ , déterminée expérimentalement par T. G. Chart [CHA 73] ainsi que par R. Hultgren et al. [HUL 73]. Le Tableau V.2 regroupe les différents paramètres utilisés lors des études entreprises par S. W. Jo et al. [JO 96], C. Gras et al. [GRA 01] et P. Z. Feng et al. [FEN 11].

	[JO 96]	[GRA 01]	[FEN 11]
Pression de compaction (MPa)	100	300	200
Temps de compaction (s)	-	60	60
Diamètre du compact (mm)	13	8	16
Stœchiométrie Mo/Si	1:2	1:2	1:2
Atmosphère lors de la synthèse	Argon	Argon	Argon

*Tableau V.2 : Paramètres utilisés lors de l'étude de la synthèse de  $\text{MoSi}_2$  par SHS*

La composition Mo/Si retenue est 1:2 pour la formation de  $\text{MoSi}_2$ , et la synthèse est toujours effectuée sous argon. On note cependant des différences au niveau de la pression de compaction (de 100 à 300 MPa) et du diamètre du compact (de 8 à 16 mm). Malgré ces conditions différentes, chaque étude amène à la synthèse de la phase souhaitée.

Dans la partie qui suit, les différentes conditions que nous avons retenues pour l'élaboration de  $\text{MoSi}_2$  sont détaillées.

#### V.1.2.2.2 Dispositif expérimental

L'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour réaliser la synthèse de  $\text{MoSi}_2$  par SHS est décrit dans cette partie.

- Le compact

Les poudres réactives Mo (Alfa Aesar, 99.999%) et Si (Neyco, 99.999%) sont mélangées dans un mortier en agate. Le rapport molaire Mo/Si a été fixé à 1:2, et la masse préparée est de 2 g maximum. Les préformes sont préparées à partir du mélange placé dans un moule de 13 mm de diamètre. Les échantillons sont compressés sous vide uniaxialement à 600 MPa.

- Initiation

L'initiation de la réaction SHS est opérée par une résistance de tungstène positionnée au-dessus de la face supérieure du compact et prévue pour produire une impulsion de tension de

50 V pendant 1 à 2 secondes. L'alimentation électrique de la résistance est assurée par un générateur électrique Supreix (Figure V.7). Elle est automatiquement arrêtée après initiation.

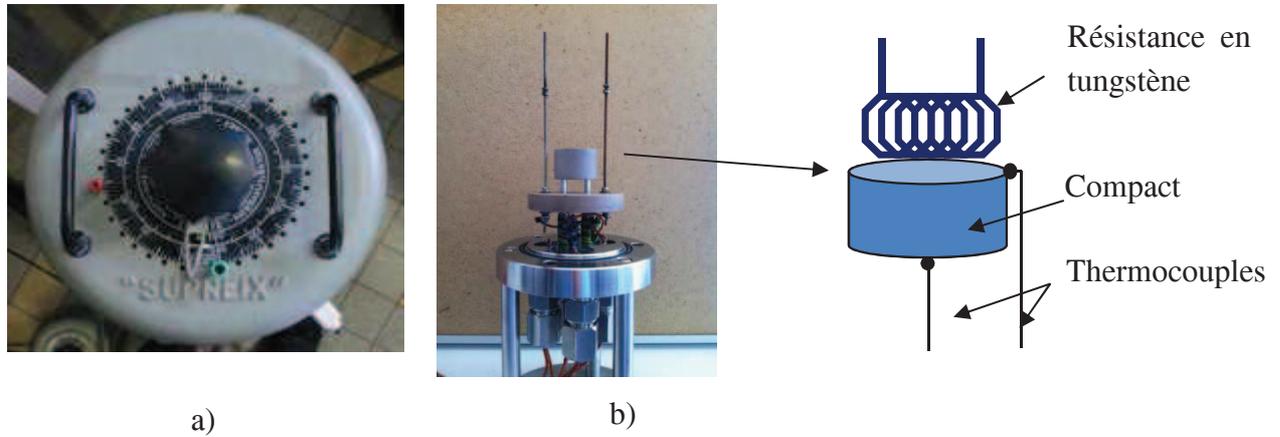


Figure V.7 : a) Générateur électrique, b) Support où sont placés le compact et la résistance

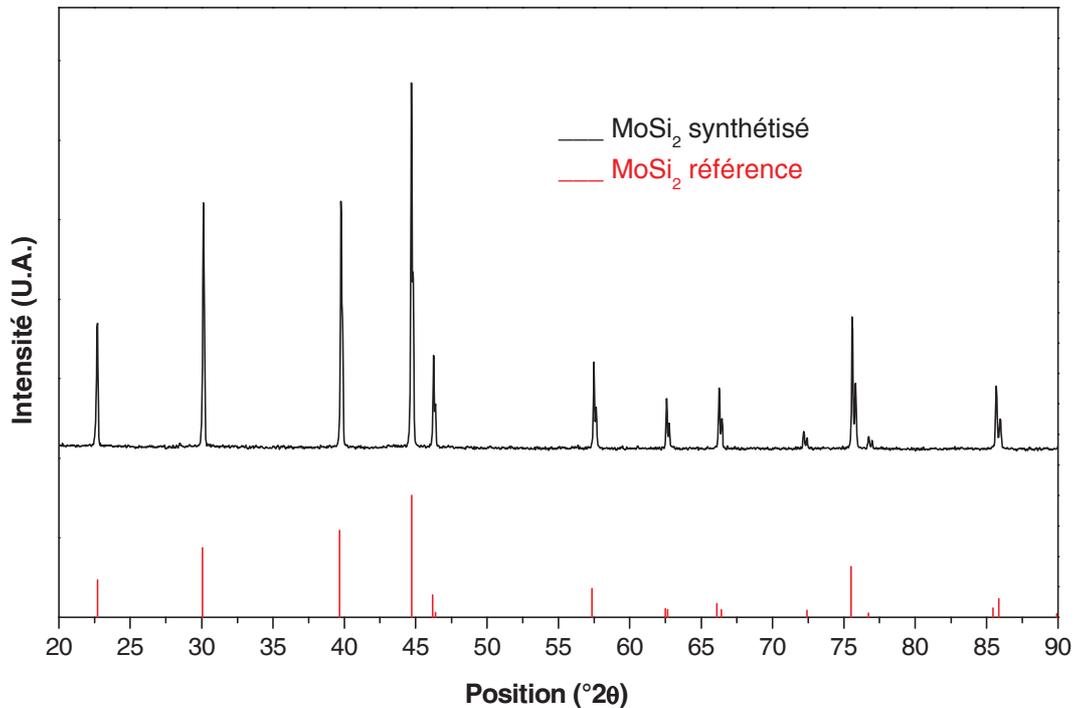
- Le réacteur

Le dispositif utilisé est composé d'un réacteur cylindrique (TOP Industries) en acier de volume égal à 1 L, comme représenté sur la Figure V.8. Pour des raisons de sécurité, la pression à l'intérieur de ce réacteur ne doit pas dépasser 7 MPa et la température des parois ne peut être supérieure à 50 °C. Nous utilisons l'argon comme gaz dans le réacteur afin d'être sous atmosphère inerte pendant la synthèse. Tout problème de surchauffe est évité par un dispositif de refroidissement par eau. La partie inférieure du dispositif, constituée par un support en céramique, est amovible. Après introduction de l'échantillon, le réacteur est refermé, mis sous vide primaire pendant 30 minutes puis rempli avec de l'argon à la pression désirée. Dans notre cas elle variera de 0,5 à 1 MPa.



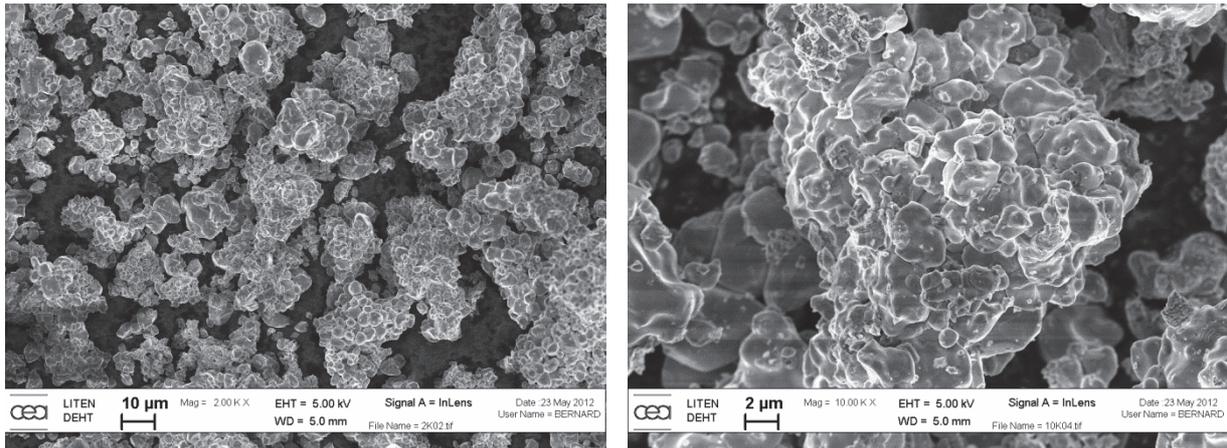
Figure V.8 : Enceinte du réacteur SHS

Par la suite, la réaction est initiée comme présenté précédemment. Le produit est ensuite facilement récupérable. Il se présente sous la forme d'une pastille très friable. Il suffit alors de le broyer dans un mortier en agate pour le récupérer sous forme de poudre. La poudre obtenue est tout d'abord analysée par diffraction des rayons X (Figure V.9).



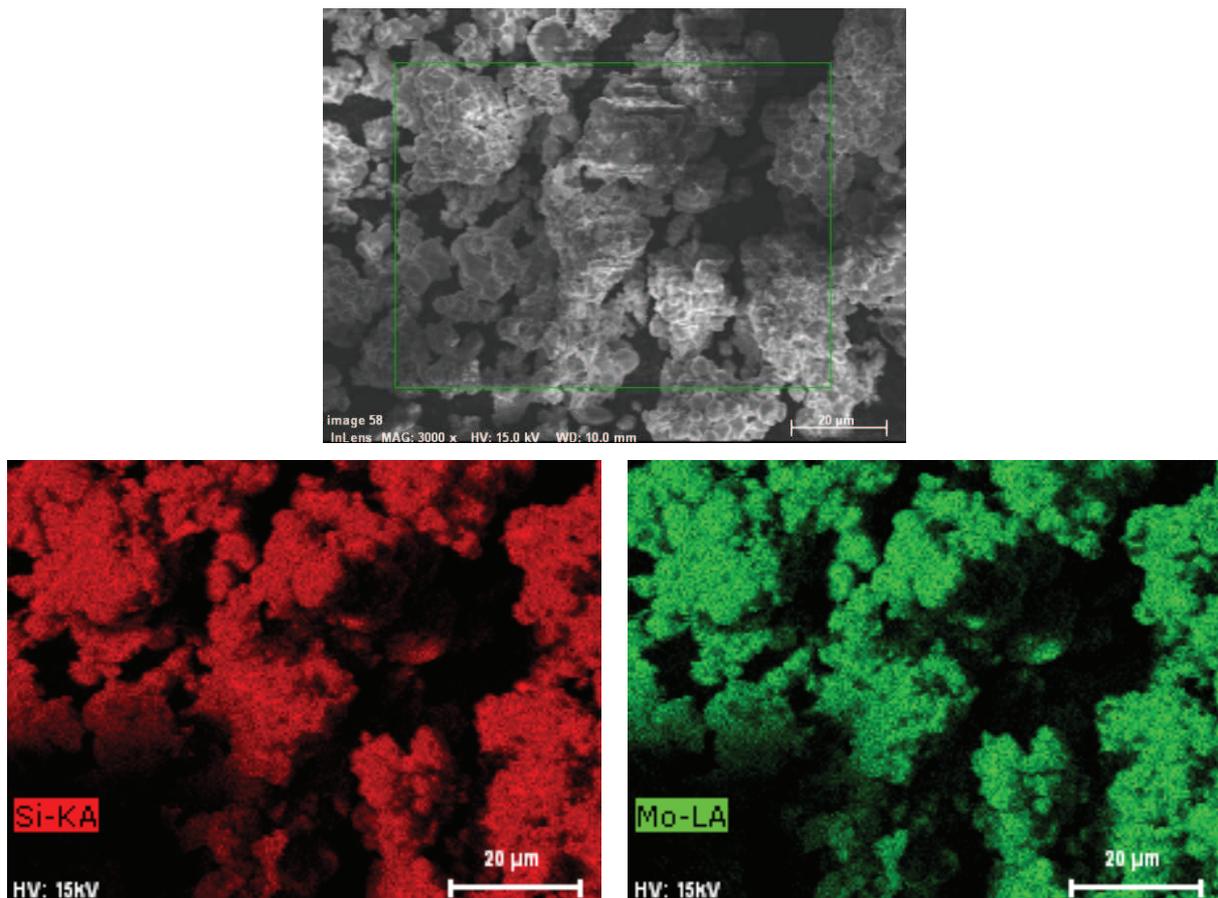
*Figure V.9 : Diffractogramme de rayons X de la phase  $\text{MoSi}_2$  obtenue par SHS*

Les résultats expérimentaux sont représentés par la ligne continue noire. Les traits rouges verticaux représentent le diagramme fourni par les fiches JCPDS. Cette analyse montre que le produit est bien cristallisé. Toutes les raies de diffraction du produit correspondent aux raies de la phase de référence,  $\text{MoSi}_2$ . Le produit semble pur, sans présence d'autres phases. Afin de vérifier la présence unique de la phase  $\text{MoSi}_2$ , une observation microscopique (Figure V.10) ainsi qu'une analyse chimique par EDX (Figure V.11) sont effectuées.



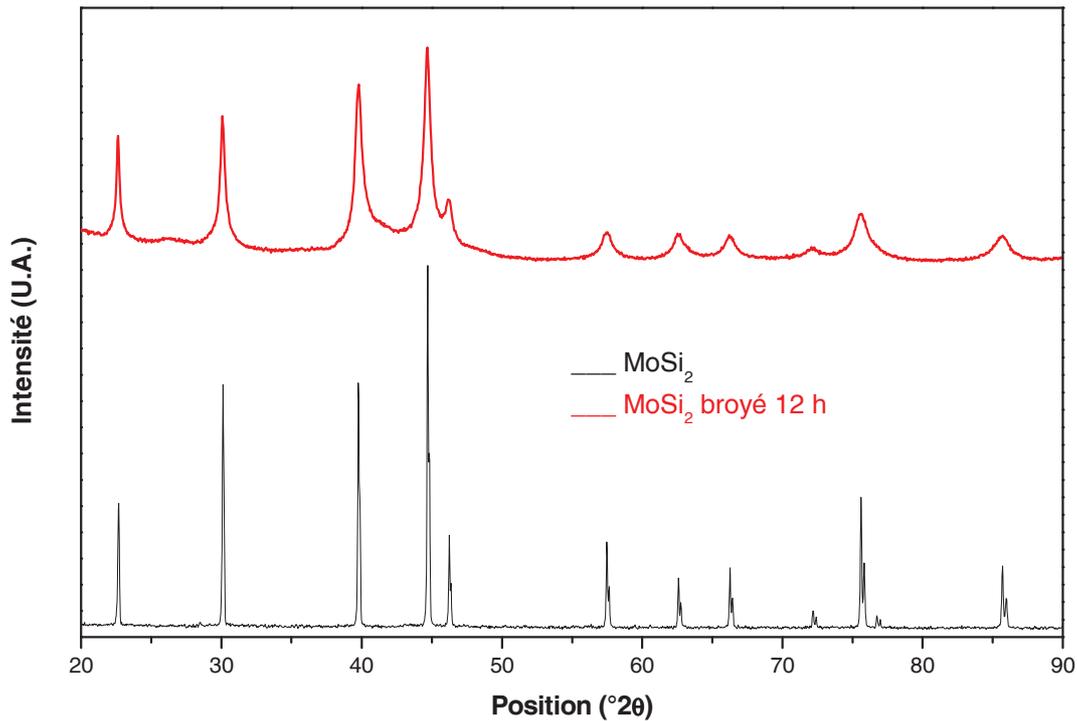
*Figure V.10 : Images de la phase  $\text{MoSi}_2$  synthétisée par SHS obtenues au MEB à des grossissements  $\times 2000$  et  $\times 10000$*

Cette phase semble pure, aucun contraste de couleurs sur les grains submicroniques n'est observé. Une analyse chimique est effectuée sur la zone encadrée de vert ci-dessous afin d'observer la répartition du silicium et du molybdène.



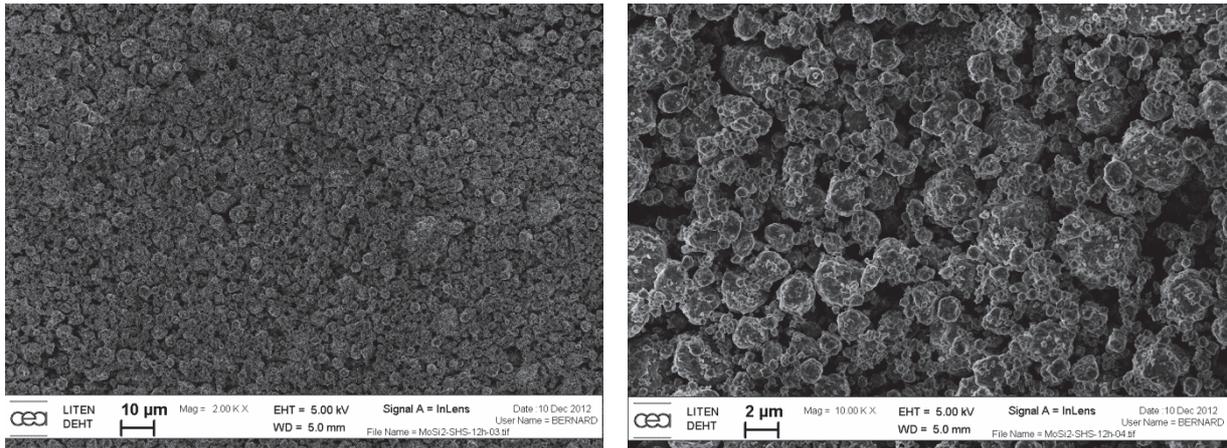
*Figure V.11 : Analyse microscopique et chimique du composé  $\text{MoSi}_2$  synthétisé par SHS*

Le silicium et le molybdène sont répartis de façon homogène. Ces analyses s'accordent sur la pureté et l'homogénéité de la phase. Le produit obtenu est de taille micrométrique, mais contrairement au molybdène, ne présente pas de gros agrégats. La taille des cristallites est de l'ordre du micromètre. La phase  $\text{MoSi}_2$  est ensuite broyée mécaniquement, avec les mêmes paramètres de broyage que le molybdène, afin d'obtenir des cristallites nanométriques. Leur taille est déterminée d'après le diffractogramme présenté sur la Figure V.12.



*Figure V.12 : Diffractogramme de rayons X de la phase  $\text{MoSi}_2$  obtenue par SHS avant et après 12 heures de broyage mécanique*

Comme pour le molybdène, les cristallites de la phase  $\text{MoSi}_2$  ont une taille de 20 nm après 12 heures de broyage.



*Figure V.13 : Images de la phase  $\text{MoSi}_2$  obtenues au MEB à des grossissements  $\times 2000$  et  $\times 10000$*

Comme dans le cas des cristallites, la taille des grains est aussi diminuée, comme le montre la Figure V.13. La répartition granulométrique est à présent homogène. La phase  $\text{MoSi}_2$  broyée peut alors être incluse à la matrice.

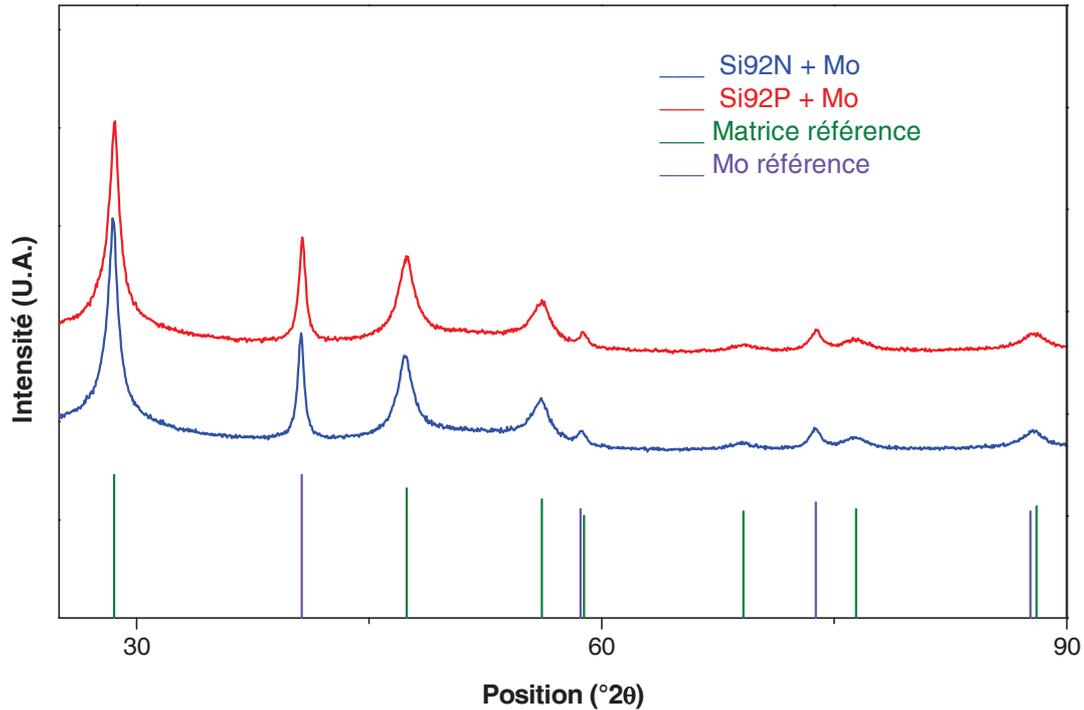
### V.1.3 Mélange des nano-inclusions à la matrice $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$

Afin de disperser les nano-inclusions de Mo et  $\text{MoSi}_2$  dans la matrice, un broyage mécanique est effectué systématiquement. Un broyeur PM 100 est utilisé, mais les conditions ont été modifiées par rapport à celles employées pour l'élaboration des matrices  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  n et p par mécanosynthèse. Elles ont été adaptées pour faire des mélanges. Cela passe par une diminution du temps de broyage ainsi que de la vitesse de rotation. Les paramètres de broyage utilisés lors des mélanges sont répertoriés dans le Tableau V.3.

Nature du bol et des billes	Masse de poudre	BPR	Vitesse de rotation	Temps de broyage
Zircone	10 g	15:1	250 rpm	3 heures

*Tableau V.3 : Paramètres de broyage utilisés pour le mélange des nano-inclusions à la matrice*

Les mélanges sont ensuite analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont présentés sur la Figure V.14.



*Figure V.14 : Diffractogrammes de rayons X des mélanges obtenus après 3h de broyage entre la matrice et le molybdène*

Les diffractogrammes des mélanges de la matrice et du molybdène obtenus après 3 heures de broyage montrent que les réactifs n'ont pas réagi entre eux. La phase  $\text{MoSi}_2$  n'a donc pas commencé à se former.

## V.2 Nanoinclusions de molybdène : siliciuration in-situ

La première étude est effectuée sur les composites obtenus à partir d'inclusion de molybdène. Les premiers essais sont effectués sur les matrices de type n et de type p avec un taux de molybdène fixé à 1,3 % volumique. Ce pourcentage a été fixé de façon arbitraire. L'influence du pourcentage sera par la suite étudiée.

### V.2.1 Détermination de la température de densification pour une fraction volumique de molybdène fixée

Un essai fenêtre est effectué pour les deux composites afin de déterminer leurs températures de densification. Les courbes sont présentées sur la Figure V.15.

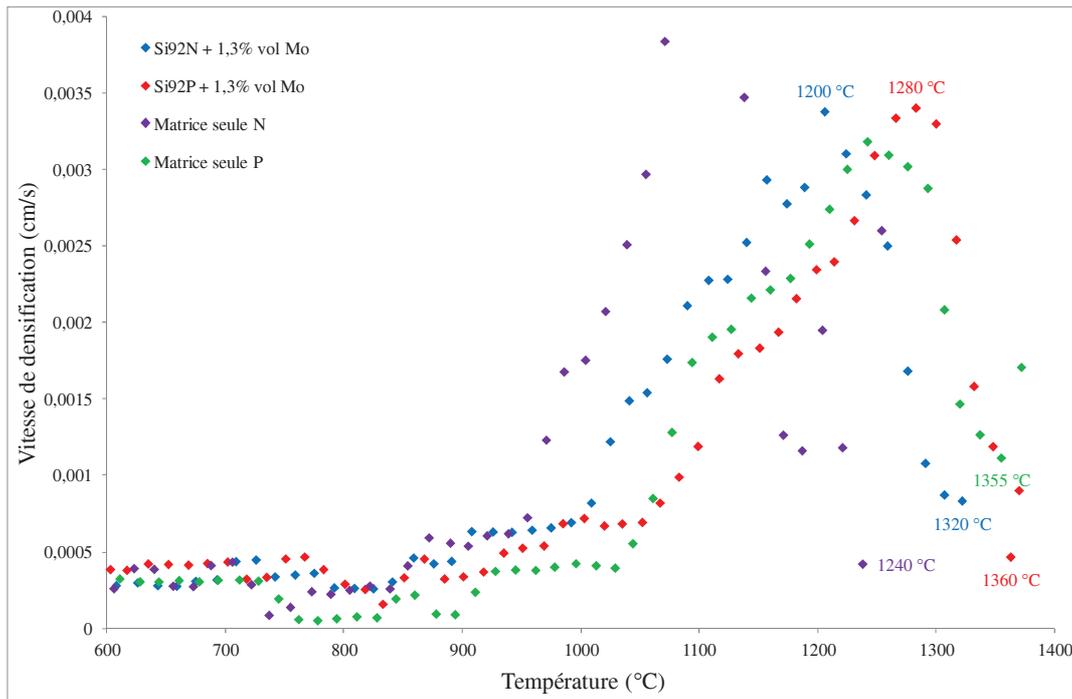


Figure V.15 : Essais fenêtrés des composites de type n et de type p comparés aux matrices respectives

Comme pour les matrices seules, la densification du composite type n débute 80 °C en dessous du composite de type p. La différence des températures maximales de densification entre les composites de type n et de type p est de 40 °C. Les températures de début de densification sont plus élevées dans le cas des composites que dans celui des matrices. Cette différence peut s'expliquer par la présence du molybdène qui bloque le glissement des joints de grains, nécessaire à la densification. Afin d'étudier l'effet de la température de densification sur la microstructure des matériaux et sur leurs propriétés thermoélectriques, différentes températures sont retenues, et regroupées dans le Tableau V.4.

	Haut de la cloche	Milieu de la cloche	Bas de la cloche
Si92N + 1,3 % vol Mo	1200 °C	1280 °C	1320 °C
Si92P + 1,3 % vol Mo	1280 °C	1320 °C	1360 °C

Tableau V.4 : Températures de densification des composites de type n et p avec 1,3 % volumique de molybdène

### V.2.1.1 Analyses microstructurales et caractérisations thermoélectriques des composites de type n

La microstructure des composites de type n densifiés au milieu et en haut de la cloche de densification est analysée par microscopie en transmission.

#### V.2.1.1.1 Analyses microstructurales

- Composite densifié à 1280 °C

Les vues générales de la matrice de type n contenant 1,3 % volumique de molybdène densifiée à 1280 °C sont présentées sur la Figure V.16.

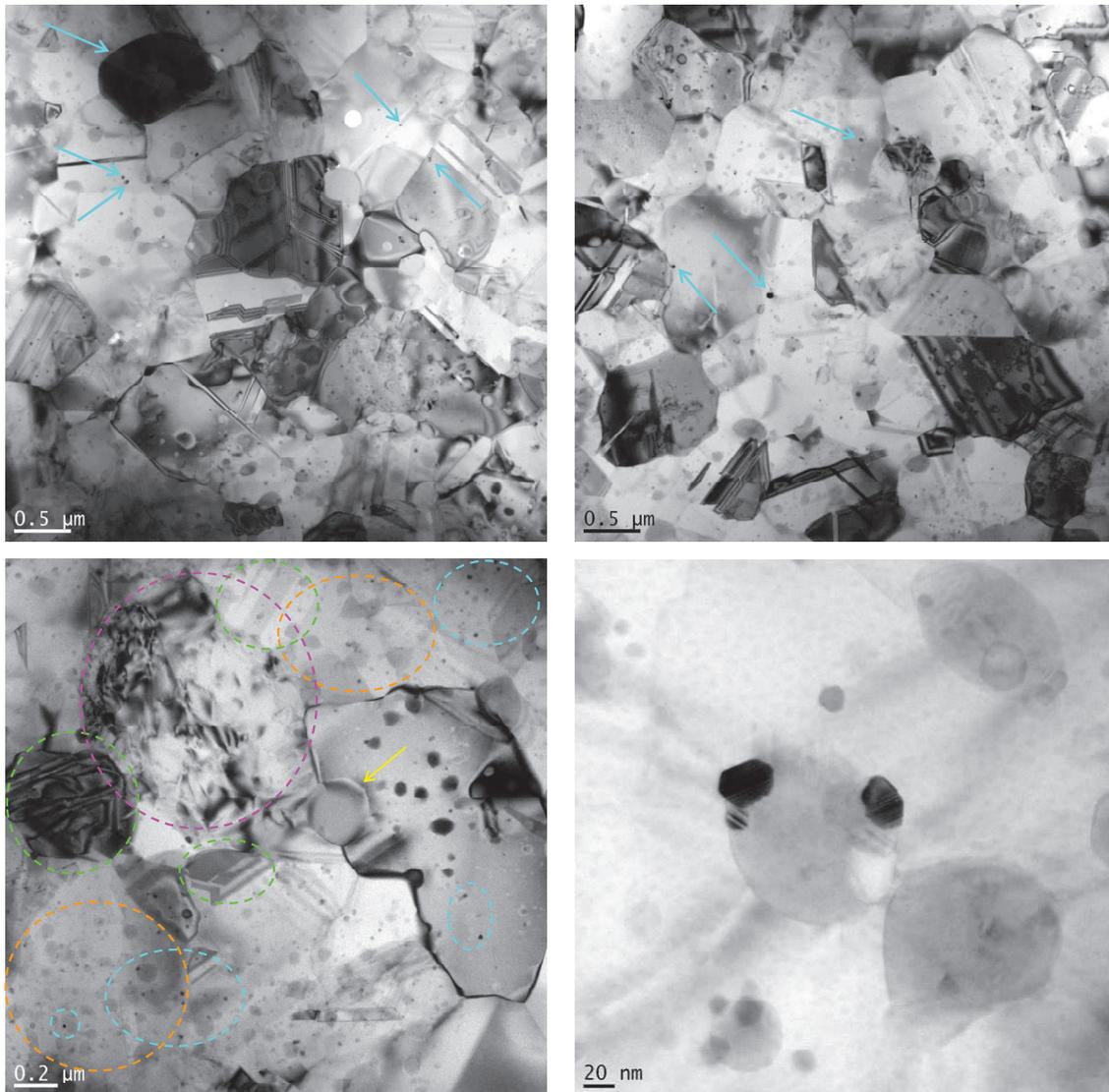


Figure V.16 : Vues générales obtenues par TEM du composite de type n densifié à 1280 °C

Le composite de type n densifié à 1280 °C est un matériau polycristallin totalement dense, à grains microniques avec des macles (ellipses vertes) et de nombreux nodules de silice majoritairement en position intragranulaires (ellipses orange, par exemple). Cependant, quelques-uns apparaissent en positions intergranulaires (flèche jaune). Certaines zones, entourées en rose, ont une densité importante de dislocations.

On note également la présence de précipités de tailles diverses (de gros à extrêmement petits) et plutôt sombres (donc de numéro atomique élevé), en position intergranulaires et intragranulaires, qui devraient donc être à base de Mo (qui est l'élément présent le plus lourd dans le matériau). Les flèches bleues, par exemple, montrent ces précipités. Les précipités de très petite taille apparaissent dans les ellipses bleues.

La taille des grains est relativement homogène d'un endroit à l'autre, mais est plus grossière que la matrice seule. La distribution granulométrique est représentée sur le graphe en Figure V.17.

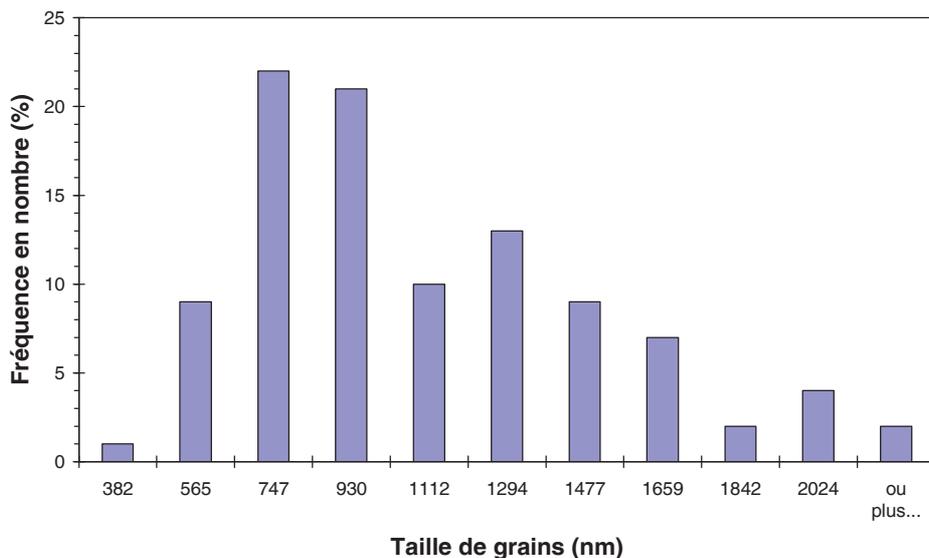


Figure V.17 : Distribution granulométrique du composite de type n densifié à 1280 °C

La taille des grains s'étend de 550 nm à 2 µm globalement. La taille moyenne des grains du composite densifié à 1280 °C est de l'ordre du micron. Les grains sont deux fois plus gros que dans le cas de la matrice seule (taille moyenne de 410 nm).

Une quantification est effectuée en différents points de la matrice sur la zone présentée sur la Figure V.18.

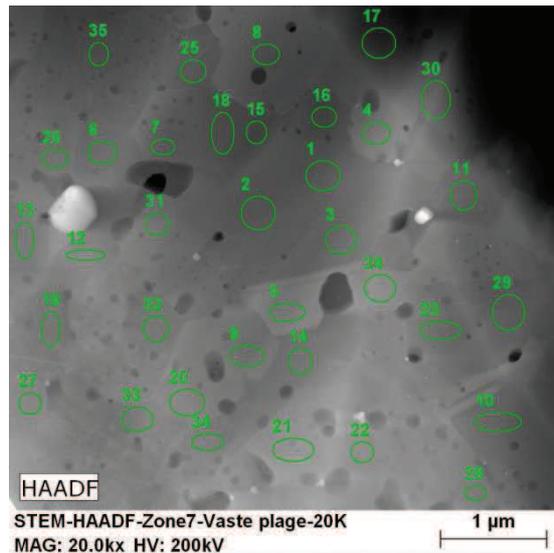


Figure V.18 : Quantification de la matrice

La composition de la matrice loin des inclusions à base de Mo est constante d'un grain à l'autre, ainsi qu'au sein d'un grain (1, 2, 3). La composition moyenne obtenue est comparée à la composition visée et à la composition de la matrice seule dans le Tableau V.5.

	Si (% atomique)	Ge (% atomique)	P (% atomique)
Composition visée	91,3	8	0,7
Composition matrice	90,86	8,63	0,52
Composition composite	90,16	9,33	0,51

Tableau V.5 : Composition de la matrice contenant des nanoinclusions

Elle est proche de la composition visée  $\text{Si}_{0,913}\text{Ge}_{0,08}\text{P}_{0,007}$ , et très proche de la composition de la matrice obtenue sans nanoinclusions

Le silicium de la matrice nécessaire au molybdène pour former la phase  $\text{MoSi}_2$  appauvrit légèrement la matrice en silicium. Cependant, lorsque 1,3 % volumique de molybdène sont ajoutés, seul 0,3 % atomique de silicium sont nécessaires. L'affaiblissement du silicium dans la matrice est donc très faible. L'incertitude de mesure étant supérieure à cette valeur (0,7 % pour le Si), l'affaiblissement en silicium ne peut être observé. L'écart entre les compositions en silicium visée et obtenue n'est donc pas dû à un appauvrissement en silicium lié à la formation de  $\text{MoSi}_2$ .

Les répartitions des éléments présents dans les matériaux sont aussi analysées, et sont représentées sur la Figure V.19.

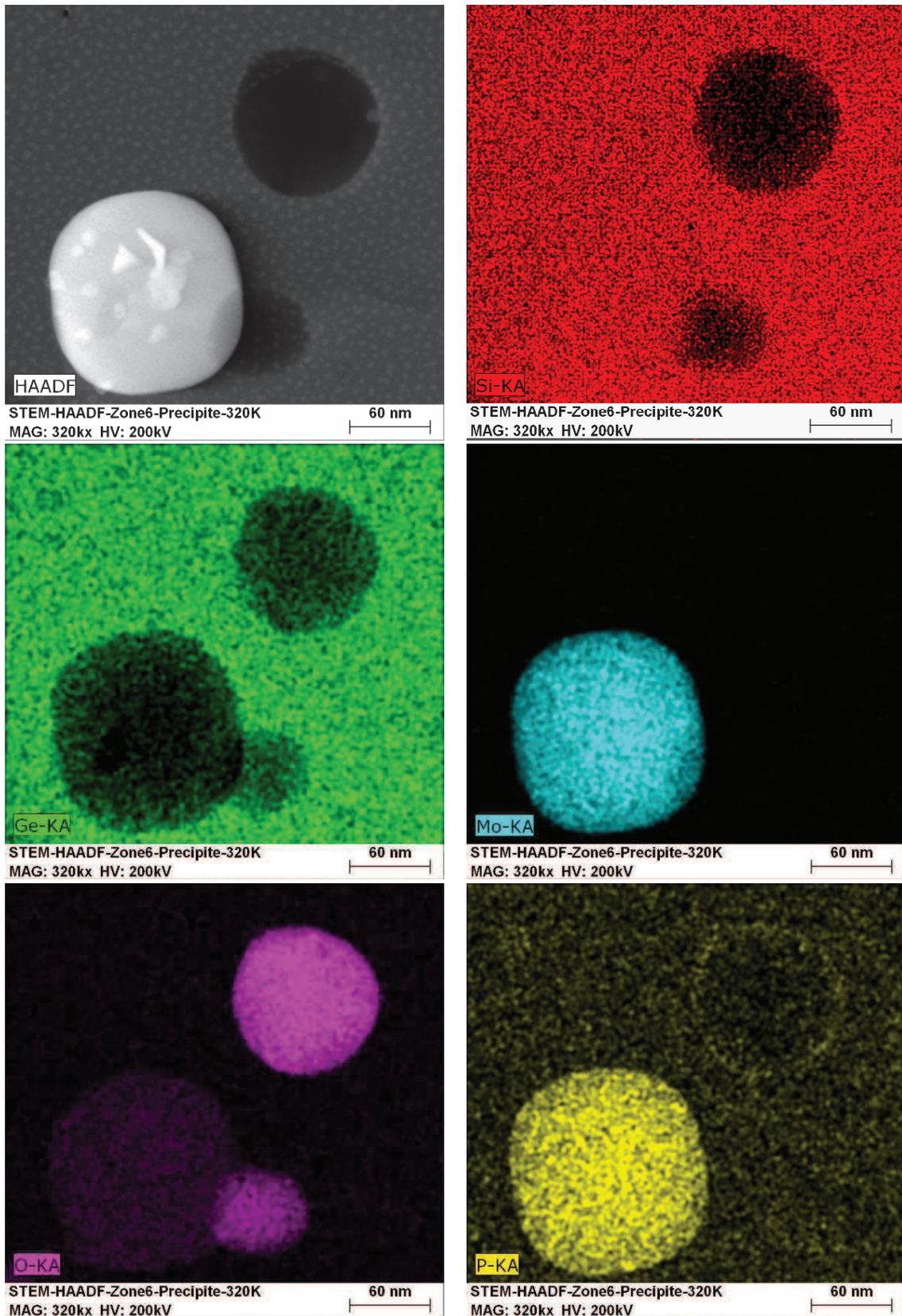


Figure V.19 : Répartition des éléments dans le composite de type n densifié à 1280 °C

Le silicium est distribué de façon homogène dans le matériau sauf dans les nodules de silice, alors que le germanium apparaît uniquement en dehors des nodules de silice et des précipités à base de molybdène. Le molybdène est quant à lui condensé dans les inclusions. L'oxygène est localisé principalement dans les nodules. Le dernier élément présent, le phosphore, est concentré essentiellement là où le molybdène apparaît (dans les inclusions), et autour des nodules de silice. De plus, il ségrège aux joints de grain, comme le montre la Figure V.20.

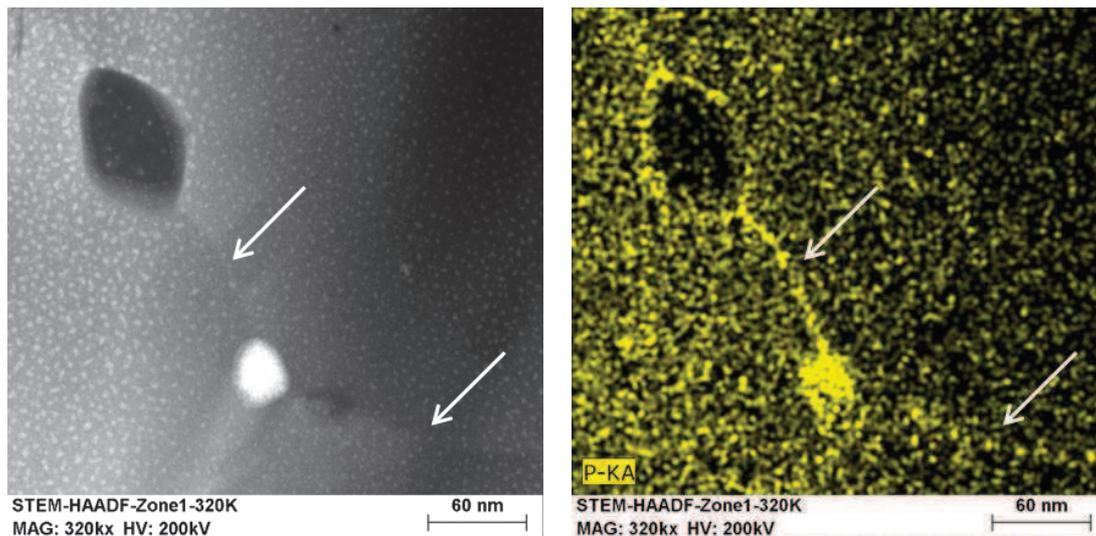


Figure V.20 : Ségrégation du phosphore aux joints de grain

Afin de déterminer la nature des inclusions et confirmer que les nodules sont de la silice, une analyse EDX est effectuée, présentée sur la Figure V.21.

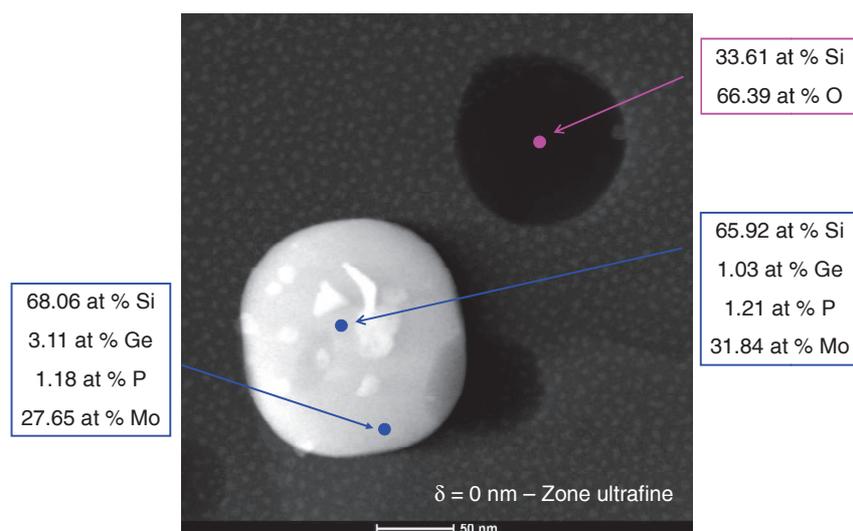


Figure V.21 : Analyse EDX effectuée sur une zone ultrafine contenant un précipité et un nodule

Les compositions des précipités correspondent à la phase  $\text{MoSi}_2$ . Théoriquement, elle est composée de 66,67 % de Si et de 33,33 % de Mo. La composition du précipité s'en rapproche fortement. La présence très légère du germanium au centre du précipité correspond à la faible solubilité du germanium dans cette phase (comme vu au chapitre IV). La composition sur le bord du précipité provient d'un léger chevauchement avec un grain  $\text{SiGe}$ , augmentant la proportion de Si et Ge.

Une analyse haute résolution permet de mettre en évidence les plans réticulaires des précipités et de la matrice (Figure V.22).

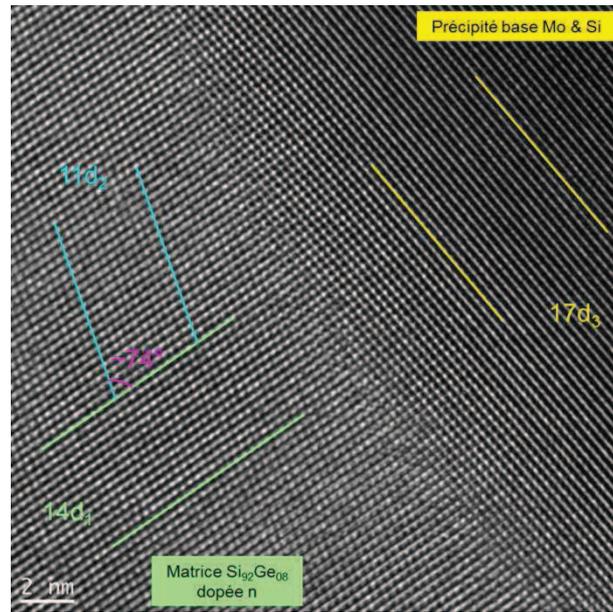


Figure V.22 : Plans réticulaires des précipités et de la matrice

En mesurant l'espace inter-réticulaire des plans, il est possible de déterminer les phases présentes grâce à l'équation V.1 pour  $\text{MoSi}_2$  (tetragonal) et l'équation V.2 pour  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  (cubique).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + (a/c)^2 l^2}}$$

Eq. V.1

avec  $a \approx 3,21 \text{ \AA}$  et  $c \approx 7,85 \text{ \AA}$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Eq. V.2

avec  $a \approx 5,45 \text{ \AA}$

On a alors une indexation compatible des plans :

- $d_1$  correspond aux plans (111) de  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$
- $d_2$  correspond aux plans  $(\bar{1}11)$  de  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$
- $d_3$  correspond aux plans (101) de  $\text{MoSi}_2$

Cette indexation confirme que la phase formée lors de la densification, et qui est stable dans le matériau, est la phase  $\text{MoSi}_2$ . En passant dans l'espace réciproque par l'intermédiaire d'une transformée de Fourier de l'image en mode haute résolution (Figure V.23), il est aussi possible d'indexer les plans afin de vérifier que la phase  $\text{MoSi}_2$  est bien formée.

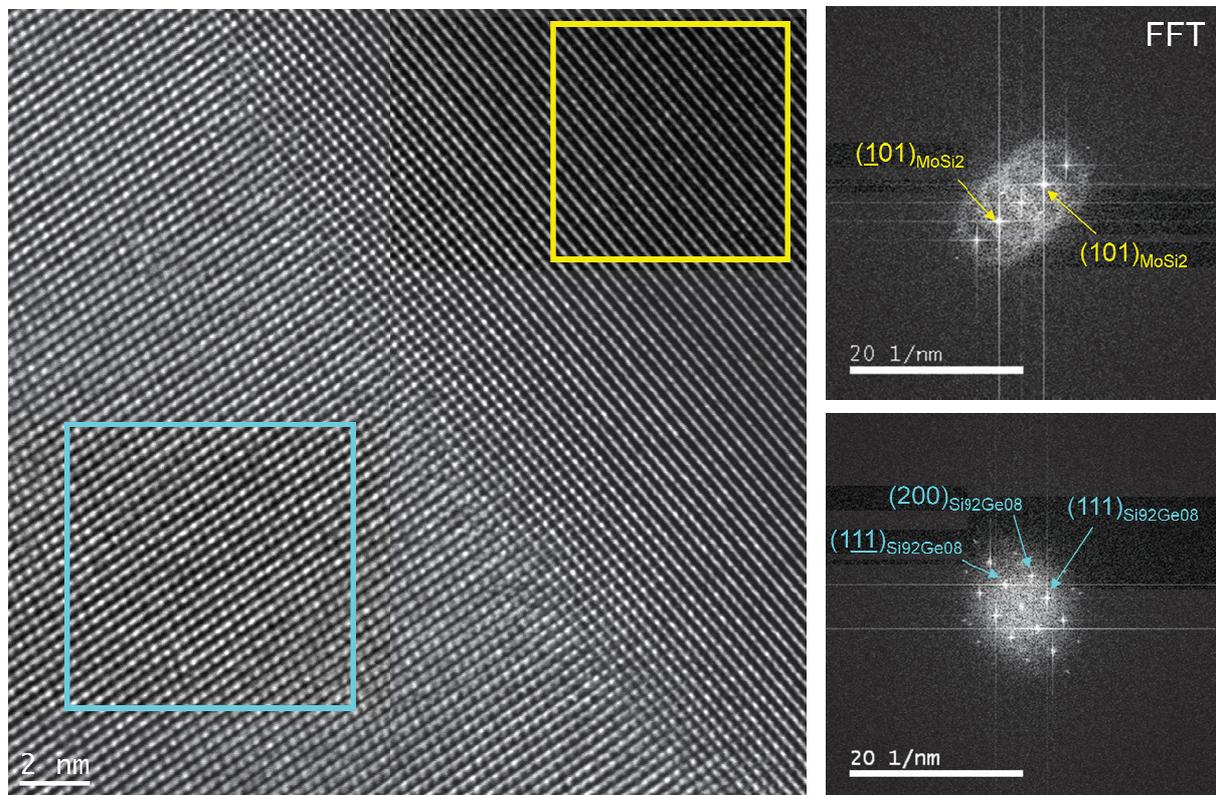


Figure V.23 : Cliché de diffraction obtenu en se plaçant dans l'espace réciproque

Les taches de diffraction indexées sont celles de la matrice et de la phase  $\text{MoSi}_2$  :

- (111), (200) et  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  pour la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$
- (101) et  $(\bar{1}01)$  pour la phase  $\text{MoSi}_2$

La distribution des diamètres des nodules de silice apparaît sur la Figure V.24.

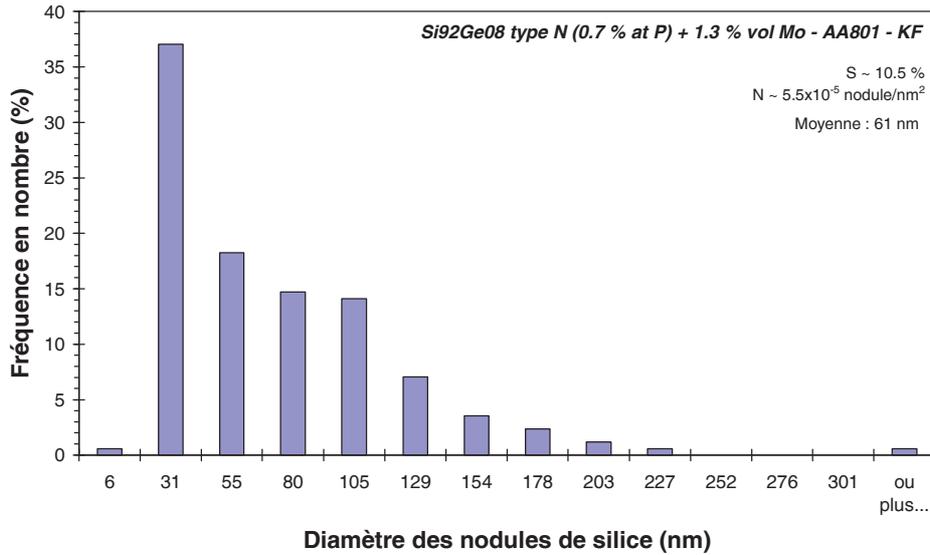


Figure V.24 : Distribution des diamètres des nodules de silice présents dans le composite densifié à 1280 °C

Le diamètre des nodules est principalement distribué entre 30 et 200 nm avec un diamètre moyen de l'ordre de 60 nm. La fraction surfacique des nodules est proche de 11 % et la concentration moyenne est de  $5,5 \cdot 10^{-5}$  nodules/nm<sup>2</sup>. Ils ont une concentration et un diamètre moyen équivalents à ceux de la matrice seule.

La distribution des diamètres des précipités à base de molybdène est aussi déterminée. Elle est représentée sur la Figure V.25.

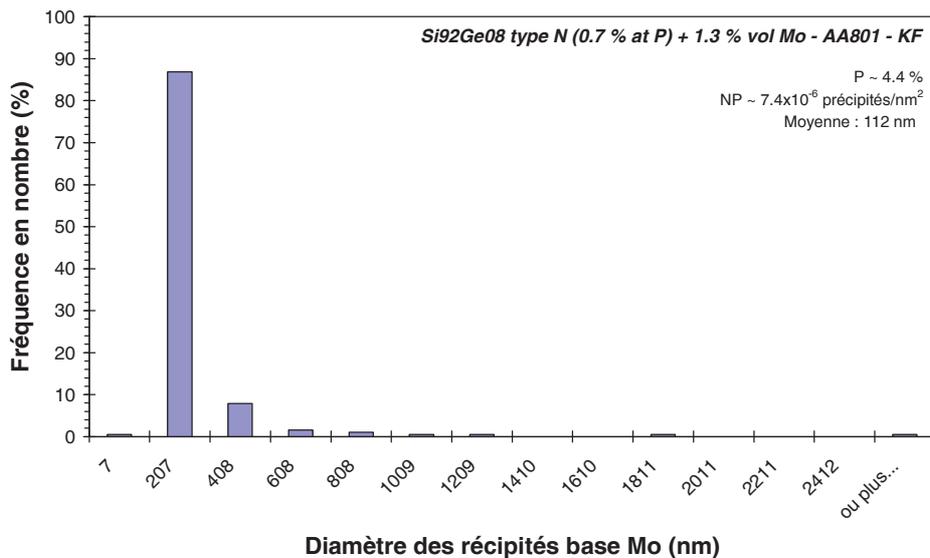


Figure V.25 : Distribution des diamètres des précipités de  $\text{MoSi}_2$  présents dans le composite de type n densifié à 1280 °C

La majorité des inclusions a un diamètre proche de 200 nm. Une faible fraction de gros précipités ( $> 400$  nm) existe. Ils peuvent s'expliquer par la présence de quelques agrégats dans la poudre initiale de molybdène, donnant naissance à de gros précipités. Le diamètre des inclusions est principalement réparti entre 10 et 400 nm avec un diamètre moyen de l'ordre de 110 nm. La fraction surfacique des nanoprecipités est de 4,5 % et leur concentration moyenne est de  $7,4 \cdot 10^{-6}$  précipités/nm<sup>2</sup>. Afin d'évaluer la taille moyenne de la majorité des nanoprecipités inférieurs à 100 nm, leur distribution est détaillée sur la Figure V.26.

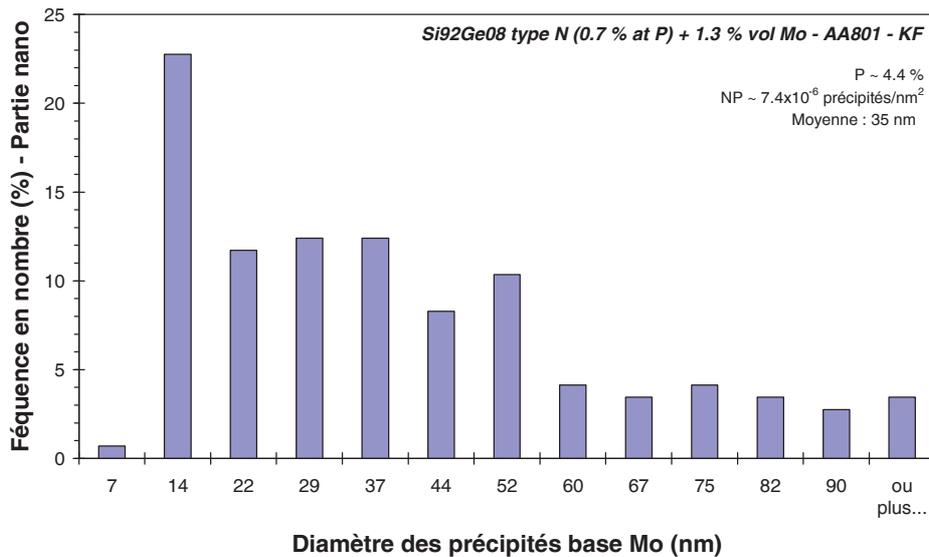


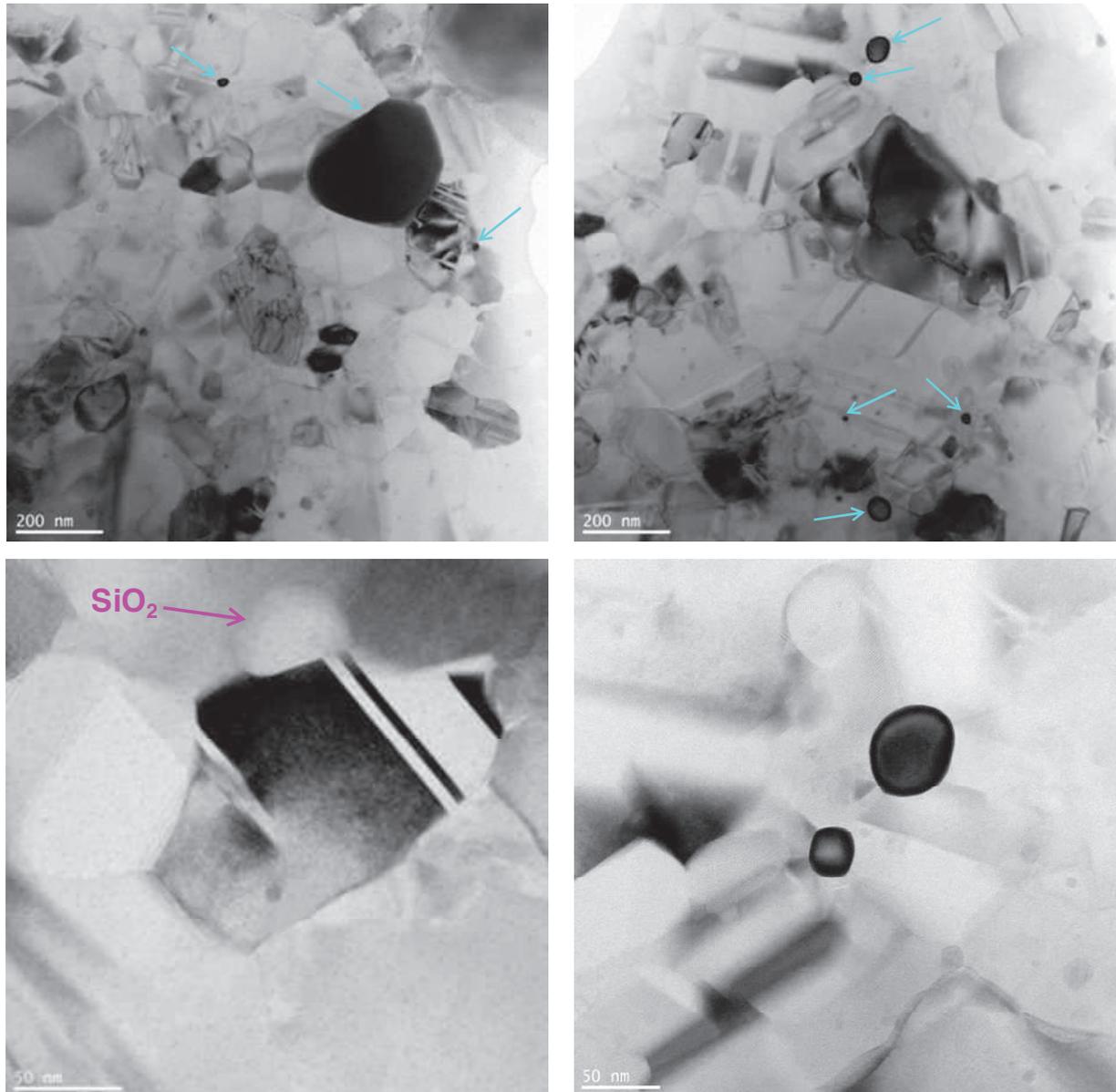
Figure V.26 : Distribution des diamètres inférieurs à 100 nm des précipités de  $\text{MoSi}_2$  présents dans le composite de type n densifié à 1280 °C

La majorité des nanoprecipités a un diamètre compris entre 14 et 50 nm. Le diamètre moyen est de 35 nm mais une forte proportion des précipités a un diamètre proche de 15 nm. Ces analyses sont en accord avec les résultats obtenus par DRX, où la taille des particules est déterminée comme étant comprise entre 20 et 30 nm après broyage de la poudre Mo.

L'approche siliciuration in-situ est validée car le molybdène est transformé en  $\text{MoSi}_2$ . Les inclusions sont monocristallines sans gradient de composition chimique. Cette phase étant la plus stable, les nanoinclusions n'ont aucune raison d'évoluer lors du fonctionnement applicatif du matériau.

- Composite densifié à 1200 °C

Les vues générales de la matrice n contenant 1,3 % volumique de molybdène densifiée à 1200 °C sont présentées sur la Figure V.27.



*Figure V.27 : Vues générales obtenues par TEM du composite de type n densifié à 1200 °C*

Le composite de type n densifié à 1200 °C est un matériau polycristallin totalement dense, à grains submicroniques avec des macles et des nodules de silice en position intergranulaire et intragranulaire (flèche rose). De rares zones de dislocations sont présentes dans le matériau. On note également la présence de précipités de tailles diverses et plutôt sombres (donc de

numéro atomique élevé), majoritairement en position intergranulaire, qui devraient donc être à base de molybdène (qui est l'élément présent le plus lourd dans le matériau). Les flèches bleues, par exemple, montrent ces précipités.

La taille des grains est relativement homogène d'un endroit à l'autre. La distribution granulométrique est représentée sur le graphe en Figure V.28.

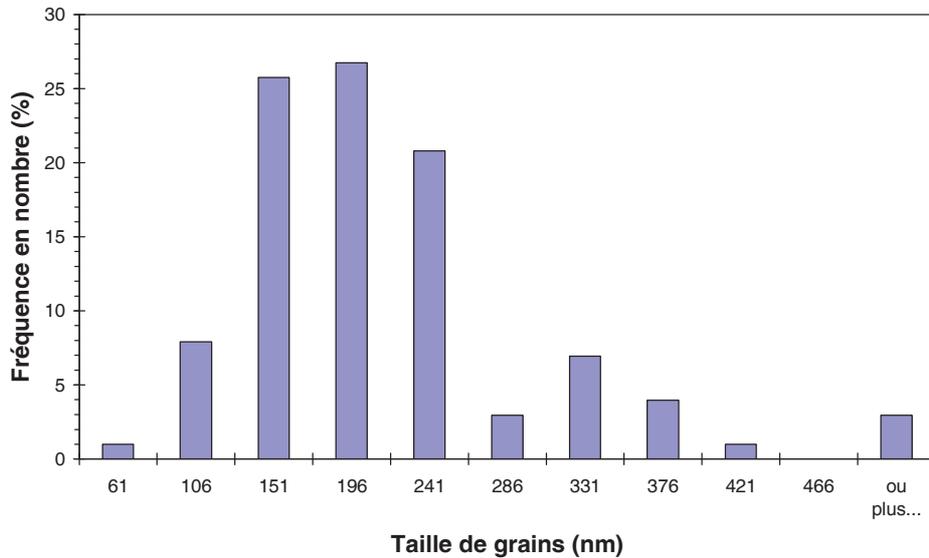


Figure V.28 : Distribution granulométrique du composite de type n densifié à 1200 °C

La taille des grains s'étend de 60 à 400 nm globalement. La taille moyenne des grains du composite densifié à 1200 °C est de 190 nm. Les grains sont deux fois plus petits que dans le cas de la matrice seule (taille moyenne de 410 nm). Ceci peut s'expliquer par la différence de température de densification. Le composite contenant les inclusions à base de molybdène est fritté à plus basse température, limitant ainsi la croissance des grains.

Les répartitions des éléments présents dans les matériaux sont aussi analysées, et sont représentées sur la Figure V.29.

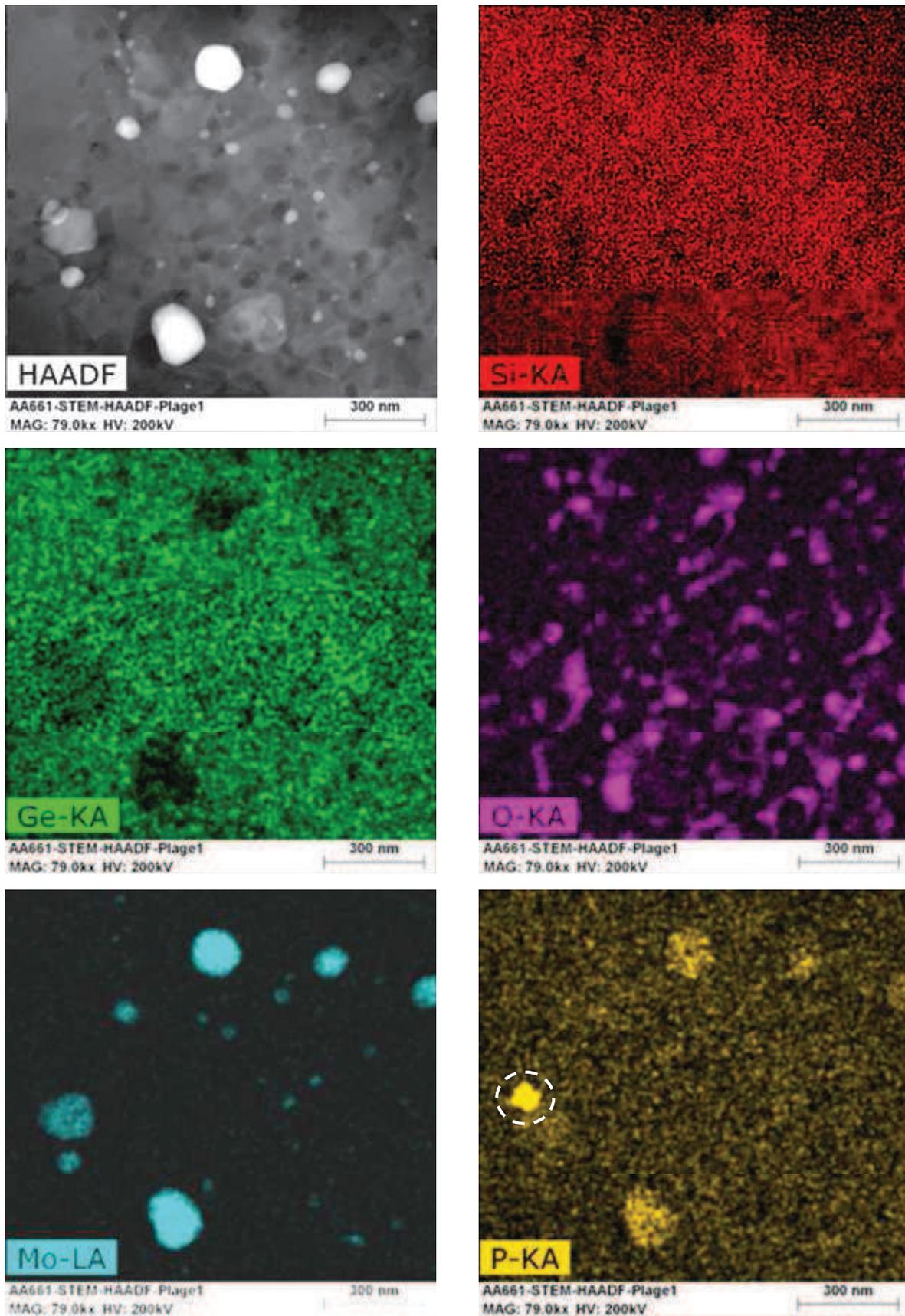


Figure V.29 : Répartition des éléments dans le composite de type n densifié à 1200 °C

Le silicium est distribué de façon homogène dans le matériau, en dehors des nodules de silice, alors que le germanium n'apparaît ni aux mêmes places que le molybdène, ni dans les nodules de silice. Le molybdène est quant à lui concentré dans les inclusions. L'oxygène est localisé principalement dans les nodules de silice, qui semblent très nombreux. Le dernier élément présent, le phosphore, est réparti dans toute la matrice, mais est aussi plus présent où le molybdène apparaît (dans les inclusions). Des précipités de phosphore apparaissent aussi (ellipse blanche). La distribution des diamètres des nodules de silice apparaît sur la Figure V.30.

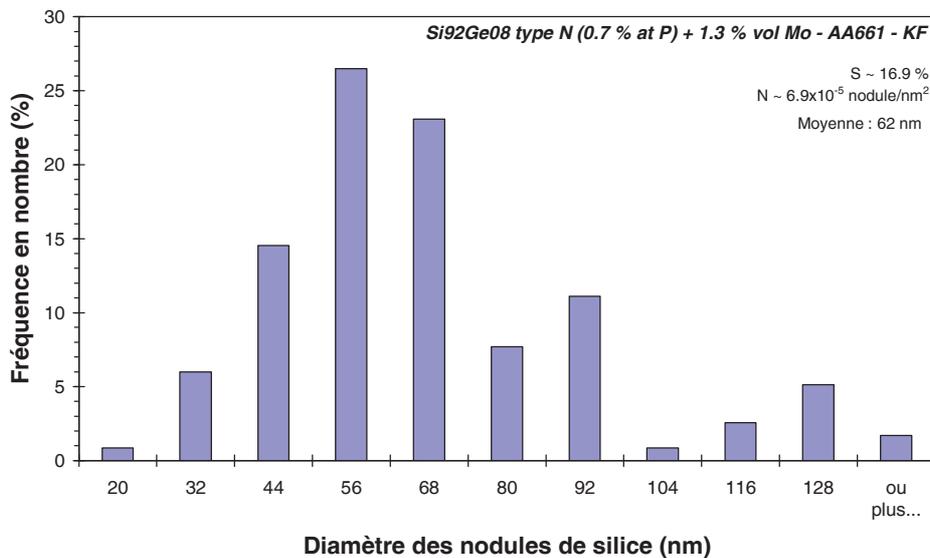


Figure V.30 : Distribution des diamètres des nodules de silice présents dans le composite densifié à 1200 °C

Le diamètre des nodules est principalement distribué entre 30 et 130 nm avec un diamètre moyen de l'ordre de 60 nm. La fraction surfacique des nodules est proche de 17 % et la concentration moyenne est de  $6,9 \cdot 10^{-5}$  nodules/nm<sup>2</sup>. Ils sont nettement plus nombreux que dans la matrice seule, où la fraction surfacique est proche de 11 %. Cependant, le diamètre moyen est similaire (70 nm).

La distribution des diamètres des précipités à base de molybdène est aussi déterminée. Leurs caractéristiques sont regroupées et comparées au composite densifié à 1280 °C dans le Tableau V.6.

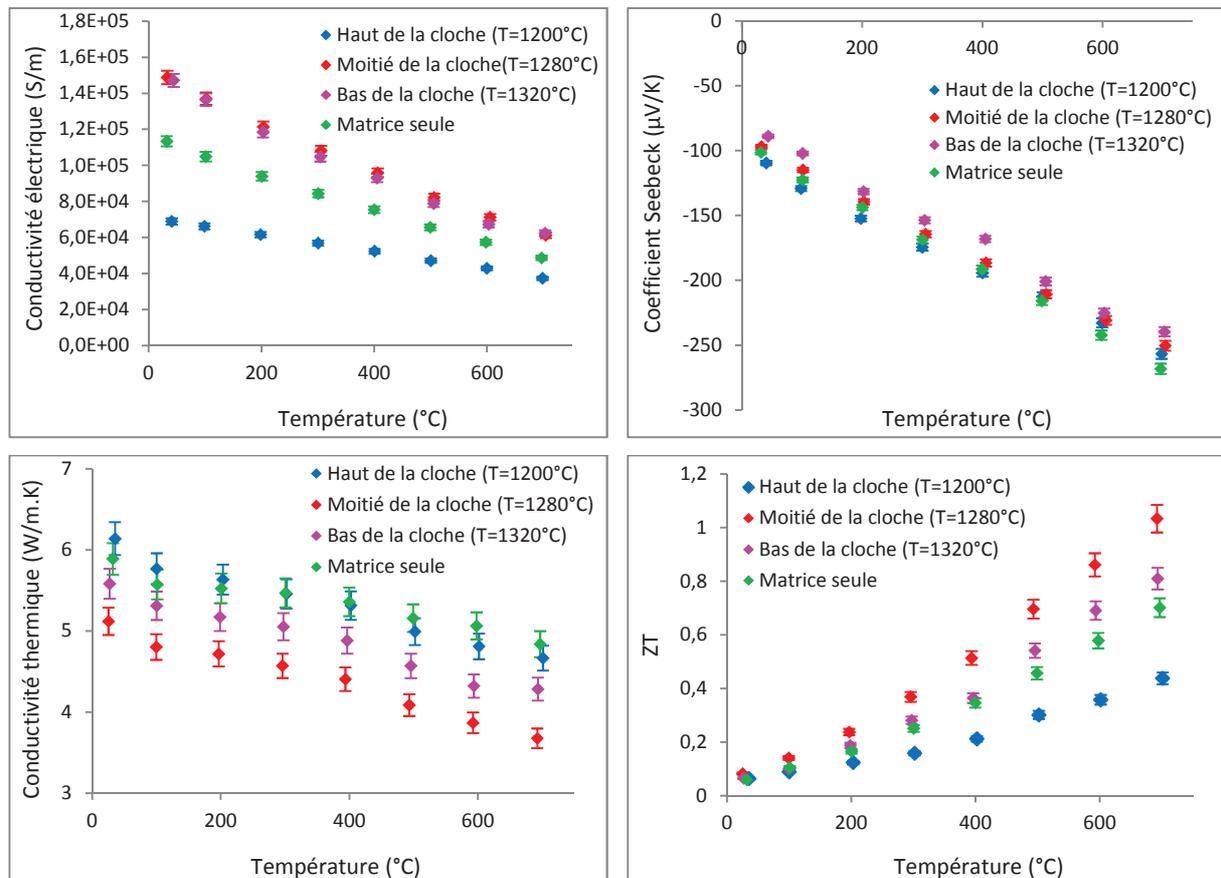
	Distribution	Taille moyenne	Fraction surfacique	Concentration
Composite densifié à 1200 °C	10-400 nm	110 nm	7 %	$3,4 \cdot 10^{-6}$ précipité/nm <sup>2</sup>
Composite densifié à 1280 °C	20-400 nm	200 nm	4,5 %	$7,4 \cdot 10^{-5}$ précipité/nm <sup>2</sup>

**Tableau V.6 : Caractéristiques des précipités de  $\text{MoSi}_2$  présents dans les composites**

La taille moyenne de la majorité des nanoprecipités (< 100 nm) est similaire au composite densifié à 1280 °C, proche de 30 nm.

### V.2.1.1.2 Caractérisations thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques des composites de type n densifiés à différentes températures sont représentées sur la Figure V.31.



**Figure V.31 : Propriétés thermoélectriques des composites densifiés à différentes températures**

La conductivité électrique est plus élevée pour les composites densifiés à 1280 et 1320 °C. A température ambiante, elle est proche de 150 000 S/m alors qu'elle est de 110 000 S/m pour la matrice seule. Cette différence s'explique en partie par la taille des grains, qui est proche de 600 nm pour les composites densifiés à 1280 et 1320 °C alors qu'elle est de 400 nm pour la matrice seule. Le nombre de porteurs de charge présents dans la matrice seule et dans les composites ainsi que leur mobilité sont regroupés dans le Tableau V.7.

	Nombre de porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité des porteurs ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )
Matrice seule	$1,8 \cdot 10^{20} \pm 4,0 \cdot 10^{19}$	$30 \pm 7$
Composite densifié à 1280 °C	$1,7 \cdot 10^{20} \pm 2,0 \cdot 10^{19}$	$50 \pm 6$
Composite densifié à 1320 °C	$1,7 \cdot 10^{20} \pm 2,5 \cdot 10^{19}$	$44 \pm 6$

*Tableau V.7 : Nombre de porteurs et leur mobilité dans la matrice seule et dans le composite densifié à 1280 et 1320 °C*

La quantité de porteurs de charge est similaire dans les trois matériaux. Seule la mobilité des porteurs est différente, et est plus élevée dans les composites. Les grains plus gros, présents dans les composites, engendrent moins de joints de grains au sein du matériau, et donc une plus grande mobilité des porteurs. Par microscopie électronique à transmission, le phosphore a largement été observé dans la phase  $\text{MoSi}_2$ . Cependant, ce déplacement de phosphore n'entraîne pas une perte de porteurs. Il semble donc que les porteurs de charge restent concentrés dans la matrice. Ce phénomène rappelle la modulation de dopage présentée dans le premier chapitre. La réduction du dopant dans le composite permet alors d'augmenter la mobilité des porteurs et par conséquent la conductivité électrique.

Le composite densifié à 1200 °C, qui a une taille de grains deux fois plus petite que la matrice seule, a sa conductivité électrique plus faible (70 000 S/m). Le nombre de porteurs de charge présents dans la matrice seule et dans ce composite ainsi que leur mobilité sont regroupés dans le Tableau V.8.

	Nombre de porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité des porteurs ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )
Matrice seule	$1,8 \cdot 10^{20} \pm 4,0 \cdot 10^{19}$	$30 \pm 7$
Composite densifié à 1200 °C	$8,0 \cdot 10^{19} \pm 8,0 \cdot 10^{18}$	$43 \pm 9$

*Tableau V.8 : Nombre de porteurs et leur mobilité dans la matrice et dans le composite densifié à 1200°C*

La concentration en porteurs de charge est plus faible ( $8,0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) dans le composite ayant les plus petits grains (190 nm). Cependant, une forte mobilité des porteurs est présente (similaire aux autres composites) malgré la forte proportion de joints de grains dans ce matériau. Cette forte mobilité peut s'expliquer par la diminution de la quantité de dopants dans la matrice. Cette diminution est à la fois liée à la ségrégation du dopant dans les joints de grains mais également à la ségrégation dans les nanoinclusions de  $\text{MoSi}_2$ .

Les écarts de concentrations des porteurs de charge ne sont pas suffisants pour apporter des variations nettes sur le coefficient Seebeck [MIN 09]. Celui-ci est similaire pour les quatre matériaux et proche de  $|100| \mu\text{V/K}$  à température ambiante.

La conductivité thermique est équivalente à haute température pour deux des échantillons, la matrice seule et le composite densifié à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , proche de  $4,8 \text{ W/m.K}$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . A température ambiante, elle est même supérieure pour le composite. Les contributions de la conductivité thermique apparaissent sur la Figure V.32. Cette différence de comportement provient de la contribution de réseau. Elle montre l'influence prédominante des dopants à température ambiante : la présence plus importante d'impuretés dans la matrice entraîne une conductivité thermique de réseau plus faible de la température ambiante jusqu'à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . La taille des grains n'étant pas suffisamment faible pour ces deux matériaux, leur influence reste négligeable. Elle serait visible pour des températures plus basses.

La contribution de réseau est augmentée pour le composite densifié à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  qui a pourtant les grains les plus petits, une forte présence de nodules de silice nanométriques ainsi que de nanoinclusions. Cette structure engendre cependant des inconvénients. En effet, le fait d'avoir des petits grains augmente la ségrégation du phosphore aux joints de grain (et donc sa perte dans le matériau). De plus, le phosphore s'agglomère dans les précipités de  $\text{MoSi}_2$ , ce qui diminue sa présence au sein du matériau. Cette perte au sein de la matrice réduit la diffusion des phonons. C'est pourquoi, bien que la structure semble favorable à la diminution de la conductivité thermique, la trop grande perte de phosphore empêche la diminution de la conductivité thermique de ce composite.

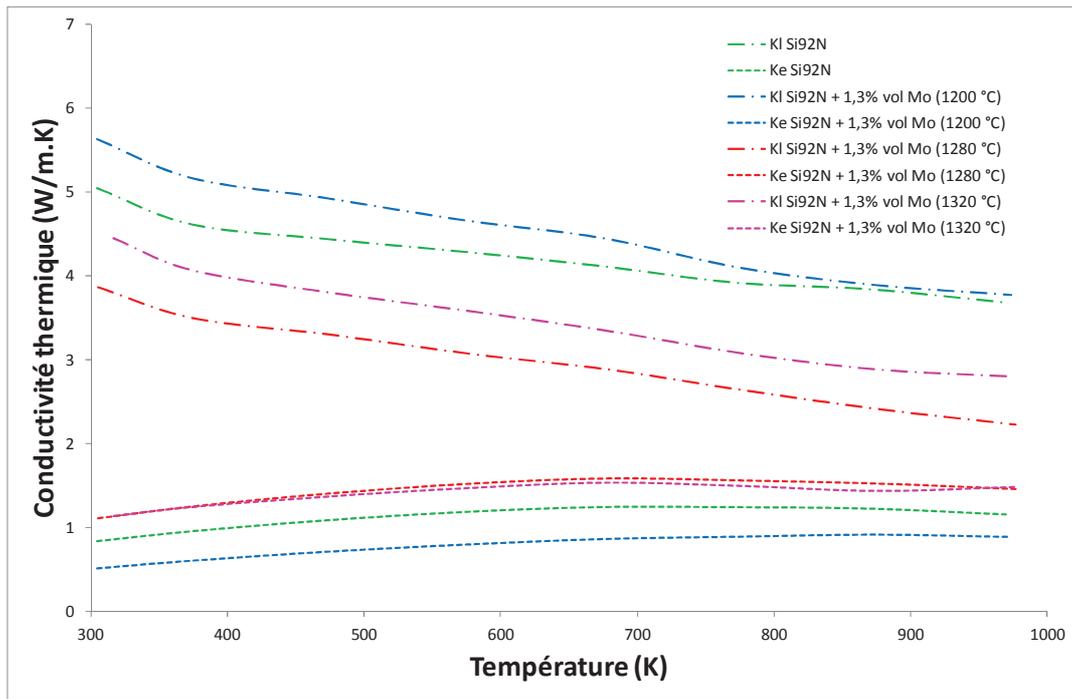


Figure V.32 : Contributions électroniques et de réseau de la matrice  $n$  contenant ou non des inclusions

La conductivité thermique est inférieure pour les deux autres matériaux. Elle est proche de 4,3 W/m.K pour le composite densifié à 1320 °C, alors qu'elle est de 3,6 W/m.K pour le composite densifié à 1280 °C. Par rapport à la matrice seule, la contribution de réseau est diminuée pour les composites densifiés à 1280 °C et 1320 °C. Plus la température de densification est basse, plus les inclusions et les nodules de silice sont petits. Comme le montre les équations I.13 et I.14, tous ces paramètres permettent de diminuer la contribution de réseau. Les nodules de silice et les nanoinclusions étant plus petits dans le composite densifié à 1280 °C, la contribution de réseau est plus diminuée dans celui-ci.

Seul le composite densifié à 1200 °C a un facteur de mérite réduit inférieur à celui de la matrice seule. Il est proche de 0,45 à 700 °C, alors qu'il est de 0,7 pour la matrice. Le composite densifié à 1320 °C est plus performant que la matrice seule, avec un ZT de 0,8. Une large amélioration du facteur de mérite réduit est obtenu pour le composite densifié à 1280 °C. Celui-ci est supérieur à 1 à 700 °C, ce qui correspond à une augmentation de 43 % des performances.

### V.2.1.2 Analyses microstructurales et caractérisations thermoélectriques des composites de type p

La microstructure des composites de type p densifiés en haut et en bas de la cloche de densification est analysée par microscopie en transmission.

#### V.2.1.2.1 Analyses microstructurales

- Composite densifié à 1280 °C

Les vues générales de la matrice p avec 1,3 % de molybdène densifiée à 1280 °C sont présentées sur la Figure V.33.

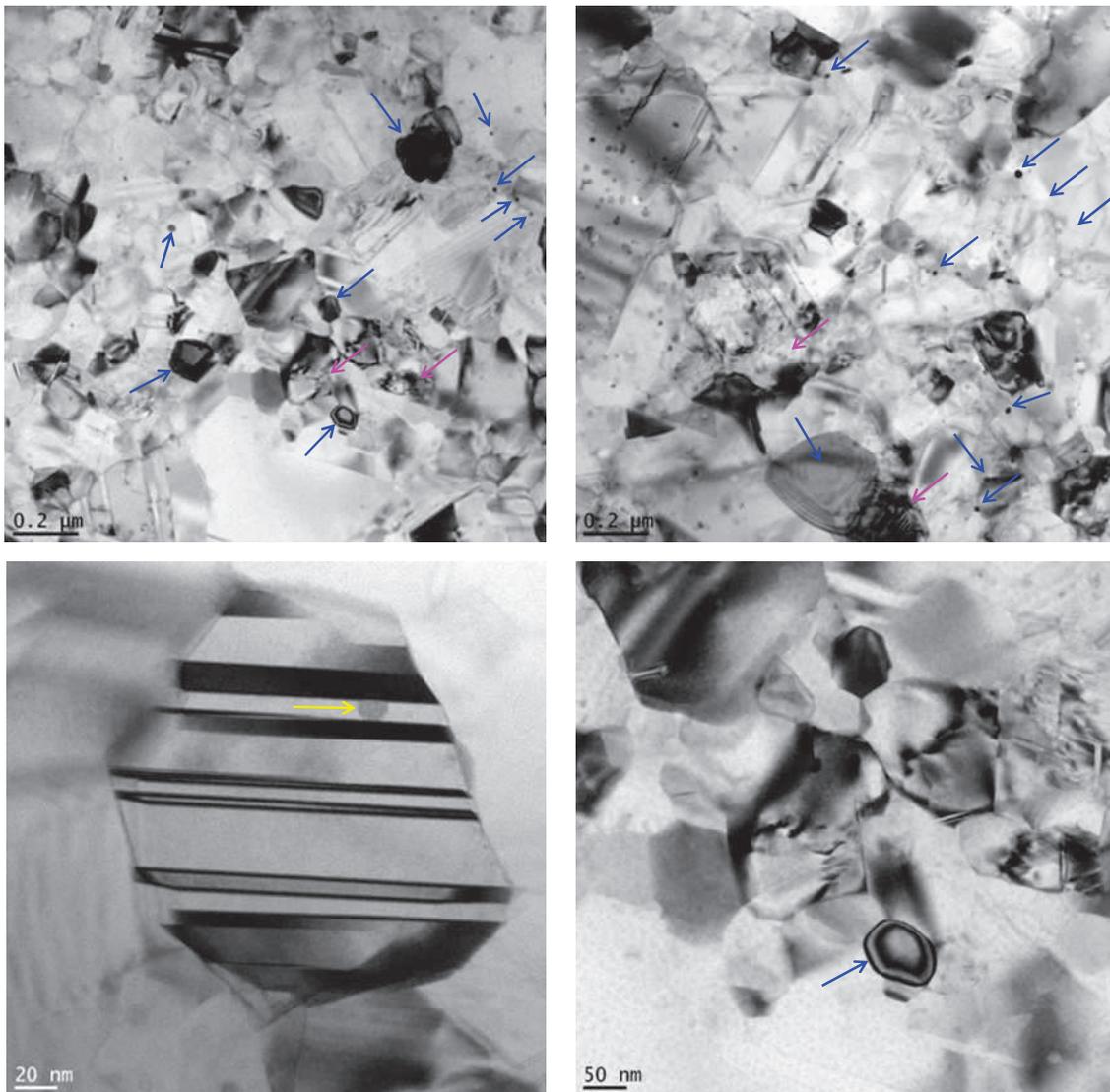
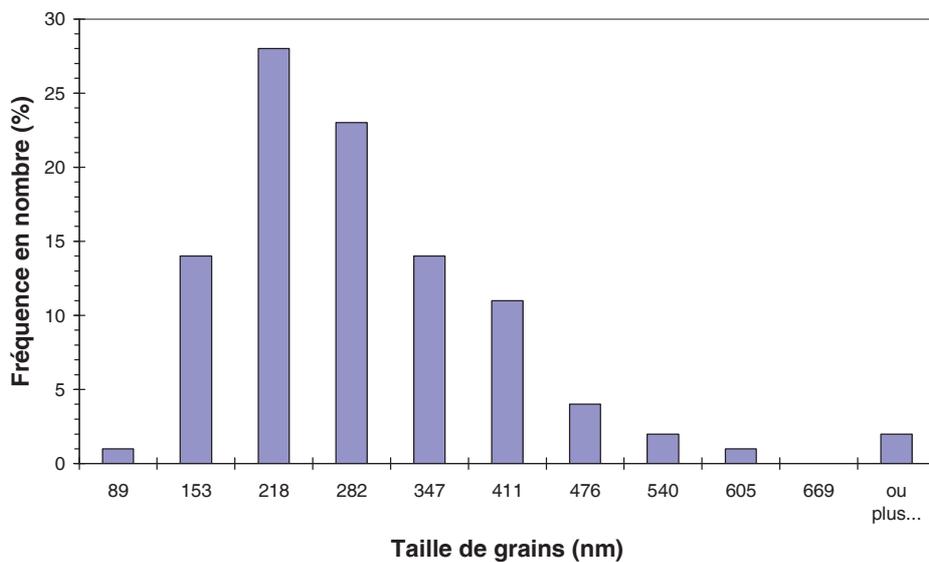


Figure V.33 : Vues générales obtenues par TEM du composite de type p densifié à 1280 °C

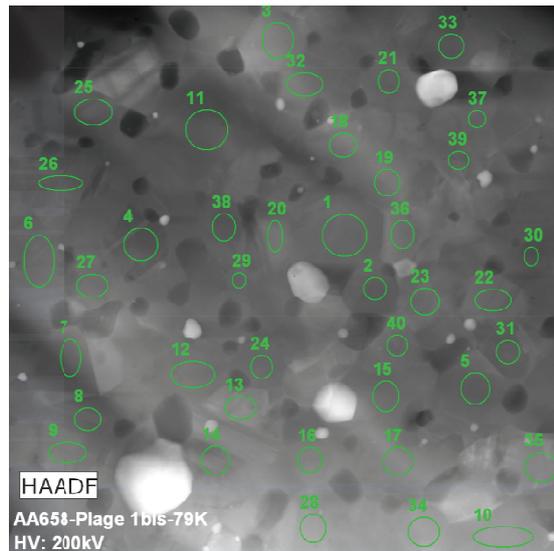
Le composite de type p densifié à 1280 °C est un matériau polycristallin totalement dense, à grains submicroniques avec des macles et des nodules de silice en position intergranulaire et intragranulaire (flèche jaune). La présence de dislocations (flèches roses) est plus marquée que dans la matrice n. Des précipités de tailles diverses et plutôt sombres (donc de numéro atomique élevé) sont majoritairement présents en position intergranulaire (flèches bleues). Ils devraient donc correspondre à des composés à base de Mo.

La taille des grains peut varier significativement d'un endroit à l'autre. La distribution granulométrique est représentée sur le graphe de la Figure V.34.



*Figure V.34 : Distribution granulométrique de la matrice p contenant 1,3 % vol. de Mo, densifiée à 1280 °C*

La taille des grains est principalement distribuée entre 90 et 600 nm. La taille moyenne des grains du composite de type p densifié à 1280 °C est de 260 nm. Les grains sont plus petits de 50 nm par rapport aux grains de la matrice seule. Une quantification de la matrice est effectuée sur la zone présentée sur la Figure V.35.



*Figure V.35 : Quantification de la matrice*

La composition de la matrice loin des inclusions à base de Mo est constante d'un grain à l'autre, ainsi qu'au sein d'un grain (1, 2, 3). La composition moyenne obtenue est comparée à la composition visée et à la composition de la matrice seule dans le Tableau V.9.

	Si (% atomique)	Ge (% atomique)
Composition visée	92	8
Composition matrice	90,86	9,14
Composition composite	89,86	10,14

*Tableau V.9 : Composition de la matrice contenant des nano-inclusions*

Elle est proche de la composition visée  $\text{Si}_{0,913}\text{Ge}_{0,08}\text{B}_{0,007}$  et de la composition de la matrice obtenue sans nano-inclusions.

Les répartitions des éléments présents dans les matériaux sont aussi analysées, et sont représentées sur la Figure V.36.

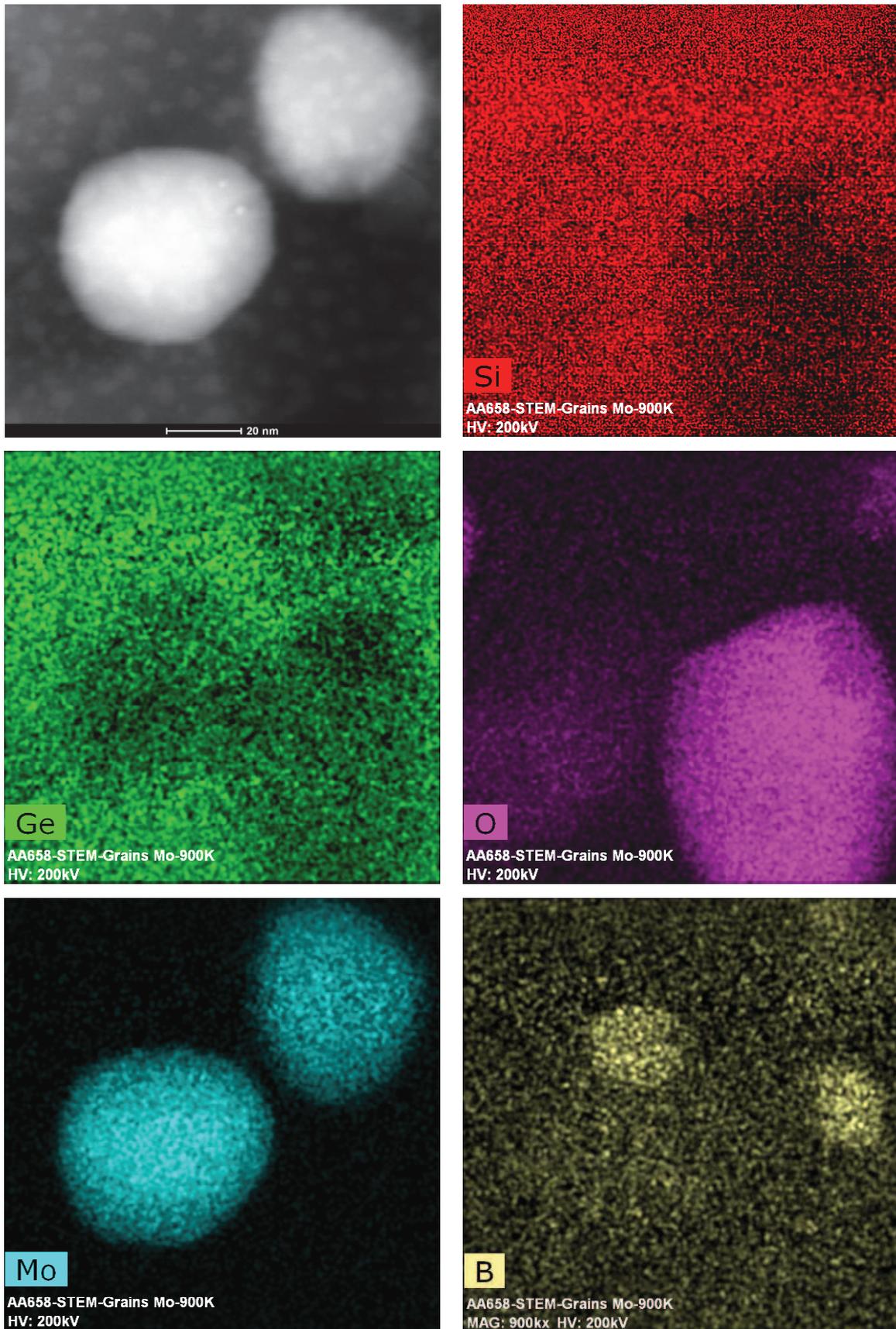
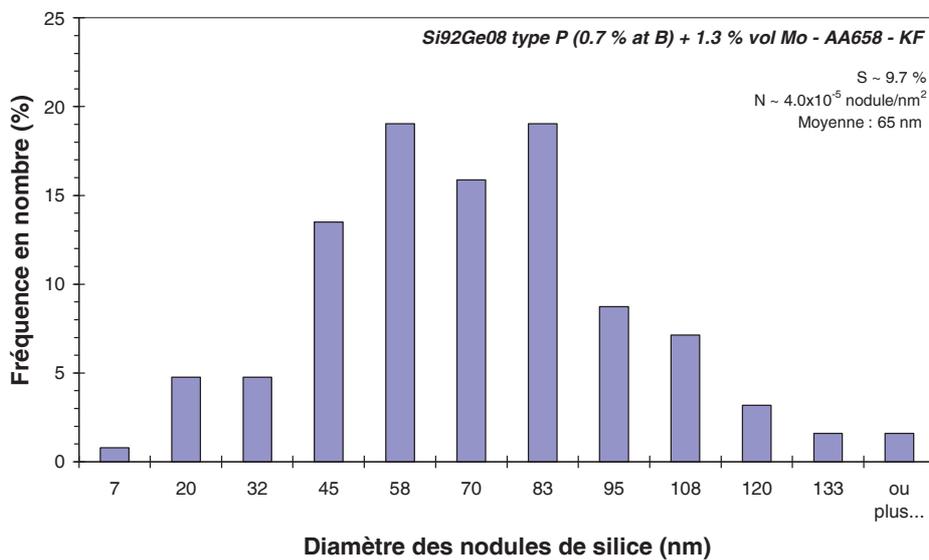


Figure V.36 : Répartition des éléments dans le composite de type p densifié à 1280 °C

Comme pour le type n, le silicium est distribué de façon homogène dans le matériau, en dehors des nodules de silice, alors que le germanium n'apparaît ni aux mêmes places que le molybdène, ni dans les nodules de silice. Le molybdène est quant à lui concentré dans les inclusions. Où se trouve le molybdène se trouve le silicium, mais ni le germanium ni l'oxygène ne sont présents. En effet, l'oxygène est localisé principalement dans les nodules de silice, qui semblent moins nombreux que dans la matrice n. Le bore semble apparaître. Il précipite proche des inclusions, mais ne s'associe pas au molybdène comme cela a été remarqué avec le phosphore. La distribution des diamètres des nodules de silice apparaît sur la Figure V.37.



*Figure V.37 : Distribution des diamètres des nodules de silice présents dans le composite de type p densifié à 1280 °C*

Comme pour le type n, le diamètre des nodules est principalement distribué entre 20 et 130 nm avec un diamètre moyen de l'ordre de 60 nm. La fraction surfacique des nodules est proche de 10 % et la concentration moyenne est de  $4,0 \cdot 10^{-5}$  nodules/nm<sup>2</sup>. Ils sont plus nombreux que dans la matrice seule, où la fraction surfacique est proche de 7 %, alors qu'ils sont moins nombreux que dans la matrice n contenant le molybdène (17%). Le diamètre moyen des nodules est similaire pour les trois échantillons, proche de 70 nm.

La distribution des diamètres des précipités à base de molybdène est aussi déterminée. Elle est représentée sur la Figure V.38.

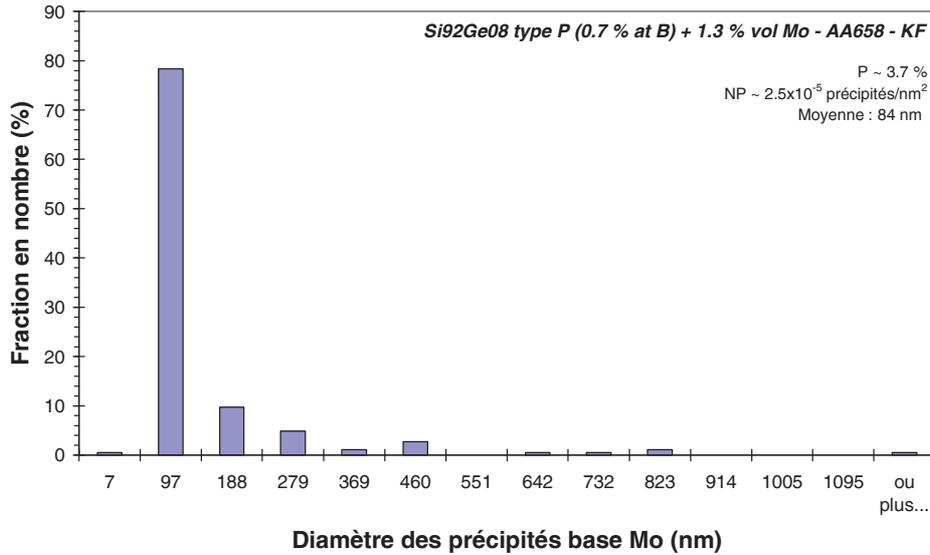


Figure V.38 : Distribution des diamètres des précipités à base de Mo présents dans le composite de type p densifié à 1280 °C

La majorité des inclusions est nanométrique mais une très faible fraction de gros voire très gros précipités existe. Comme pour le type n, ces quelques gros précipités sont dus à la présence d'agrégats dans la poudre de molybdène. Leur diamètre est principalement réparti entre 10 et 450 nm avec un diamètre moyen de l'ordre de 80 nm. La fraction surfacique des nanoprecipités est de 4 % et leur concentration moyenne est de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  précipités/nm<sup>2</sup>. Afin d'avoir la taille moyenne de la majorité des nanoprecipités de diamètre inférieur à 100 nm, leur distribution est détaillée sur la Figure V.39.

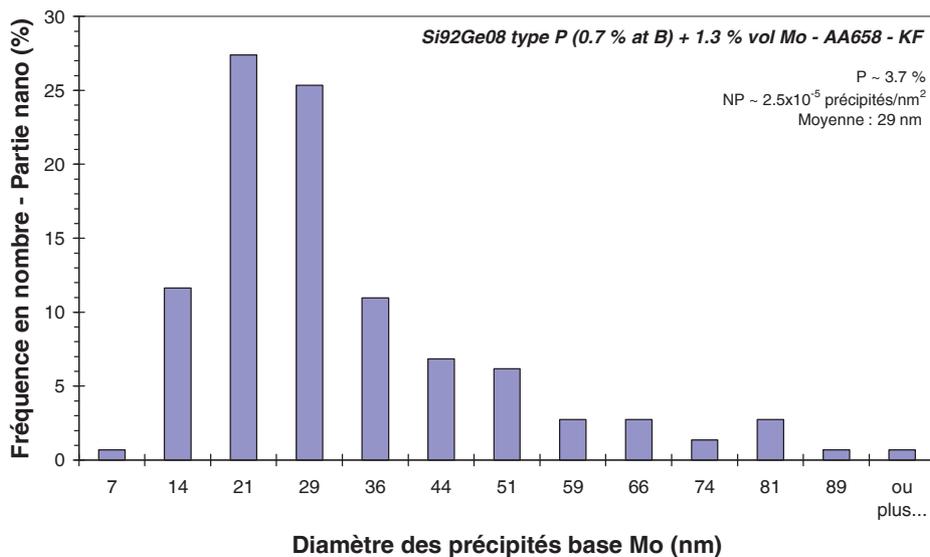
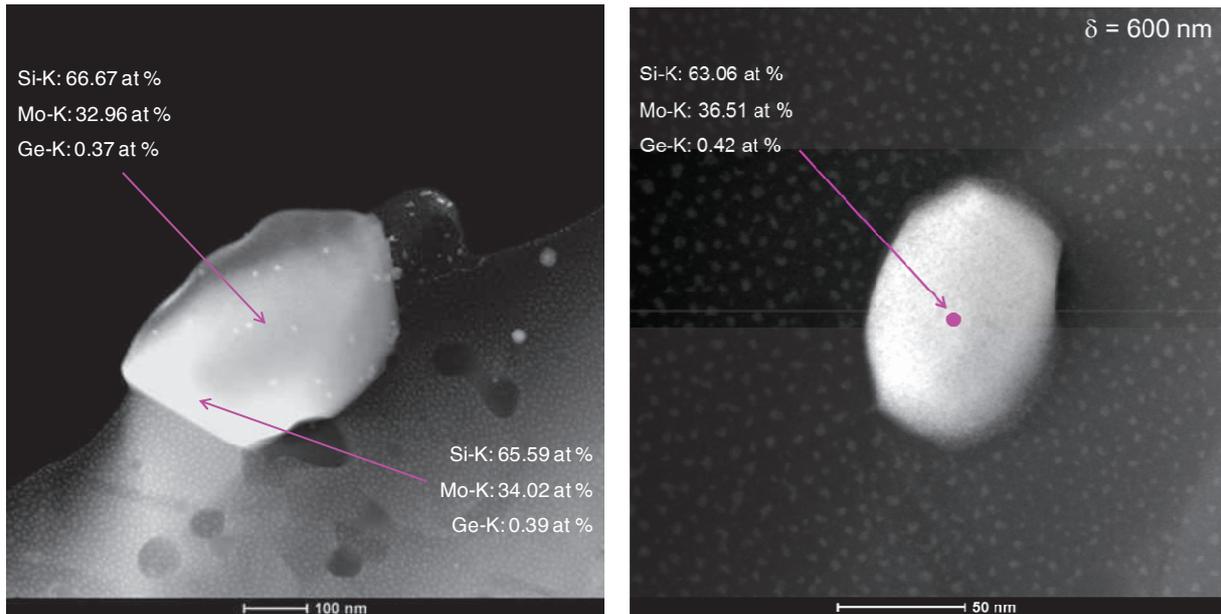


Figure V.39 : Distribution des diamètres inférieurs à 100 nm des précipités à base de Mo présents dans la matrice p densifiée à 1280 °C

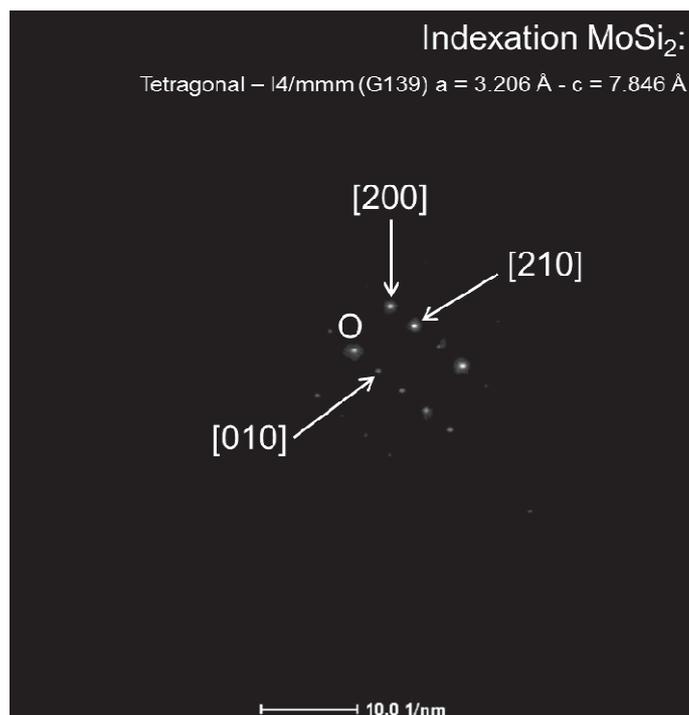
La majorité des nanoprecipités a un diamètre compris entre 15 et 50 nm. Le diamètre moyen est de 30 nm. Ces analyses sont en accord avec les résultats obtenus par DRX, où la taille des particules est déterminée comme étant comprise entre 20 et 30 nm après broyage de la poudre Mo.

Des analyses EDX sont effectuées pour déterminer la nature des nanoinclusions à base de Mo (Figure V.40).



**Figure V.40 : Détermination de la nature des nanoinclusions à base de Mo**

Les analyses sont effectuées sur le bord du trou de la lame afin d'éviter la présence de grains de la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  sous les grains à base de Mo. Les compositions des précipités à base de Mo correspondent à la phase  $\text{MoSi}_2$ . Comme pour les composites de type n, la présence très légère du germanium au sein du précipité correspond à la faible solubilité du germanium dans cette phase. Il n'y a pas de différence de composition entre le centre et le bord du précipité. En passant dans l'espace réciproque, il est possible d'indexer les directions de  $\text{MoSi}_2$  grâce au cliché de diffraction obtenu (Figure V.41).

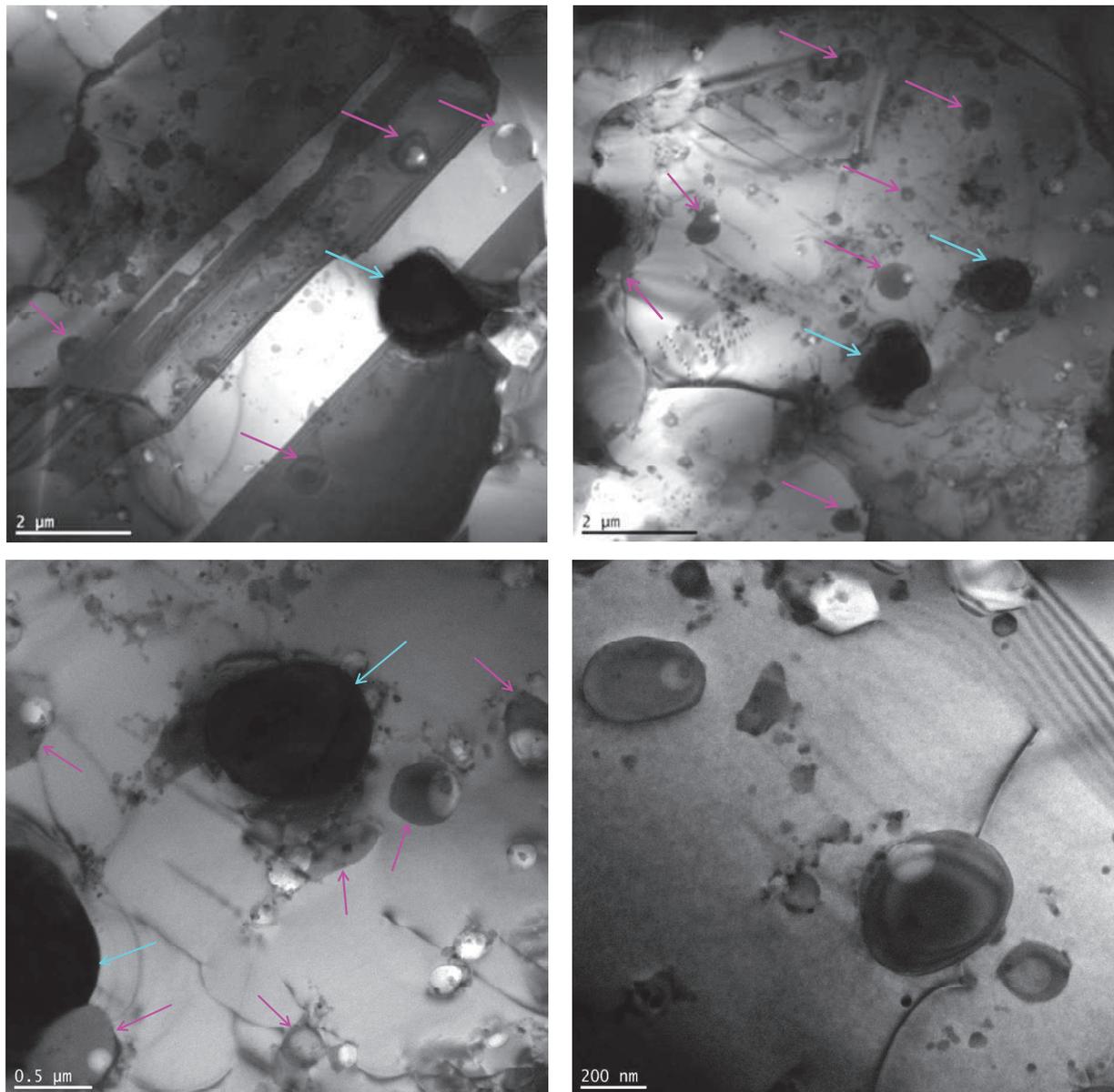


*Figure V.41 : Cliché de diffraction obtenu en se plaçant dans l'espace réciproque*

Les directions indexées [010], [200] et [210] correspondent à la phase  $\text{MoSi}_2$ .

- Composite densifié à 1360 °C

Les vues générales de la matrice p avec 1,3 % volumique de molybdène densifiée à 1360 °C sont présentées sur la Figure V.42.



*Figure V.42 : Vues générales obtenues par TEM du composite de type p densifié à 1360 °C*

Le composite de type p densifié à 1360 °C est un matériau polycristallin à très gros grains, avec de la porosité intragranulaire autour des nodules de silice (de couleurs grises, flèches roses par exemple) majoritairement intragranulaires, eux aussi très gros. Le matériau semble avoir été densifié à une température de frittage en limite supérieure d'intégrité de la solution

solide Si-Ge. En effet la fin de la zone de densification des matériaux de type p est corrélée avec le début de la fusion alors que ce phénomène n'est pas observé sur les matériaux de type n. Les précipités sombres sont à base de molybdène (flèches bleues). Ils sont là aussi, très gros et majoritairement en position intragranulaire. L'image en bas à gauche met en évidence les dislocations et les contrastes évocateurs de contraintes internes du fait d'une différence de coefficient d'expansion thermique (CTE) entre les précipités à base de molybdène et la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ . Respectivement, les CTE sont de  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [MAR 11] et de  $4,78 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à température ambiante. Cette différence entraîne des contraintes aux interfaces, pouvant le rendre plus fragile.

La microstructure est assez caractéristique d'un matériau densifié à une température trop élevée, avec une croissance granulaire qui a amené à la rencontre et à la ségrégation des nodules de silice et des précipités à base de molybdène.

Les grains sont beaucoup trop gros pour pouvoir déterminer la distribution de leur taille, ainsi que la taille moyenne des grains au sein du matériau. La croissance des grains entraîne le regroupement des précipités ou des nodules entre eux, provoquant leur croissance. De ce fait, les nodules de silice et les précipités à base de molybdène sont très gros, ce qui ne permet pas la détermination de leur taille. La répartition des éléments est représentée sur la Figure V.43.

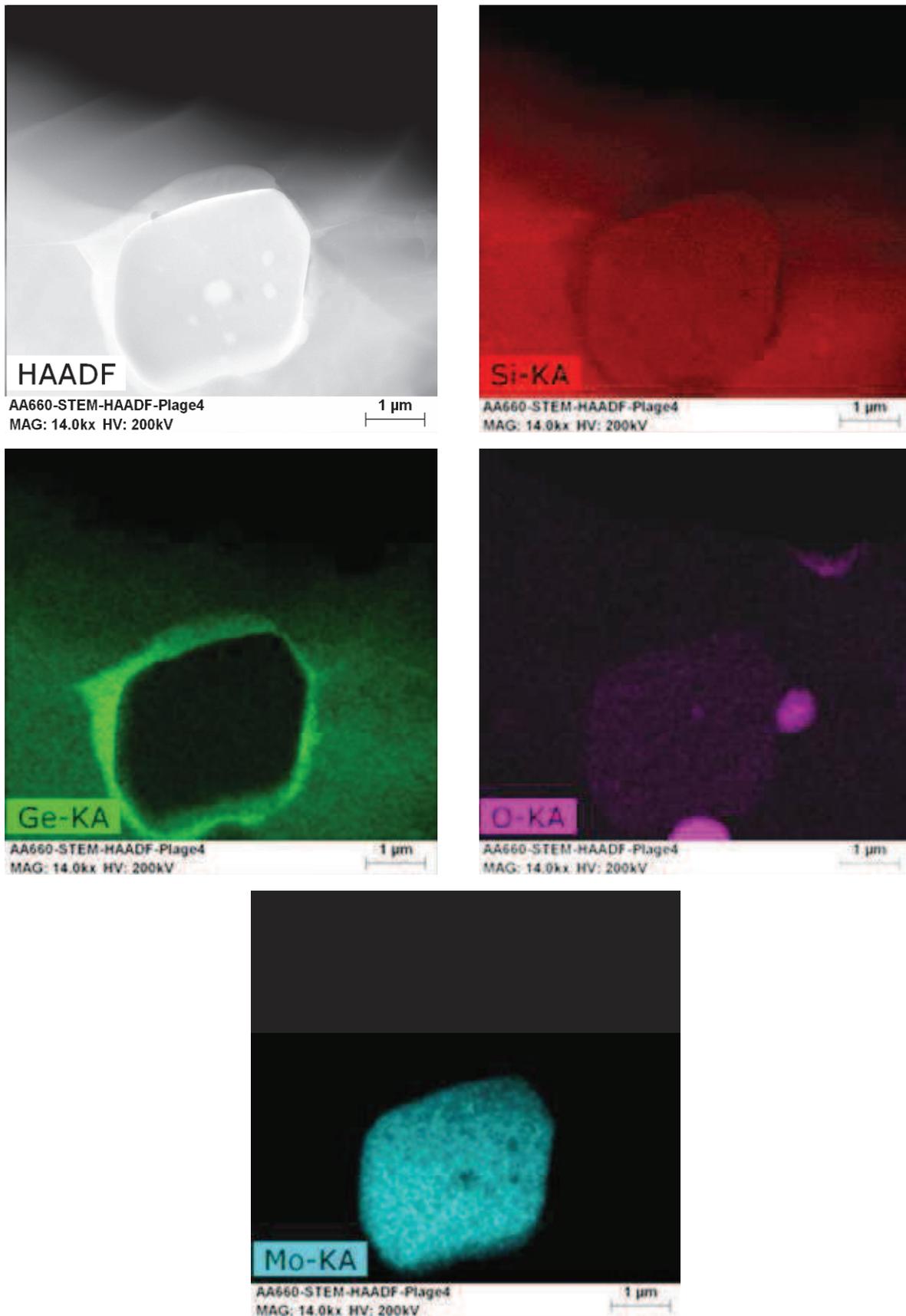


Figure V.43 : Répartition des éléments dans la matrice p contenant 1,3 % de Mo, densifiée à 1360 °C

Au voisinage du grain à base de molybdène et de silicium, un appauvrissement de la matrice en silicium est observé. Contrairement, le composition de la matrice est enrichie en germanium. Afin de déterminer la nature des précipités, et la composition de la matrice en différents points, une analyse EDX est effectuée (Figure V.44).

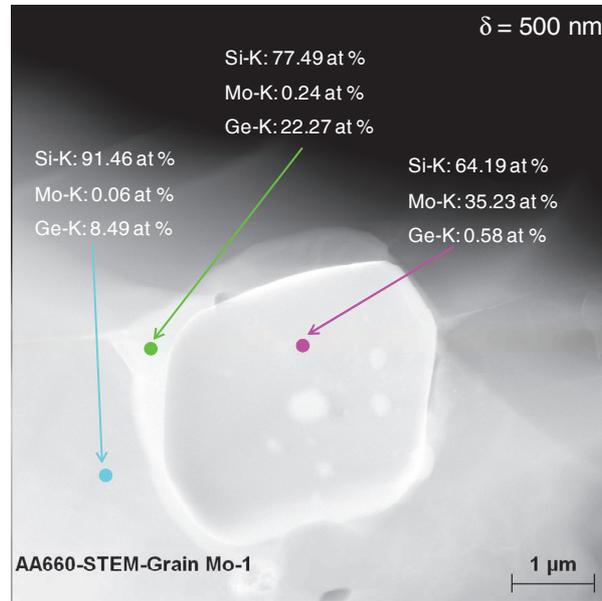


Figure V.44 : Détermination des compositions en Si, Ge et Mo sur et à côté d'un grain à base de Mo

Ici aussi, la composition du précipité à base de molybdène et de silicium correspond à la phase  $\text{MoSi}_2$ . Au voisinage immédiat de ces précipités, la matrice  $\text{SiGe}$  est fortement appauvrie en silicium, et enrichie en germanium. En effet, la composition est proche de  $\text{Si}_{0,78}\text{Ge}_{0,22}$ , soit 14 % plus pauvre en silicium. En s'éloignant de l'inclusion, la composition souhaitée de la matrice,  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ , est à nouveau présente. L'appauvrissement de la matrice en silicium à proximité du précipité s'explique par la formation de  $\text{MoSi}_2$ . En effet, le molybdène va réagir avec le silicium proche pour former la phase  $\text{MoSi}_2$ , appauvrissant ainsi la matrice voisine. Comme les précipités sont ici très gros, l'effet est nettement plus marqué dans cet échantillon que dans les autres, où les précipités sont nanométriques, absorbant moins de silicium.

## V.2.1.2.2 Caractérisations thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques des composites de type p densifiés à différentes températures sont présentées sur la Figure V.45.

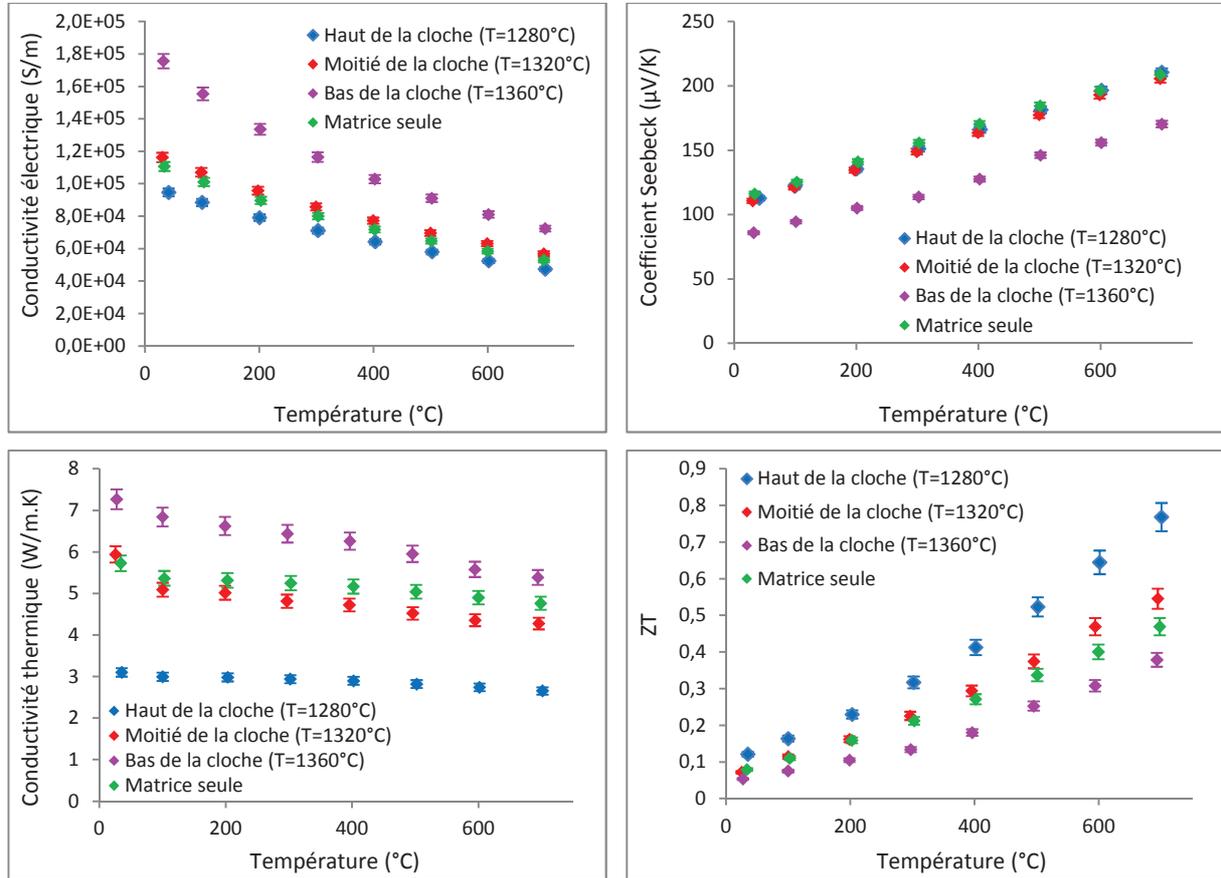


Figure V.45 : Propriétés thermoélectriques des composites de type p densifiés à différentes températures

La conductivité électrique du composite densifié à 1360 °C est plus élevée que les trois autres matériaux. Elle est proche de 180 000 S/m alors qu'elle est de 110 000 S/m pour la matrice seule. Comme pour le type n, ce matériau a des grains plus gros que la matrice initiale. Une plus faible quantité des dopants ségrège au joint de grains, améliorant la conductivité électrique. La concentration en porteurs et leur mobilité sont présentés dans le Tableau V.10.

	Nombre de porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité des porteurs ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )
Matrice seule	$2,2 \cdot 10^{20} \pm 4,3 \cdot 10^{19}$	$23 \pm 5$
Composite densifié à 1280 °C	$2,5 \cdot 10^{20} \pm 4,5 \cdot 10^{19}$	$29 \pm 5$
Composite densifié à 1320 °C	$3,3 \cdot 10^{20} \pm 3,8 \cdot 10^{19}$	$30 \pm 4$
Composite densifié à 1360 °C	$3,5 \cdot 10^{20} \pm 3,9 \cdot 10^{19}$	$40 \pm 4$

**Tableau V.10 : Nombre de porteurs et leur mobilité dans la matrice seule et les composites densifiés à différentes températures**

Il est étonnant d'avoir une aussi grande mobilité des porteurs pour le composite, car l'augmentation de la concentration des porteurs de charge entraîne généralement une perte de mobilité. Cette augmentation a pour origine une diminution de la proportion de joints de grains.

Le matériau densifié à 1280 °C, qui a une taille de grains un peu plus petite que la matrice seule (260 nm au lieu de 310 nm), a sa conductivité électrique légèrement plus faible (95 000 S/m). La conductivité électrique est similaire pour la matrice seule et le composite densifié à 1320 °C.

Une augmentation de la concentration en porteurs de charge avec la température de frittage est observée : elle passe de 2,5 à  $3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui reste cohérent avec la croissance des grains (vu au chapitre 3). Les valeurs de mobilité des porteurs sont très proches pour les échantillons dont les concentrations en porteurs de charge sont identiques (composite densifié à 1280 °C et la matrice seule). Cette mesure confirme l'observation microscopique. Contrairement au phosphore, le bore ne diffuse pas dans les inclusions.

Le coefficient Seebeck est plus faible pour le composite densifié à 1360 °C, alors qu'il est similaire pour les trois autres matériaux. Pour des valeurs de porteurs similaires dans l'étude de A.Z. Minninch et al. [MIN 09], les coefficients Seebeck obtenus sont proches de ceux de l'étude.

A 700 °C, le coefficient Seebeck est respectivement de 170  $\mu\text{V/K}$  et de 210  $\mu\text{V/K}$  pour le composite densifié à 1360 °C et pour les trois autres matériaux. Comme le montre le Tableau V.10, les porteurs de charge sont plus nombreux dans le matériau à gros grains (densifié à 1360°C), le coefficient Seebeck est alors diminué. Les trois autres matériaux, ayant une

conductivité électrique semblable et une quantité de dopants actifs similaire, leur coefficient Seebeck est équivalent.

Concernant la conductivité thermique, elle est du même ordre de grandeur pour trois des échantillons à 700 °C. Elle est supérieure (5,4 W/m.K) pour le composite densifié à 1360 °C, alors qu'elle est de 4,7 W/m.K pour la matrice seule. Concernant le composite densifié à 1320 °C, la conductivité thermique est légèrement inférieure (4,2 W/m.K) à celle de la matrice initiale, alors qu'elle est nettement diminuée (proche de 2,7 W/m.K) pour le composite densifié à 1280 °C. Afin de comprendre les phénomènes présents dans les composites, les contributions de la conductivité thermique sont séparées (Figure V.46).

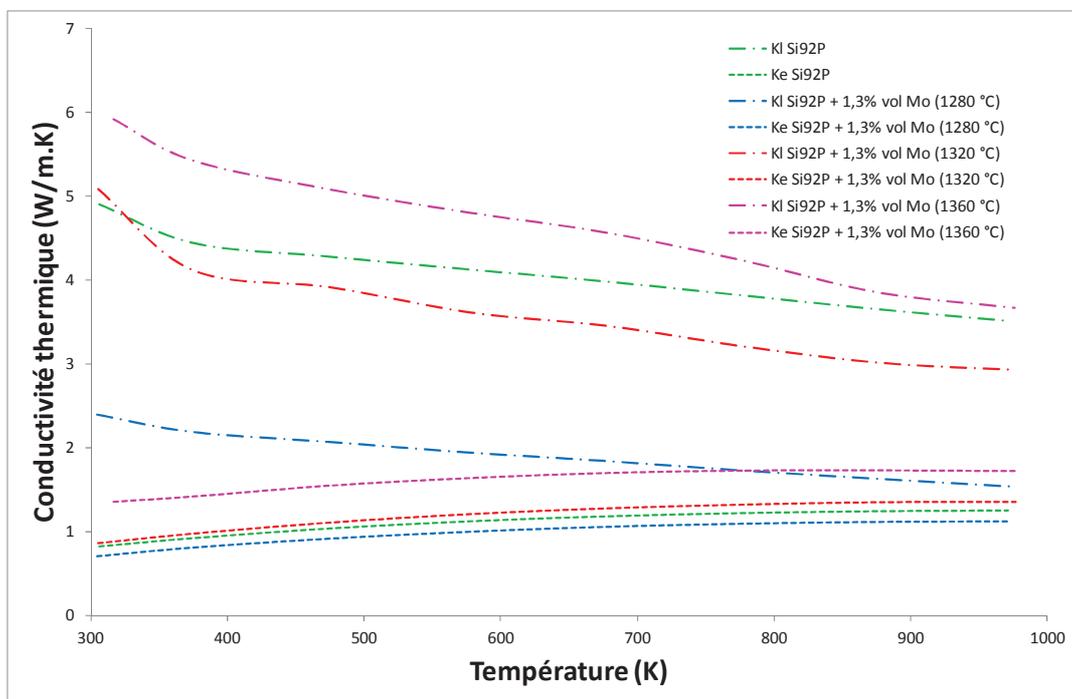


Figure V.46 : Contributions électronique et de réseau de la matrice p contenant ou non du molybdène

La contribution électronique est similaire pour la matrice et les composites densifiés à 1280 et 1320 °C, alors qu'elle est supérieure pour celui densifié à 1360 °C.

Concernant la contribution du réseau, elle est supérieure pour le composite densifié à 1360 °C par rapport à la matrice seule. Cette augmentation peut s'expliquer par la taille des grains importante, mais aussi la présence de gros agrégats, entraînant l'effet inverse de celui escompté. Ainsi, la conductivité thermique est plus élevée pour ce composite. Pour le composite densifié à 1320 °C, la contribution de réseau est légèrement inférieure à celle de la matrice initiale. Pour cette température de frittage, on peut supposer que le composite présente

une taille de grain proche de celle des grains de la matrice, intermédiaire entre le composite fritté à 1280 et 1360°C. Cette hypothèse est en partie validée par une contribution électronique similaire pour cet échantillon et la matrice. Si la taille des grains est similaire, comme la méthode de préparation est identique (petits précurseurs, hors BAG), la taille et la proportion de nodule de silice doit donc être très similaire également. Par conséquent la diminution de la conductivité thermique de cet échantillon est uniquement due à la présence de nanoinclusions de  $\text{MoSi}_2$  dans la matrice, augmentant la diffusion des phonons.

Cependant, une plus forte diminution est observée pour le composite densifié à 1280 °C. La taille des grains, plus petits dans ce matériau favorise cette diminution (Tableau V.11). La présence de nanoinclusions de  $\text{MoSi}_2$  dans la matrice accentue cet effet.

	Taille moyenne des grains	Taille des nodules de silice	Proportions des nodules de silice	Taille des précipités	Proportions des précipités
Matrice seule	310 nm	70 nm	7 % surfacique	-	-
Composite fritté à 1280 °C	260 nm	60 nm	7 % surfacique	30 nm	4 % surfacique
Composite fritté à 1360 °C	> $\mu\text{m}$		Non analysés		

*Tableau V.11 : Caractéristiques structurales de la matrice et des composites de type p*

Seul le composite densifié à 1360 °C, avec de gros grains et de gros précipités, a un facteur de mérite réduit inférieur à celui de la matrice seule. Il est proche de 0,4 à 700 °C, alors qu'il est de 0,5 pour la matrice. Le composite densifié à 1320 °C est légèrement plus performant que la matrice seule, avec un ZT de 0,55. Une large amélioration du facteur de mérite réduit est obtenu pour le composite densifié à 1280 °C. Il est proche de 0,8 à 700 °C, ce qui correspond à une augmentation de 60 % des performances du matériau.

L'ajout de nanoinclusions dans les matrices de types n et p a permis de considérablement améliorer les propriétés thermoélectriques des matériaux grâce à la diminution de la conductivité thermique.

Les meilleurs résultats étant obtenus lorsque les composites sont densifiés à 1280 °C, cette température a été retenue pour l'étude suivante.

### V.2.2 Influence de la fraction volumique de molybdène insérée initialement au sein des matériaux

La deuxième étude porte sur l'influence de la fraction volumique de molybdène insérée initialement au sein des matrices de types n et p. Les quantités introduites sont de 0,4 ; 0,7 ; 1 ; 1,3 ; 1,6 et 2 % volumique. Des essais fenêtres sont effectués pour les matrices avec les différentes proportions d'inclusions. Les courbes sont présentées sur les Figure V.47 et Figure V.48 pour les types n et p respectivement.

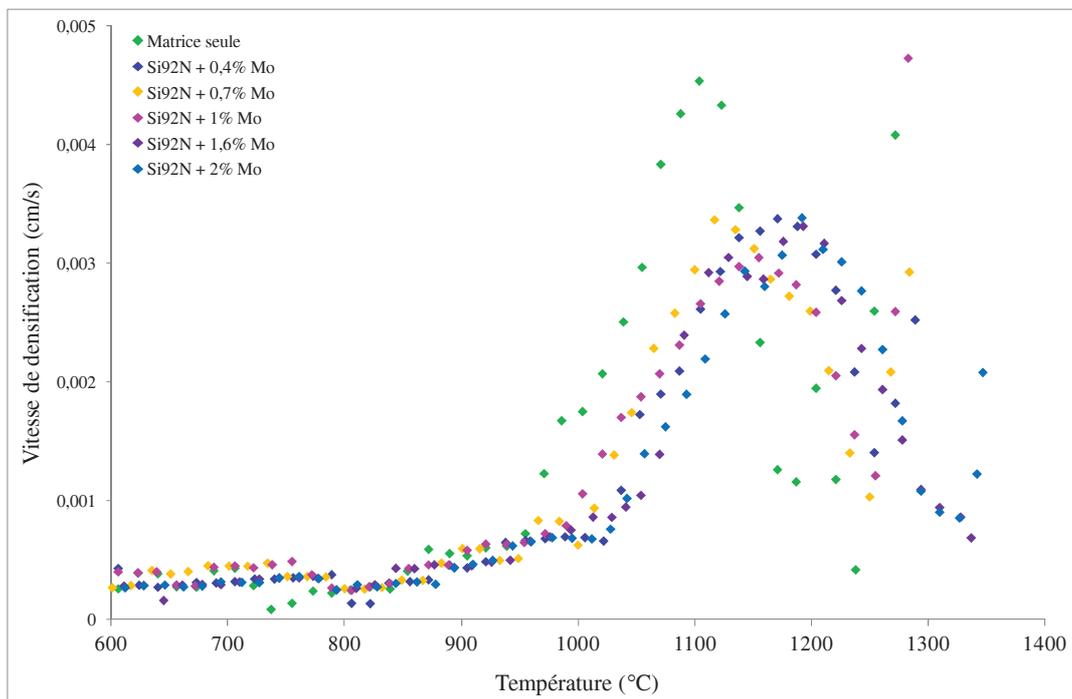


Figure V.47 : Essais fenêtre de la matrice n avec différents taux de molybdène

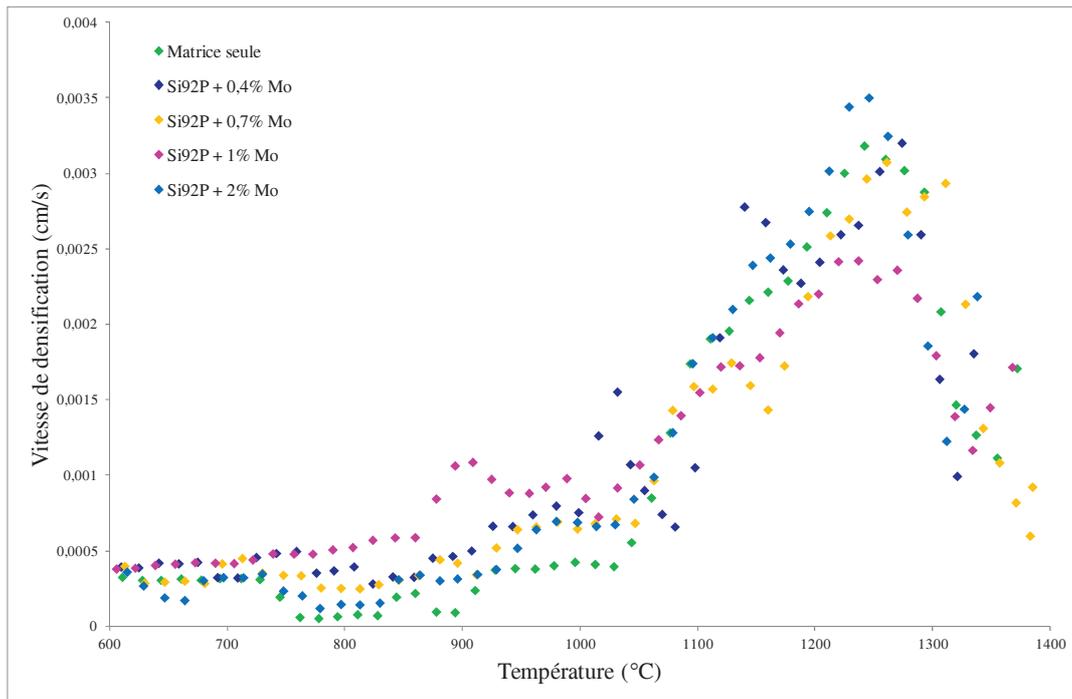


Figure V.48 : Essais fenêtre de la matrice p avec différents taux de molybdène

La densification des composites de type n s'effectue à plus haute température que la matrice seule. Cette différence s'explique par la présence de molybdène, qui a une température de fusion très élevée. Pour les composites contenant 0,4, 0,7, et 1 % de molybdène, le pic de fusion apparaît à 1250 °C. Il apparaît à 1330 °C pour les matrices avec un fort taux de molybdène (1,6 et 2 %).

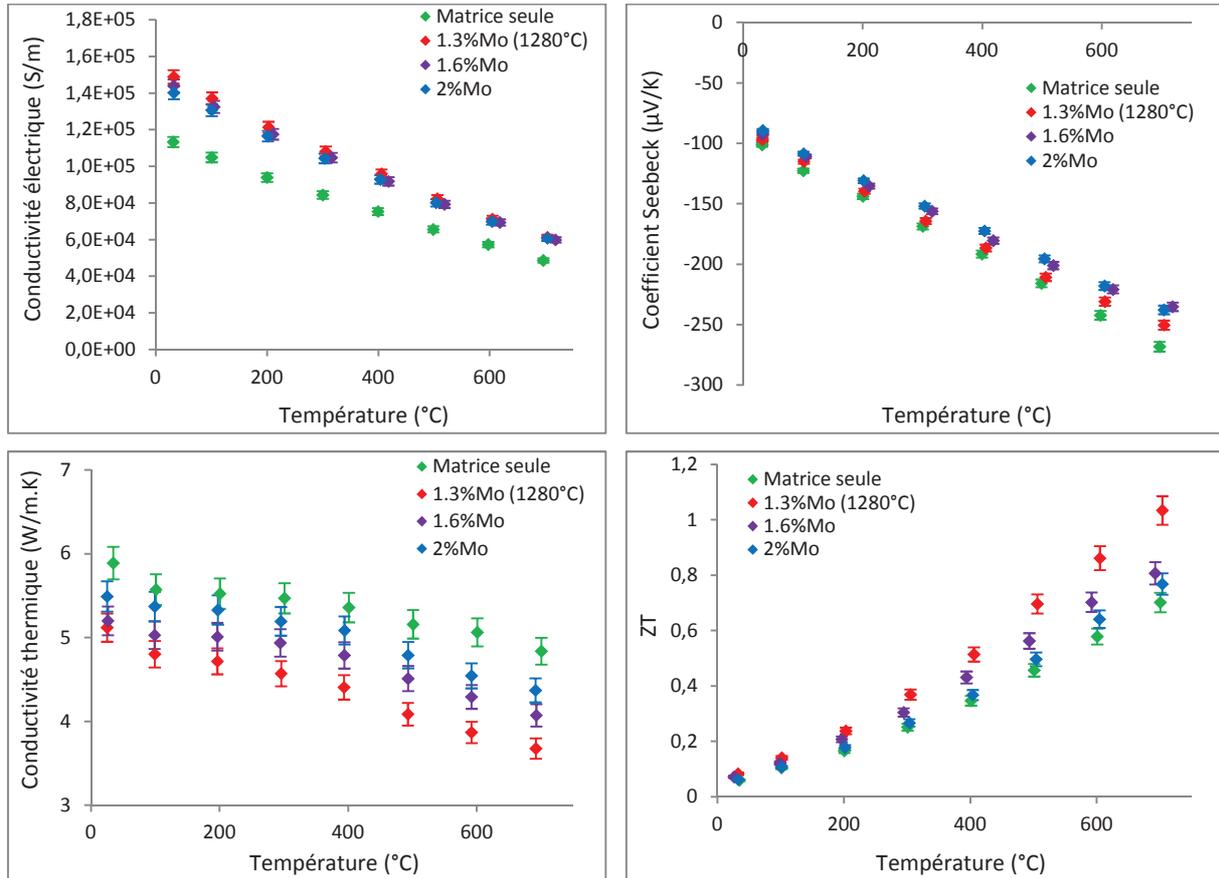
La fusion étant atteinte avant la température de densification fixée (1280 °C) pour les trois composites avec les plus faibles taux de molybdène, seuls les composites contenant 1,6 et 2 % sont densifiés.

Contrairement aux composites de type n, les températures de densification des composites de type p sont équivalentes à celle de la matrice seule. Le pic de fusion apparaît aux alentours de 1350 °C. Cette température est bien plus élevée que dans le cas des composites de type n contenant de faible concentration en molybdène. Comme vu précédemment, le phosphore active le frittage, et diminue ainsi la température de densification des matériaux.

Tous les composites de type p fondent après la température de densification fixée (1280 °C). Ils peuvent alors tous être frittés à cette température choisie.

### V.2.2.1 Influence de la fraction volumique de nanoinclusions présente dans les composites de type n

Les propriétés thermoélectriques des composites de type n contenant différents taux de molybdène densifiés à 1280 °C sont présentées sur la Figure V.49.



**Figure V.49 : Propriétés thermoélectriques de la matrice de type n contenant différents pourcentages de Mo, densifiées à 1280 °C**

Les conductivités électriques des matrices contenant le molybdène, densifiées à 1280 °C, sont similaires pour les trois matériaux, et sont plus élevées que celle de la matrice seule. Elles sont proches de 140 000 S/m alors qu'elle est de 110 000 S/m pour la matrice seule à température ambiante. La quantité de dopants introduite dans les différents matériaux étant similaire,  $\text{MoSi}_2$  formé semble jouer l'effet d'un dopant (de type n), améliorant la conductivité électrique de la matrice. De plus, le phosphore rejoint le molybdène lors de la siliciuration in-situ, provoquant ainsi une modulation de dopage. De ce fait, la mobilité des porteurs de charge est augmentée.

Contrairement, le coefficient Seebeck est un peu plus faible pour les matériaux contenant du molybdène. A 700 °C, il est de  $|270| \mu\text{V/K}$  et de  $|240| \mu\text{V/K}$  respectivement.

La conductivité thermique est différente pour les quatre échantillons. Elle est la plus élevée pour la matrice seule : 5,9 W/m.K à température ambiante et 4,8 W/m.K à 700 °C. Elle est plus faible pour les composites. Ainsi, la conductivité thermique est de 3,7 W/m.K, 4 W/m.K et 4,3 W/m.K à 700 °C pour les composites contenant 1,3, 1,6 et 2 % volumique de molybdène respectivement. Les deux contributions de la conductivité thermique sont séparées. Elles apparaissent sur la Figure V.50.

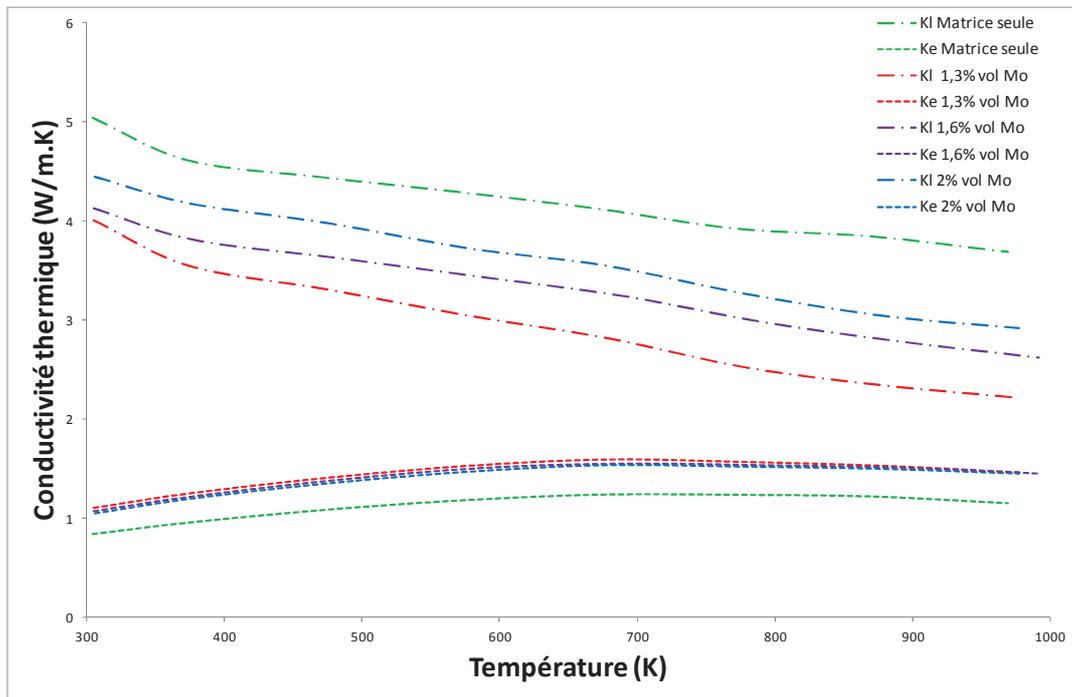


Figure V.50 : Contributions électroniques et de réseau de la matrice et des composites de type n

Comme pour la conductivité électrique, la contribution électronique est plus faible pour la matrice seule, et est semblable pour les trois composites.

La contribution de réseau est plus élevée pour la matrice seule que pour les composites. Les nano-inclusions de  $\text{MoSi}_2$  dans le matériau permettent donc la diminution de la conductivité thermique, par diffusion des phonons. Elle est diminuée au maximum pour le matériau avec 1,3 % volumique de molybdène.

Au-delà de 1,3 %, il est possible qu'il y ait trop de nano-inclusions de  $\text{MoSi}_2$  conduisant à la formation de plus gros agglomérats. En effet si les inclusions de  $\text{MoSi}_2$  se trouvent trop

proches, elles auront tendance à se regrouper. Par ailleurs, si les nanoinclusions sont mal dispersées dans le matériau, ce phénomène sera accentué.

Le facteur de mérite réduit des matériaux contenant les inclusions de  $\text{MoSi}_2$  est supérieur à celui de la matrice seule. Les composites contenant 1,6 et 2 % volumique de molybdène ont un facteur de mérite réduit de 0,77 et 0,8 à 700 °C respectivement, supérieur au ZT de la matrice initiale, voisin de 0,7. Les meilleures performances sont obtenues pour le matériau contenant 1,3 % volumique de molybdène. Le facteur de mérite réduit est supérieur à 1 à 700 °C, nettement supérieur à celui de la matrice initiale.

### V.2.2.2 Influence de la fraction volumique de nanoinclusions présente dans les composites de type p

Les propriétés thermoélectriques des composites de type p contenant différents taux de molybdène densifiés à 1280 °C sont présentées sur la Figure V.51.

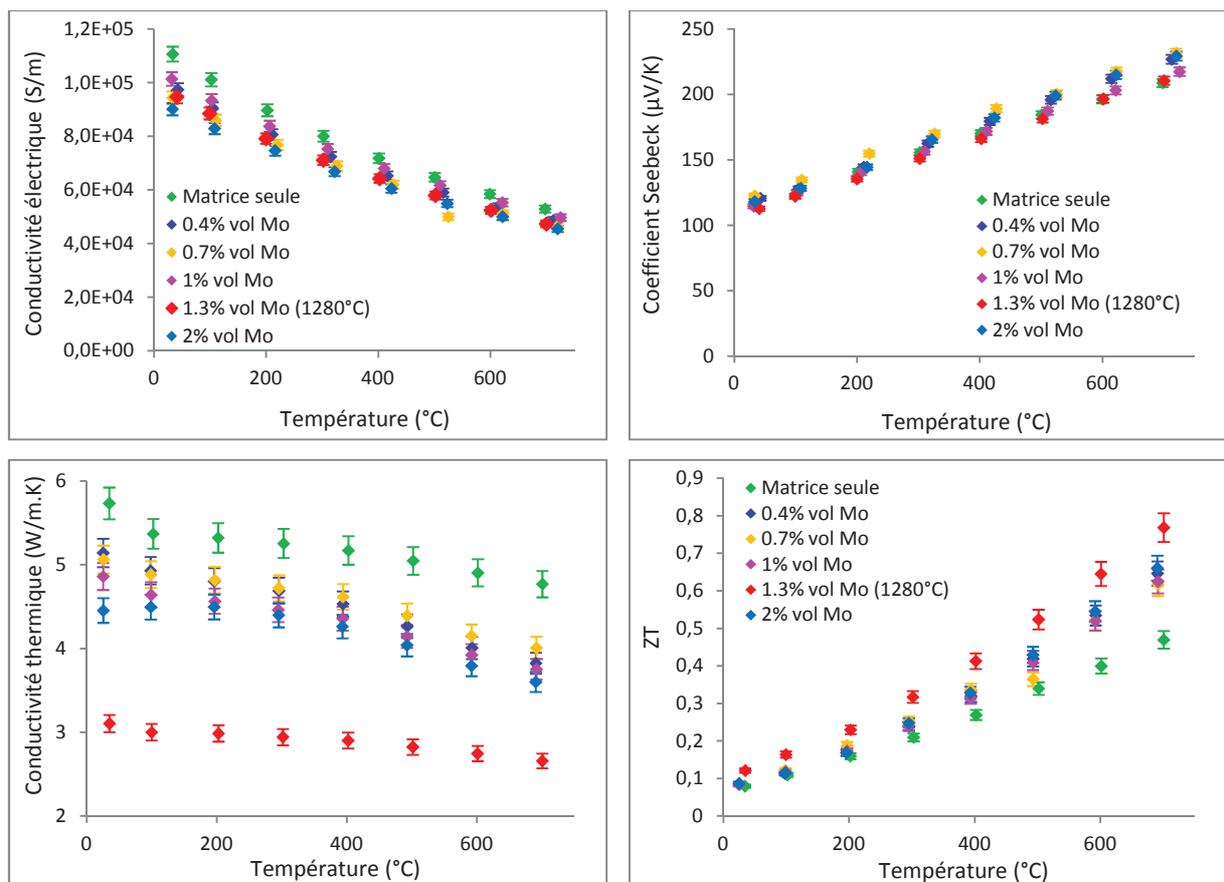


Figure V.51 : Propriétés thermoélectriques de la matrice de type p contenant différents pourcentages de Mo, densifiées à 1280 °C

Contrairement aux matériaux de type n, les conductivités électriques des composites sont inférieures à celle de la matrice seule. Elles s'étendent de 90 000 S/m à 100 000 S/m suivant les taux de molybdène, alors qu'elle est de 110 000 S/m pour la matrice seule à température ambiante. Ici,  $\text{MoSi}_2$  semble jouer l'effet d'un contre dopant (type n), diminuant ainsi la conductivité électrique des composites.

Contrairement, le coefficient Seebeck est légèrement plus faible pour la matrice seule que pour les composites (sauf pour le composite contenant 1,3 % volumique de Mo). A 700 °C, il est de 210  $\mu\text{V/K}$  et de 230  $\mu\text{V/K}$  respectivement.

La conductivité thermique est la plus élevée pour la matrice seule. Elle est de 5,7 W/m.K à température ambiante et de 4,6 W/m.K à 700 °C. Elle est très proche pour les matériaux contenant 0,4, 0,7, 1 et 2%. Elle est globalement de 4,8 W/m.K à température ambiante et de 3,7 W/m.K à 700 °C. Elle est encore plus faible pour le composite avec 1,3 % de molybdène, proche de 3 W/m.K. les deux contributions de la conductivité thermique sont représentées sur la Figure V.52.

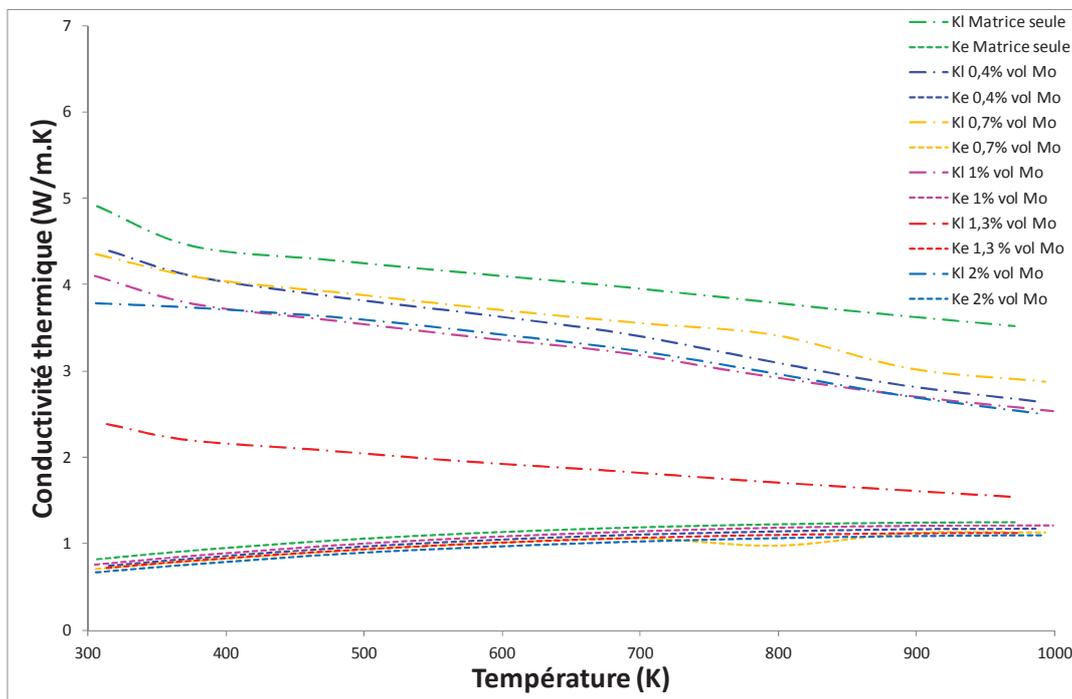


Figure V.52 : Contributions électroniques et de réseau de la matrice p contenant ou non du molybdène

La contribution électronique est similaire pour tous les composites. Elle est légèrement inférieure à la contribution électronique de la matrice seule.

La contribution de réseau pour les composites avec les différents taux de molybdène est systématiquement inférieure à celle de la matrice seule. Il est alors possible de dire que la phase  $\text{MoSi}_2$  nanométrique permet la diminution de la conductivité thermique dans tous les composites. Cette diminution est plus marquée pour l'échantillon contenant 1,3 % volumique de molybdène.

Le facteur de mérite réduit est le plus faible pour la matrice seule. Il est proche de 0,5 à 700 °C. Les échantillons contenant 0,4, 0,7, 1 et 2 % volumique de molybdène ont leur conductivité électrique, leur coefficient Seebeck et leur conductivité thermique semblables. Ainsi, leur facteur de mérite réduit sont très proches, de l'ordre de 0,65 à haute température. Les meilleures performances sont obtenues pour le matériau contenant 1,3 % volumique de molybdène. ZT est légèrement inférieur à 0,8 à 700 °C, ce qui est nettement supérieur à la valeur obtenue dans le cas de la matrice initiale.

La formation de nanoinclusions de  $\text{MoSi}_2$  dans la matrice (de type n ou p) permet de diffuser les phonons, diminuant la conductivité thermique. Le facteur de mérite réduit est alors systématiquement amélioré. Cependant, les résultats sont plus performants pour les composites contenant 1,3 % volumique de molybdène.

### V.3 Inclusions de $\text{MoSi}_2$

Dans cette étude, la phase  $\text{MoSi}_2$  obtenue par SHS est ajoutée à la matrice avant densification. Les meilleurs résultats étant obtenus pour l'incorporation de 1,3 % volumique de molybdène dans la matrice, la quantité en  $\text{MoSi}_2$  correspondante est ajoutée à la matrice.

Des essais fenêtres sont effectués pour les matrices de type n et p contenant la phase  $\text{MoSi}_2$ . Les courbes sont présentées sur la Figure V.53.

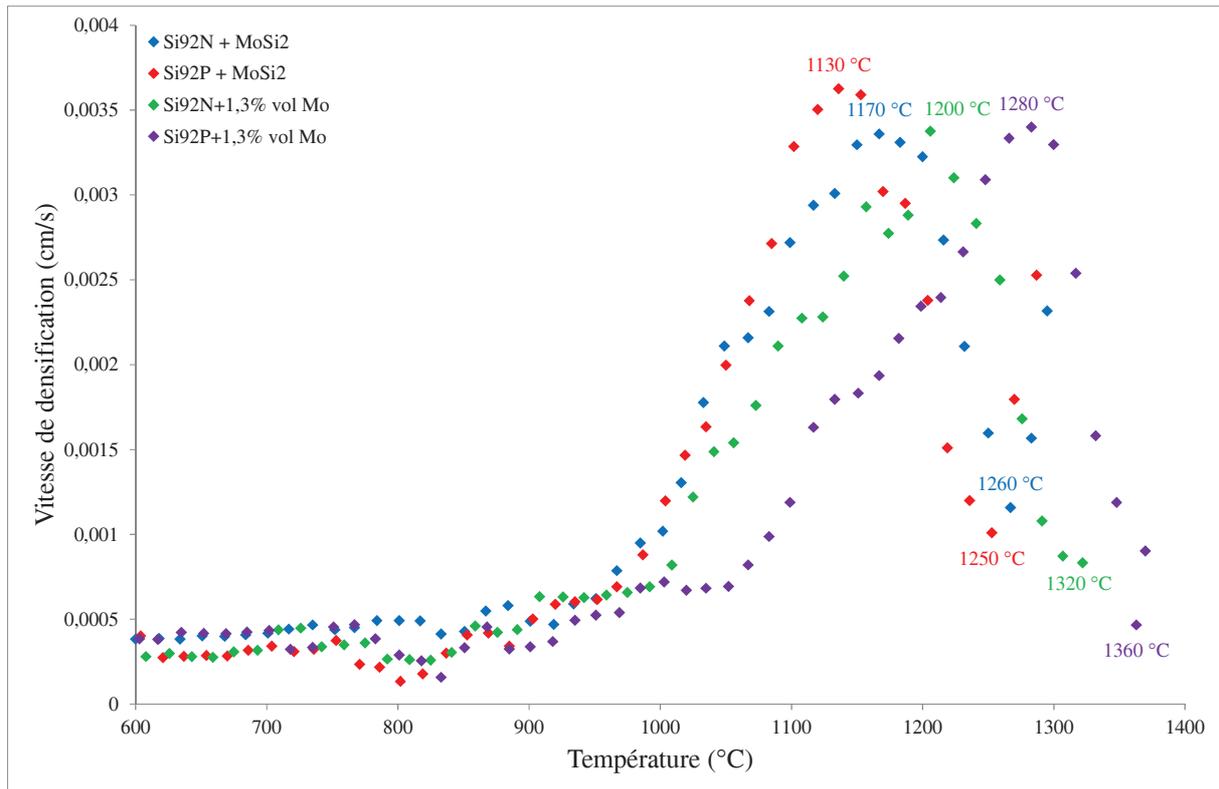


Figure V.53 : Essais fenêtres de la matrice de types n et p contenant la phase  $\text{MoSi}_2$

La température en haut de la cloche est inférieure de 40  $^{\circ}\text{C}$  pour le matériau de type p contenant le  $\text{MoSi}_2$  ajouté avant frittage par rapport au composite de type n. Cette différence est plus faible que pour les composites dont Mo est ajouté avant densification (80  $^{\circ}\text{C}$ ). Cependant, les températures en bas de la cloche de densification sont très semblables pour les deux matériaux contenant des inclusions de  $\text{MoSi}_2$ . Afin de se rapprocher au maximum de la température de densification retenue pour le frittage des composites dont Mo est ajouté avant densification (1280  $^{\circ}\text{C}$ ), les températures maximales de densification sont retenues (avant fusion).

Ainsi, les composites de type n et de type p contenant  $\text{MoSi}_2$  sont densifiés à 1260  $^{\circ}\text{C}$  et 1250  $^{\circ}\text{C}$  respectivement.

### V.3.1 Influence de l'ajout de $\text{MoSi}_2$ sur les propriétés thermoélectrique de la matrice type n

Les propriétés thermoélectriques de la matrice type n contenant les nanoinclusions de  $\text{MoSi}_2$  sont présentées sur la Figure V.54.

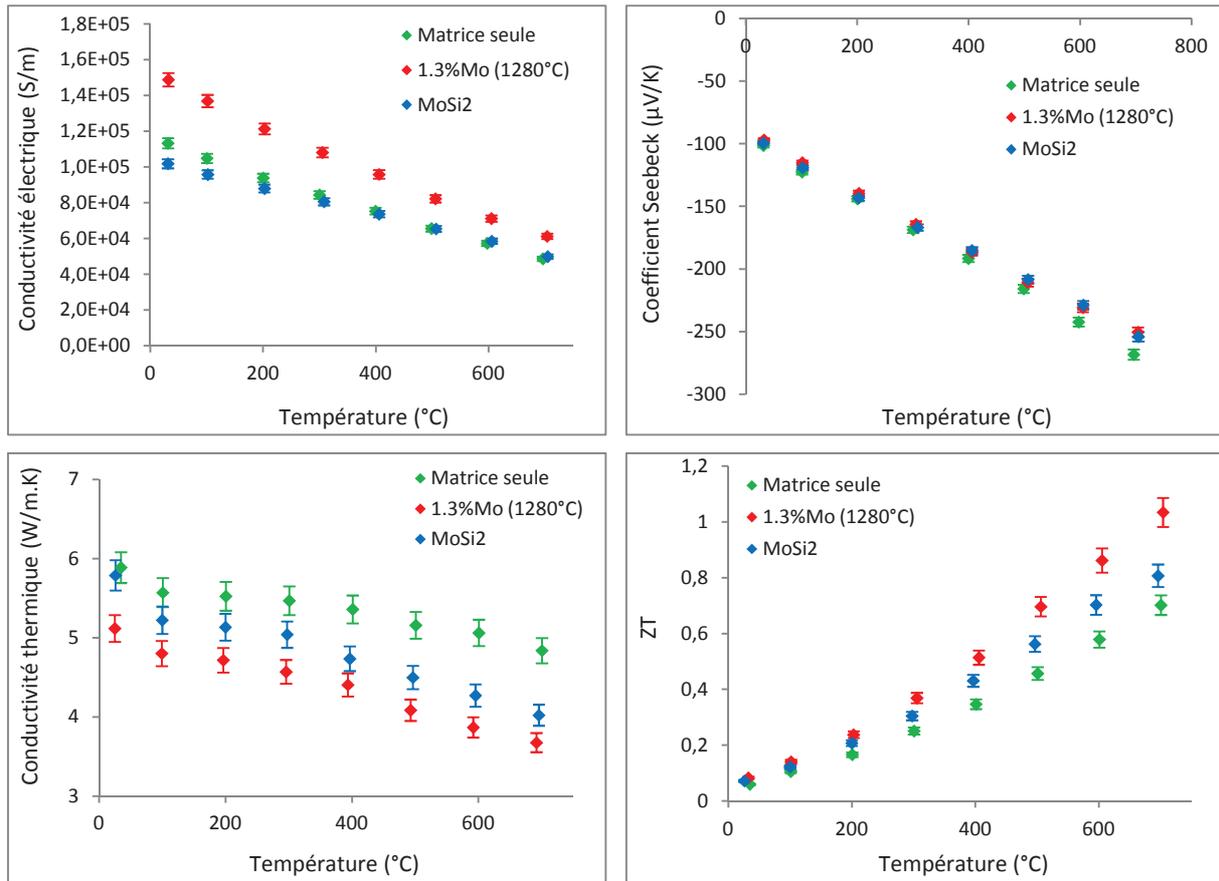


Figure V.54 : Propriétés thermoélectriques de la matrice  $n$  contenant des inclusions de  $\text{MoSi}_2$

La conductivité électrique de la matrice contenant les inclusions de  $\text{MoSi}_2$  à température ambiante est assez proche de celle de la matrice seule (110 000 S/m au lieu de 100 000 S/m), alors qu'elle est équivalente à 700 °C (50 000 S/m). La conductivité électrique de l'échantillon dont les nanoinclusions sont obtenus par siliciuration in-situ est plus élevée. Elle est de 150 000 S/m à basse température.

Contrairement à la siliciuration in-situ, il est possible que le phosphore ne diffuse pas dans la phase  $\text{MoSi}_2$  puisque le molybdène est déjà lié au silicium. Cette hypothèse serait intéressante à être vérifiée par TEM. Néanmoins on observe pour les deux composites réalisés, des concentrations en porteurs de charge très proches. La principale différence réside dans les mobilités des porteurs de charges. Ces paramètres sont regroupés dans le Tableau V.12.

	Nombre de porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )
Matrice seule	$1,8 \cdot 10^{20} \pm 4,0 \cdot 10^{19}$	$30 \pm 7$
Matrice + 1,3 % de Mo	$1,7 \cdot 10^{20} \pm 2,0 \cdot 10^{19}$	$50 \pm 6$
Matrice + $\text{MoSi}_2$	$1,5 \cdot 10^{20} \pm 2,8 \cdot 10^{19}$	$36 \pm 5$

Tableau V.12 : Nombre de porteurs de charge et leur mobilité dans la matrice type  $n$  et dans les composites

Cette observation semble déjà validée en partie notre hypothèse : il n'y a pas de modulation de dopage lorsque  $\text{MoSi}_2$  est inséré directement, la mobilité des porteurs étant similaires à la matrice seule.

Quant au coefficient Seebeck, il est équivalent pour les trois matériaux. Il est de  $|100| \mu\text{V/K}$  à température ambiante.

La conductivité thermique est plus faible pour les matériaux contenant des nanoinclusions. Cependant, elle est plus diminuée pour le composite dont le molybdène est inséré avant densification. Elle est de  $3,7 \text{ W/m.K}$  à  $700 \text{ °C}$  alors qu'elle est de  $4,0 \text{ W/m.K}$  pour le matériau contenant la phase  $\text{MoSi}_2$ . Les contributions électroniques et de réseau sont présentées sur la Figure V.55.

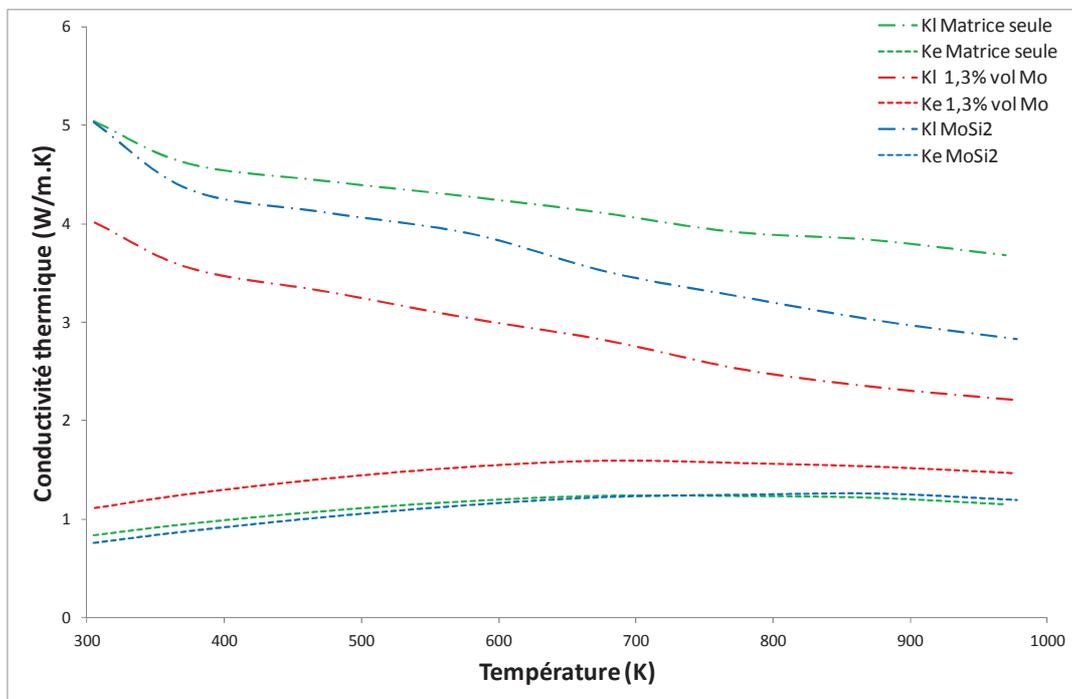


Figure V.55 : Contributions électroniques et de réseau de la matrice  $n$  et des différents composites

La partie électronique est équivalente pour la matrice seule et le composite élaboré à partir de  $\text{MoSi}_2$ . Elle est plus élevée pour le composite obtenu à partir de molybdène.

La contribution de réseau est diminuée dans les deux composites, mais de façon plus importante dans le composite élaboré à partir de molybdène.

Le facteur de mérite réduit est de  $0,8$  à  $700 \text{ °C}$  pour le composite élaboré à partir de la phase  $\text{MoSi}_2$ . Il est maximal, proche de  $1$ , pour le composite contenant  $1,3 \%$  de molybdène.

### V.3.2 Influence de l'ajout de $\text{MoSi}_2$ sur les propriétés thermoélectrique de la matrice type p

Les propriétés thermoélectriques de la matrice type p contenant les nanoinclusions de  $\text{MoSi}_2$  sont présentées sur la Figure V.56.

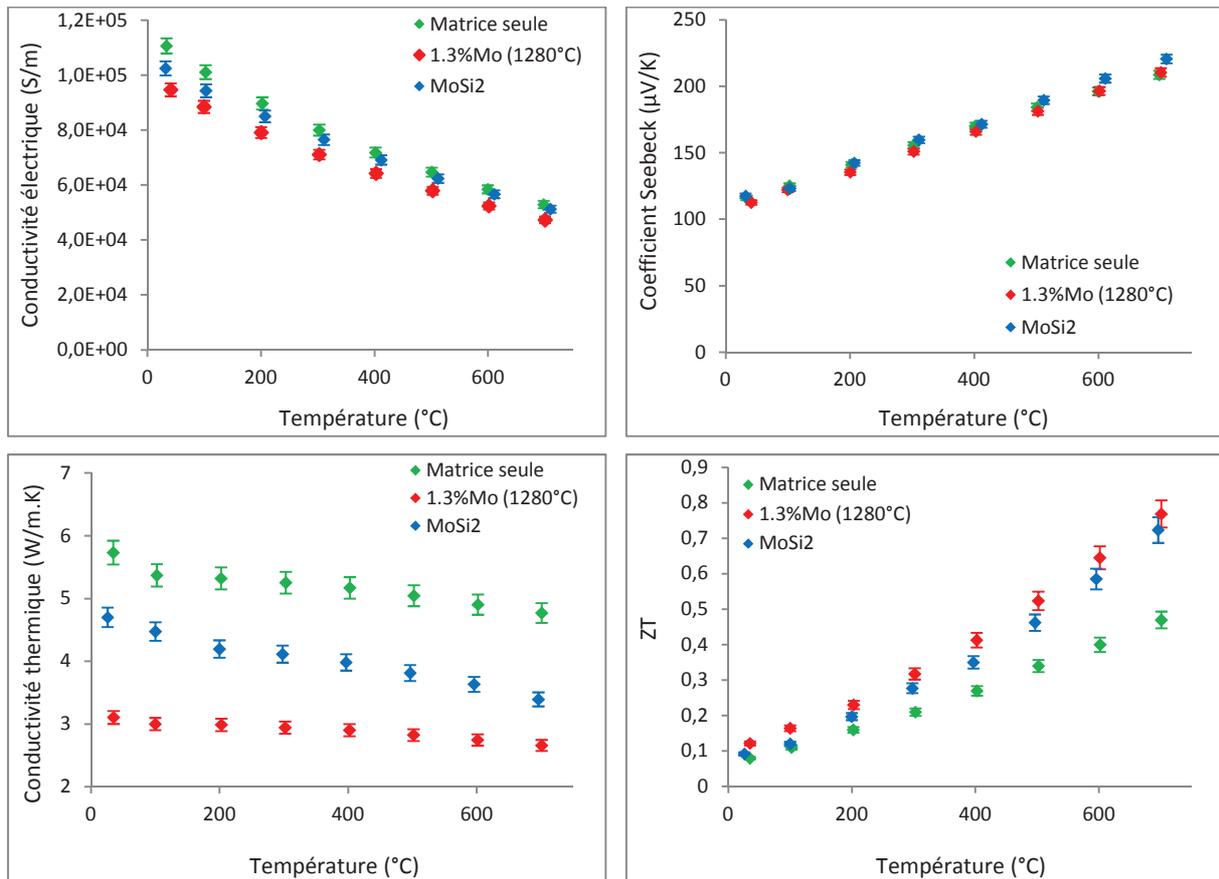


Figure V.56 : Propriétés thermoélectriques du composite de type p contenant des inclusions de  $\text{MoSi}_2$

La conductivité électrique des trois matériaux est semblable. A température ambiante, elle est de 95 000 S/m, 100 000 S/m et 110 000 S/m pour l'échantillon contenant 1,3 % volumique de molybdène, le matériau avec des nanoinclusions de  $\text{MoSi}_2$  et la matrice seule respectivement. L'ajout de nanoparticules dans la matrice p modifie peu la conductivité électrique. En effet, le nombre de porteurs de charge est similaire pour les trois matériaux. Les porteurs de charge et leur mobilité sont répertoriés dans le Tableau V.13.

	Nombre de porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )
Matrice seule	$2,2.10^{20} \pm 4,3.10^{19}$	$23 \pm 5$
Matrice + 1,3 % de Mo	$2,5.10^{20} \pm 4,5.10^{19}$	$29 \pm 5$
Matrice + $\text{MoSi}_2$	$2,2.10^{20} \pm 5,1.10^{19}$	$23 \pm 6$

*Tableau V.13 : Nombre de porteurs de charge et leur mobilité dans la matrice type p et dans les composites*

Les mobilités des porteurs dans les trois échantillons sont aussi très proches. La modulation de dopage n'est pas observée dans les matériaux de type p.

Le coefficient Seebeck est équivalent pour les trois matériaux. Il est de  $120 \mu\text{V/K}$  à température ambiante. A  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , il est légèrement supérieur pour la matrice contenant  $\text{MoSi}_2$ . Il est de  $220 \mu\text{V/K}$  alors qu'il est de  $210 \mu\text{V/K}$  pour les deux autres matériaux.

La conductivité thermique des deux matériaux contenant des nanoinclusions est inférieure à celle de la matrice seule. La conductivité électrique des deux composites étant équivalente, les différences proviennent de la contribution de réseau. La conductivité thermique est plus faible pour la matrice avec 1,3 % volumique de molybdène. Elle est de  $3,1 \text{ W/m.K}$  à température ambiante alors qu'elle est de  $4,7 \text{ W/m.K}$  pour le matériau contenant les inclusions de  $\text{MoSi}_2$ . A  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , la différence de conductivité thermique entre ces deux matériaux est moindre (différence de  $0,7 \text{ W/m.K}$  au lieu de  $1,6 \text{ W/m.K}$  à température ambiante). Pour comprendre ces différences, il serait intéressant de regarder plus précisément les microstructures. Cependant, étant donné que la température de frittage du composite dont le  $\text{MoSi}_2$  est ajouté avant densification est plus près de la zone de fusion, il est possible que la taille de grain, des nodules de silice et des inclusions soit plus importantes. Ceci pourrait alors expliquer les différences observées.

Ainsi, le facteur de mérite réduit est supérieur pour les deux composites. Bien que leurs propriétés électriques et thermiques soient différentes, le facteur obtenu est similaire. Il est proche  $0,8$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il est largement supérieur au ZT de la matrice seule, avoisinant  $0,5$  à haute température.

#### V.4 Comparaison composites synthétisés – matrices référencées dans la littérature

Les composites ayant les meilleures propriétés thermoélectriques de type n ( $\text{Si}92\text{N}+1,3\% \text{ Mo}$  et  $\text{Si}92\text{N} + \text{MoSi}_2$ ) sont comparées dans un premier temps à la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  avec 0,7 % de dopants puis à la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique et à la composition  $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$  à modulation de dopage, qui sont toutes des compositions appauvries en germanium (Figure V.57).

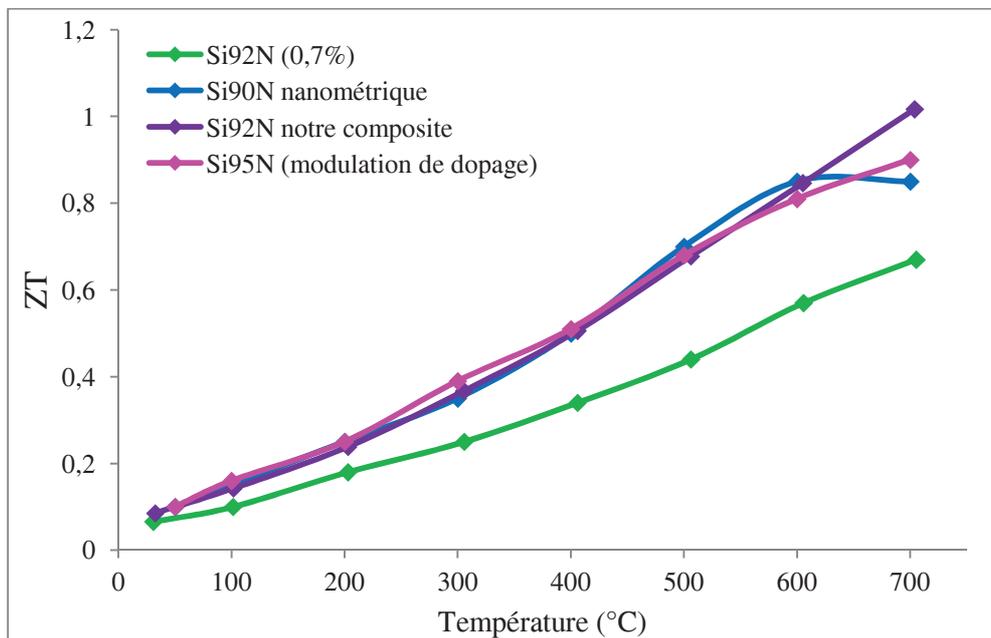


Figure V.57 : Facteur de mérite réduit du composite type n, de la matrice dopée avec 0,7 % de P, de la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique et de la composition  $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$  à modulation de dopage

La matrice seule a un facteur de mérite réduit proche de 0,7 à 700 °C, ce qui est inférieur aux valeurs obtenues pour les trois autres matériaux. En effet, la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique et la composition  $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$  à modulation de dopage ont un ZT proche de 0,9 à température égale. Les meilleures performances sont obtenues pour le composite de type n élaboré dans cette étude, avec un facteur de mérite réduit légèrement supérieur à 1.

Dans un second temps, le composite est comparé à la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  (qui est la composition la plus performante) utilisée dans les RTGs et à cette même composition nanométrique (Figure V.58).

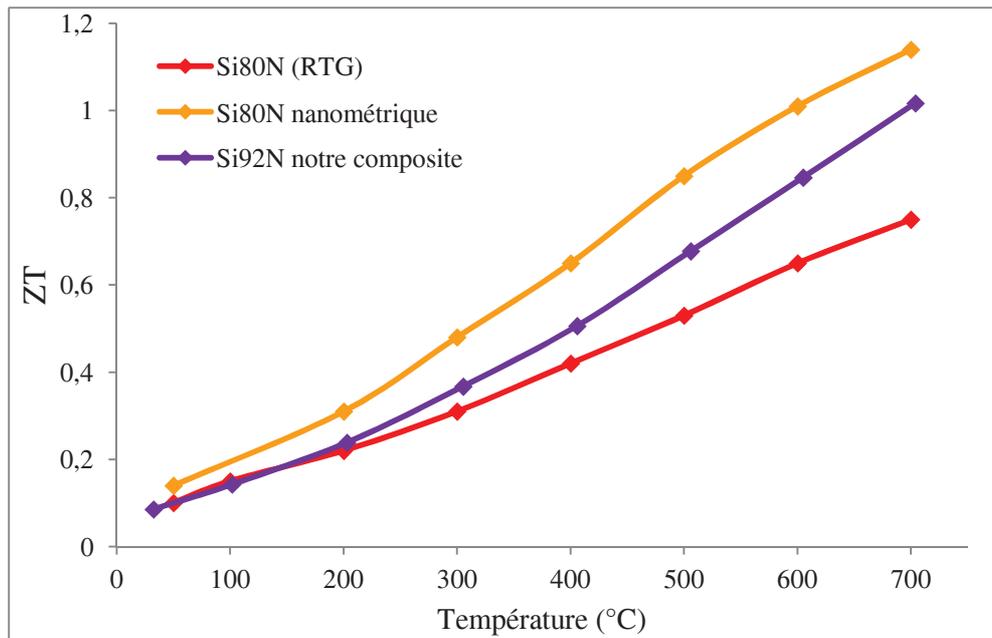
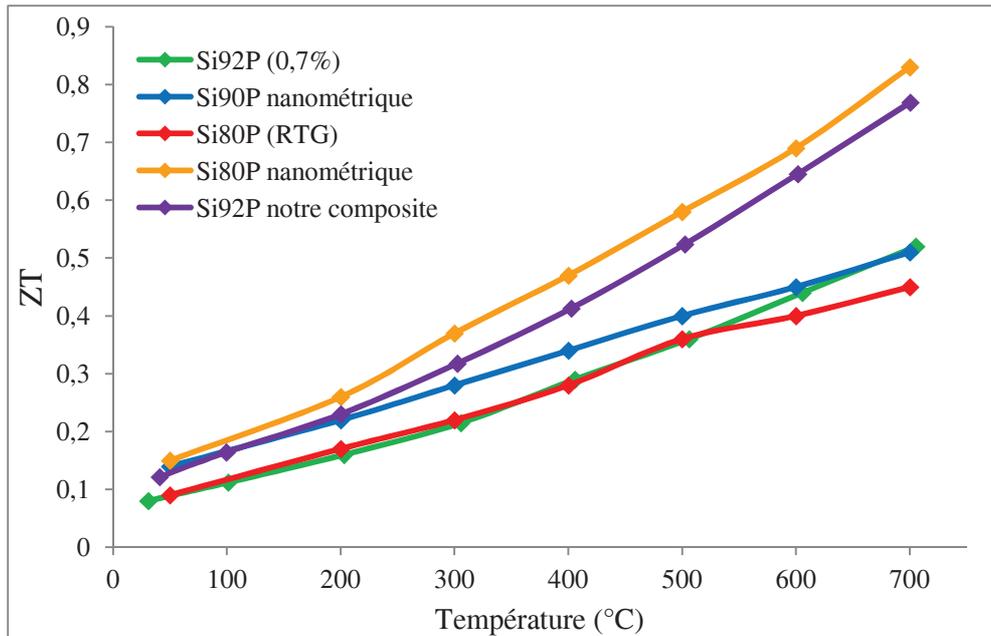


Figure V.58 : Facteur de mérite réduit du composite type n, de la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  utilisée dans les RTGs et de cette même composition nanométrique

Le composite a un meilleur facteur de mérite réduit que la composition utilisée par la NASA dans les RTGs, (supérieur à 1 au lieu de 0,7 à 700 °C). Cependant, il est légèrement moins performant que la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  nanométrique, qui a un facteur de mérite réduit de 1,15.

La même comparaison est effectuée pour le type p, où le composite est comparé à des compositions appauvries en germanium, à la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  utilisée dans les RTGs et à cette même composition nanométrique. Tous les facteurs de mérite réduits sont comparés sur la Figure V.59.



*Figure V.59 : Facteur de mérite réduit du composite type p, de la matrice dopée avec 0,7 % de B, de la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique, de la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  utilisée dans les RTGs et de cette composition nanométrique*

Comme pour le composite de type n, le composite de type p a des performances supérieures à la matrice seule, à la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  utilisée dans les RTGs et à la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique. Le facteur de mérite réduit du composite de type p se rapproche fortement de celui de la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  nanométrique, qui est de 0,83 à 700 °C.

## V.5 Conclusion

Deux voies sont étudiées pour l'incorporation de nanoinclusions dans la matrice. La siliciuration in-situ et l'ajout de la phase  $\text{MoSi}_2$  synthétisée par SHS directement.

La première étude porte sur la siliciuration in-situ. En imposant un taux d'inclusions de 1,3 % volumique de molybdène, la température de densification optimale est déterminée. La phase  $\text{MoSi}_2$  est obtenue systématiquement lors de la densification des composites. En frittant à 1280 °C, les performances des composites n et p sont les meilleures. Ainsi, les facteurs de mérite sont proches de 1 et de 0,8 à 700 °C pour les composites de type n et p respectivement. Par rapport aux matrices initiales, les performances sont ainsi augmentées de 43 % et de 60 % à 700 °C respectivement.

La température de densification est alors fixée à 1280 °C pour des taux d'inclusions allant de 0,4 à 2 %. Concernant le type n, la fusion est atteinte pour les composites dont les concentrations en molybdène sont comprises entre 0,4 et 1 %. Seuls les composites de type n dont les taux sont de 1,3, 1,6 et 2 % sont donc étudiés. Pour le type p, tous les composites avec les différentes concentrations peuvent être densifiés. Les performances des différents composites sont systématiquement améliorées, mais les meilleurs résultats sont obtenus pour l'incorporation de 1,3 % de molybdène dans la matrice.

Pour les différentes concentrations en nanoinclusions, une étude de la température de densification devrait être systématiquement effectuée afin d'optimiser la microstructure, et donc les propriétés thermoélectriques.

La quantité de  $\text{MoSi}_2$  correspondante est alors ajoutée à la matrice. Concernant le type n, les performances de ce composite sont inférieures à celle du composite obtenu par siliciuration in-situ. Cependant, elles restent supérieures à celle de la matrice seule. Afin de les améliorer, une étude de la température de densification devrait être effectuée. Contrairement, les performances des composites de type p sont similaires, quelle que soit la voie d'élaboration.

Ainsi, les performances des composites obtenus sont supérieures à celles de la composition utilisée dans les RTGs, ainsi qu'à celles de la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  nanométrique. Les performances restent inférieures à celles de la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  nanométrique mais s'en approchent fortement. Les matériaux obtenus, en plus d'être moins onéreux que les meilleures compositions thermoélectriques à base de Si-Ge, ont des performances similaires. De plus, contrairement aux matériaux nanométriques, ils présentent l'avantage d'être stables en température. En effet, les grains ne grossissent pas en température (comme observé dans le chapitre 3). Ainsi, les inclusions, stables dans la matrice, ne peuvent s'agglomérer. Les propriétés thermoélectriques des composites ne se détérioreront pas lors des applications en température.

Pour résumer, la température de densification est le paramètre clé pour l'optimisation des performances des composites. Lors de l'ajout de 1,3 % volumique de molybdène, la température optimale est de 1280 °C. La phase  $\text{MoSi}_2$  est formée, et la taille des grains reste petite (proche de 250 nm). Ainsi, les nanoprécipités ne s'agglomèrent pas (20 à 30 nm) et les nodules de silice restent nanométriques (60 nm), permettant l'abaissement de la conductivité thermique et donc, l'augmentation du facteur de mérite réduit.



# Conclusion générale



L'objectif de cette thèse est l'étude de matériaux composites à base de siliciures de métaux de transition pour la thermoélectricité.

Elle s'est scindée en quatre grandes parties. Une revue bibliographique présentant l'état de l'art sur la thermoélectricité et les matériaux thermoélectriques a montré l'intérêt de l'alliage Si-Ge à haute température. Les modules thermoélectriques à base de cet alliage sont déjà utilisés pour les sondes spatiales de la NASA notamment. La meilleure composition est constituée de 80 % de Si et 20 % de Ge. Cependant, en vue de nouvelles applications, notamment dans le domaine automobile, il est nécessaire de diminuer le coût du matériau. Ceci passe par la diminution de la concentration en germanium. C'est pourquoi la composition  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  est étudiée. Cet état de l'art a aussi permis de déterminer les différentes voies d'amélioration de cet alliage : la diminution nanométrique des grains, la modulation de dopage ou encore l'inclusion de siliciures nanométriques. Les deux premières voies ont été étudiées par X. Wang [WAN 09], G. Joshi [JOS 10] et B. Yu et al. [YU 12']. Elles ont permis d'atteindre des facteurs de mérite réduit de 1,3 et 0,9 pour les types n et p respectivement à 900 °C. Néanmoins, elles présentent également des limites. Les principales sont :

- Propriétés mécaniques réduites pour les matériaux nanométriques,
- Homogénéisation du matériau à modulation de dopage lors du fonctionnement en température.

Pour ces raisons, la dernière voie proposée par N Mingo et al. [MIN 09] a donc été envisagée.

La seconde partie s'est intéressée à l'optimisation des matrices de types n et p. Les matériaux sont obtenus par mécanosynthèse puis densifiés par SPS. Le choix de ces techniques a été guidé par les études effectuées par X. Wang et al. [WAN 08] et G. Joshi et al. [JOS 08] qui ont obtenu les meilleurs résultats pour cet alliage à l'aide de ces techniques. Une étude concernant l'influence de la quantité de dopage au sein du matériau a tout d'abord été menée. Les matrices présentent les meilleures performances thermoélectriques lorsqu'elles sont dopées avec 0,7 % de phosphore et de bore pour les types n et p respectivement. Ainsi, leur facteur de mérite réduit est de l'ordre de 0,7 et 0,5 à 700 °C respectivement. Ces valeurs sont équivalentes aux facteurs de mérite réduits de la composition  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  utilisée dans les RTGs.

Une analyse par microscopie en transmission a alors révélée la présence systématique de

nodules de silice dans les matériaux. L'origine de la silice provient de la fine couche d'oxyde présente sur la surface des précurseurs, mais également du procédé de préparation (sous atmosphère inerte ou sous atmosphère ambiante). L'influence de ces nodules sur les propriétés des matériaux a alors été étudiée. En augmentant la taille des précurseurs et en travaillant sous atmosphère inerte, il a été possible de diminuer la teneur en silice (de 40 %) dans nos matériaux et de mettre en évidence l'effet bénéfique de ces nodules. En effet, leur taille nanométrique (60 nm) contribue à la diffusion des phonons, améliorant ainsi le facteur de mérite des échantillons. Lorsque la proportion de nodules au sein du matériau est doublée, la conductivité thermique est diminuée de 22 % et de 28 % pour le type n et le type p respectivement.

Dans un deuxième temps, l'évolution des propriétés thermoélectriques suivant la microstructure du matériau a été étudiée. Pour cela, les matériaux ont été frittés à des températures différentes. Une augmentation de la température de frittage augmente la taille des grains. Elle entraîne également une agglomération des nodules de silice. Ces changements de microstructure entraînent des modifications sur les propriétés électriques et thermiques. Les conductivités électriques et thermiques sont alors plus élevées pour les matrices à gros grains frittées à haute température (1250 °C et 1320°C pour les matériaux de types n et p respectivement). Plusieurs origines à cette augmentation ont été identifiées :

- L'influence des joints de grains sur la mobilité des électrons et donc sur la conductivité électrique,
- La précipitation des dopants aux joints de grains qui réduit le nombre de dopants actifs dans les matériaux,
- L'influence de la croissance des grains sur l'agglomération des nodules de silice. La croissance de ces nodules s'oppose à leur effet bénéfique sur la diffusion des phonons et entraîne une augmentation de la conductivité thermique.

Néanmoins, les différences entre les différentes propriétés se compensant, le facteur de mérite réduit pour les matériaux à taille de grains différente est le même. Ainsi, les matériaux de types n et p à petits et gros grains sont capables de fournir une puissance électrique équivalente. Suivant l'application l'un ou l'autre des matériaux pourra être plus avantageux.

La dernière étude effectuée lors de l'optimisation de la matrice s'est portée sur leur stabilité. Des cyclages allant de la température ambiante à 700 °C ont été effectués. Le matériau dopé au bore est stable puisqu'aucune évolution des propriétés électriques n'est observée. Dans le

cas du matériau dopé au phosphore, un cycle de montée en température est nécessaire afin de stabiliser les dopants. Afin de regarder l'évolution des nodules de silice nanométriques et des dopants, des vieillissements de trois semaines à 500 °C ont été réalisés. La conductivité thermique des matériaux de types n et p reste constante, ce qui signifie que la taille des nodules de silice n'augmente pas à 500 °C. A cette température, les propriétés électriques ne sont pas modifiées, renseignant sur la stabilité des dopants. Ainsi, contrairement aux précédentes études bibliographiques [SAV 81], les dopants ne précipitent pas à 500 °C. Les matrices de types n et p sont donc stables dans le temps et en température.

Dans une troisième partie, nous avons déterminé la nature des phases stables dans la matrice par la méthode CalPhad. Le choix du métal de transition sélectionné, le molybdène, a tout d'abord été décrit.

Par la suite, la méthode CalPhad, les données nécessaires à l'optimisation des diagrammes ainsi que les différents modèles disponibles ont été détaillés.

La troisième étude s'est portée sur les diagrammes binaires nécessaires à l'obtention du diagramme ternaire Mo-Si-Ge. Les diagrammes binaires Si-Ge et Mo-Si étant parfaitement connus, seule une étude plus approfondie du diagramme Mo-Ge a été effectuée, car peu de données thermodynamiques étaient disponibles dans la littérature. Pour ce faire, différentes compositions ont été synthétisées puis caractérisées pour déterminer les enthalpies de formation et les températures de transformation des phases.

Après obtention de ce diagramme binaire, le diagramme ternaire Mo-Si-Ge a pu être établi. Bien que l'étude totale de ce diagramme nécessite un grand nombre d'expériences (synthèses et mesures de données thermodynamiques), une première ébauche a permis la détermination de la phase stable dans la matrice, pour les températures d'applications du matériau. Cette étude a mis en évidence qu'aucun composé ternaire ne se formait et que la seule phase stable dans la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  est  $\text{MoSi}_2$ . Le germanium présente une faible solubilité dans cette phase.  $\text{MoSi}_2$  a donc constituée les nanoinclusions.

La dernière partie a été consacrée à l'étude des effets des nanoinclusions sur les propriétés thermoélectriques de la matrice. Deux voies ont été étudiées pour l'incorporation de nanoinclusions dans la matrice :

- La siliciuration in-situ,
- L'ajout de la phase  $\text{MoSi}_2$  synthétisée par SHS.

La première étude effectuée est la siliciuration in-situ. Le taux d'inclusions a tout d'abord été fixé à 1,3 % volumique de molybdène et la température de densification optimale a été déterminée. La phase  $\text{MoSi}_2$  est obtenue systématiquement lors de la densification des composites mais les meilleures performances des composites n et p sont obtenues lorsqu'ils sont densifiés à 1280 °C. En effet, la température de frittage apparaît comme un facteur clé. Une température inférieure à 1280°C entraîne des grains, nodules et précipités plus petits. La perte de porteurs entraînée par la ségrégation des dopants aux joints de grains devient importante et diminue alors le facteur de mérite. Au-dessus de 1280°C, la croissance des grains conduit à une agglomération des nodules et des précipités : l'effet nanométrique des inclusions est alors réduit et le facteur de mérite n'est pas maximisé. Pour la température optimale, les facteurs de mérite réduits sont proches de 1 et de 0,8 à 700 °C pour les composites de types n et p respectivement. Par rapport aux matrices initiales, les performances sont ainsi augmentées de 43 % et de 60 % à 700 °C respectivement.

Dans le cas du type n, deux effets sont observés :

- Augmentation du facteur de puissance grâce à une diffusion du phosphore dans les nanoparticules,
- Diminution de la conductivité thermique par effet nanométrique.

Pour le type p, seul l'effet nanométrique est observé.

Par la suite, la température de densification a été fixée à 1280 °C pour des taux d'inclusions allant de 0,4 à 2 % volumique. Concernant le type n, la fusion est atteinte pour les composites dont les concentrations en molybdène sont comprises entre 0,4 et 1 % volumique. C'est pourquoi, seuls les composites de type n dont les taux sont supérieurs à 1 % volumique ont été étudiés. Pour le type p, tous les composites avec les différentes concentrations ont pu être densifiés. Les performances des différents composites sont supérieures à la matrice seule, mais inférieures au composite contenant 1,3 % volumique de molybdène.

Cependant, pour les différentes proportions en nanoinclusions, une étude de la température de densification devrait être systématiquement effectuée afin d'optimiser la microstructure et

donc les propriétés thermoélectriques. De plus larges améliorations peuvent encore être envisagées.

La deuxième voie a ensuite été étudiée. La quantité en  $\text{MoSi}_2$  correspondante à 1,3 % volumique de molybdène a alors été ajoutée à la matrice. Concernant le type n, les performances de ce composite sont inférieures à celle du composite obtenu par siliciuration in-situ. Le facteur de puissance n'est pas augmenté dans ce composite, et la réduction de la conductivité thermique est plus faible. Il semblerait donc que par cette méthode le phosphore ne diffuse pas dans  $\text{MoSi}_2$  et que la taille des précipités soit plus importante. Dans une perspective de travail, des analyses de microscopie en transmission devraient être effectuées. Cependant, ses performances restent supérieures à celle de la matrice seule. Les performances des composites de type p sont quant à elles similaires, quelle que soit la voie d'élaboration. Afin de les améliorer, une étude de la température de densification pourrait être ici aussi effectuée.

Ainsi, les performances des composites obtenus sont supérieures à celles de la composition utilisée dans les RTGs, ainsi qu'à celles de la composition  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  à grains nanométriques. Les matériaux obtenus, en plus d'être moins onéreux que les meilleures compositions thermoélectriques à base de Si-Ge, ont des performances similaires. Les facteurs de mérite sont proches de 1 et 0,8 à 700 °C pour les types n et p respectivement.



# Références bibliographiques

---

- A -

- [ABE 06] R.D. ABELSON, "Space missions and applications", in Thermoelectrics Handbook: macro to nano, CRC/Taylor & Francis, D. M. Rowe, p. 56.1-56.29, (2006).

- B -

- [BAI 99] K. BAI, J. SHEN, "Thermodynamic optimization of Mo-Si system", Calphad XXVIII, (1997).
- [BAR 89] I. BARIN, F. SAUERT, E. SCHUTZE-RHONOF, W.S. SHENG, "Thermochemical data of pure substances", p. 931-933, (1989).
- [BAR 92] V.V. BARZYKIN, "Initiation of SHS processes", Pure and Applied Chemistry, 64(7), p. 909-918, (1992).
- [BAS 06] B. BASU, T. VENKATESWARAN, D.Y. KIM, "Microstructure and properties of spark plasma-sintered ZrO<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> nanoceramic composites", Journal of the American Ceramic Society, 89(8), p. 2405-2412, (2006).
- [BAT 12] S. BATHULA, M. JAYASIMHADRI, N. SINGH, A.K. SRIVASTAVA, J. PULIKKOTIL, A. DHAR, R.C. BUDHANI, "Enhanced thermoelectric figure-of-merit in spark plasma sintered nanostructured n-type SiGe alloys", Applied Physics Letters, 101(21), p. 213902 (1-5), (2012).
- [BEL 06] A. BELLOSI, F.D. MONTEVERDE, D. SCITI, "Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering", International Journal of Applied Ceramic Technology, 3(1), p. 32-40, (2006).
- [BEN 06] G.L. BENNETT, "Space nuclear power: opening the final frontier", 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit, San Diego, (2006).
- [BEN 70] J.S. BENJAMIN, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying", Metallurgical Transactions, 1, p. 2943-2951, (1970).

- [BER 08] G. BERNARD-GRANGER, C. GUIZARD, "Influence of co-doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material", *Journal of the American Ceramic Society*, 91(5), p. 1703-1706, (2008).
- [BER 92] C. BERGMAN, R. CHASTEL, R. CASTANET, "Thermodynamic investigation on the Si-Ge binary system by calorimetry and Knudsen cell mass spectrometry", *Journal of Phase Equilibria*, 13(2), p. 113-118, (1992).
- [BER 93] D. BERNACHE-ASSOLLANT, "Chimie-Physique du frittage", Collections Forceram, édition Hermès, Paris, (1993).
- [BIE 66] W.B. BIENERT, E.A. SKRABEK, "A new manganese-silicon p-type thermoelectric material", In proceeding IEEE/AIAA Thermoelectrics Specialists Conference, 10-1, (1966).
- [BIS 12] K. BISWAS, J. HE, I.D. BLUM, C.I. WU, T.P. HOGAN, D.N. SEIDMAN, V.P. DRAVID, M.G. KANATZIDIS, "High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures", *Nature Chemistry*, 489, p. 414-418, (2012).
- [BLO 06] A.G. BLOXAM, "Improved manufacture of electric incandescent lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof", Brevet GB 27002, (1906).
- [BLO 06'] A.G. BLOXAM, "Improved manufacture of filaments of tungsten or molybdenum for electric incandescent lamps", Brevet GB 9020, (1906).
- [BOR 90] A. BORSHCHEVSKY, J.P. FLEURIAL, J.W. VANDERSANDE, C. WOOD, in proceeding of 7th Symposium Space Nuclear Power Systems, Albuquerque, 229, (1990).
- [BOU 08] A.I. BOUKAI, Y. BUNIMOVICH, J. TAHIR-KHELI, J.-K. YU, W.A. GODDARD III AND J.R. HEATH, "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials", *Nature*, p. 168-171, (2008).
- [BRE 80] L. BREWER, R.H. LAMOREAUX, "Phase Diagrams of Molybdenum Binary Systems", *Energy Review*, 7, (1980).
- [BRO 65] A. BROWN, "Structure data for some Arsenic- and Germanium-rich compounds of Molybdenum", *Nature*, 206, p. 502-503, (1965).

## - C -

- [CHA 73] T.G. CHART, "Thermochemical Data for Transition Metal-Silicon Systems", High Temperatures-High Pressures, 5, p. 241-252, (1973).
- [CHA 74] T.G. CHART, "Thermodynamic Properties of the System Molybdenum-Silicon", Metal Science, 8, p. 344-348, (1974).
- [CHE 13] Y.-X. CHEN, B.-L. DU, Y. SAIGA, K. KAJISA, T. TAKABATAKE, "Crystal growth and thermoelectric properties of type-VIII clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15.9}\text{Sn}_{30.1-x}\text{Ge}_x$  with p-type charge carriers", Journal of Physics D: Applied Physics, 46, p. 1-6, (2013).
- [CHE 64] G.B. CHERNIACK, A.G. ELLIOT, "High-Temperature Behavior of  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ", Journal of the American Ceramic Society, 47(3), p. 136-141, (1964).
- [CHR 83] A.N. CHRISTENSEN, "Preparation and Characterization of  $\text{Mo}_3\text{Si}$  and  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ", Acta Chemica Scandinavica A, 37, p. 519-522, (1983).
- [CHR 93] A.N. CHRISTENSEN, "Crystal growth and characterization of the transition metal silicides  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{WSi}_2$ ", Journal of Crystal Growth, 129(1-2), p. 266-268, (1993).
- [COO 89] B.A. COOK, B.J. BEAUDRY, J.L. HARRINGA, W.J. BARNETT, "The Preparation of SiGe Thermoelectric Materials by Mechanical Alloying", Energy Conversion Engineering Conference, 2, p. 693-700, (1989).
- [COO 91] B.A. COOK, B.J. BEAUDRY, J.L. HARRINGA, W.J. BARNETT, "Thermoelectric properties of mechanically alloyed p type  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  alloys", AIP Conference Proceeding, 217, p. 431-439, (1991).
- [COO 93] B.A. COOK, J.L. HARRINGA, B. J. BEAUDRY, "A solid state approach to the production of kilogram quantities of  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  thermoelectric alloys", in proceeding of 10<sup>th</sup> symposium space nuclear power and propulsion, p. 777-783, (1993).
- [COS 94] A. COSTA E SILVA, "Synthesis of molybdenum disilicide composites using in-situ reactions", thèse de doctorat, Université de Floride, (1994).

---

- D -

- [DAV 87] R.M. DAVIS, C.C. KOCH, "Mechanical alloying of brittle components: Silicon and Germanium", *Scripta Metallurgica*, 21(3), p. 305-310, (1987).
- [DEN 11] A. DENOIX, "Étude et synthèse par chimie douce de nanoparticules de  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> pour la réalisation de composants thermoélectriques par des solutions d'impression", thèse de doctorat, Université de Montpellier, (2011).
- [DIN 91] A.T. DINSDALE, "SGTE Data for pure Elements", *CALPHAD*, 15(4), p. 317-342, (1991).
- [DIS 64] J.P. DISMUKES, L. EKSTROM, E.F. STEIGMEIER, I. KUDMAN, D.S. BEERS, "Thermal and electrical properties of heavily doped Ge-Si alloys up to 1300°K", *Journal of Applied Physics*, 35(10), p. 2899, (1964).
- [DIS 99] F. J. DISALVO, "Thermoelectric Cooling and Power Generation", *Science*, 285(5428), p. 703 -706, (1999).
- [DMI 10] A.V. DMITRIEV AND I.P. ZVYAGIN, "Current trends in the physics of thermoelectric materials", *Physics-Uspekhi Journal*, 53(8), p. 789-803, (2010).
- [DRE 07] M. S. DRESSELHAUS, G. CHEN, M. Y. TANG, R. G. YANG, H. LEE, D. Z. WANG, Z. F. REN, J.-P. FLEURIAL, P. GOGNA, "New Directions for low dimensional thermoelectric materials", *Advanced Materials*, 19(8), p. 1043-1053, (2007).
- [DRE 09] M.S. DRESSELHAUS, G. CHEN, Z.F. REN, K. MCENANEY, G. DRESSELHAUS, J.-P FLEURIAL, "The promise of nanocomposite thermoelectric materials", *Materials and devices for thermal-to-electric energy conversion*, 1166, p. 29-41, (2009).
- [DUV 22] A.L. DUVAL D'ADRIAN, "Article of fused metallic oxide and process of producing the same", *Brevet US1430724A*, (1922).

---

- E -

- [EAG 01] <http://www.eaglabs.fr/mc/instrumental-gas-analysis.html>
- [EAG 02] <http://www.eaglabs.fr/mc/inductively-coupled-plasma-spectroscopy.html>
- [EST 06] C. ESTOURNES, "Mise en forme des matériaux par frittage flash", Les techniques de l'ingénieur, IN-56, (2006).

- F -

- [FAI 04] J.W. FAIRBANKS, "Overview of high efficiency thermoelectrics and potential applications", presented at the High Efficiency Thermoelectrics Workshop, San Diego, p. 17–20, (2004).
- [FAI 08] J.W. FAIRBANKS, "Vehicular thermoelectric applications", presented at the 6th European Conference on Thermoelectrics, Paris, (2008).
- [FAI 12] J.W. FAIRBANKS, "Automotive Thermoelectric Generators and HVAC", presented at the 18<sup>th</sup> Directions in Engine-Efficiency and Emissions Research, Dearborn, (2012).
- [FED 97] M. I. FEDOROV, V.K. ZAITSEV, F.Y. SOLOMKIN, M.V. VEDERNIKOV, "Thermoelectric elements based on compounds of silicon and transition metals", Technical Physics Letters, 23(8), p. 602-603, (1997).
- [FEN 11] P.Z. FENG, W.S. LIU, S.H. ISLAM, J. WU, S. ZHANG, J.N. NIU, Y.H. QIANG, "Effect of composition of starting materials of Mo-Si on self-propagating high temperature SHS reaction", Powder metallurgy, 54(1), p. 79-83, (2011).
- [FLE 88'] J.P. FLEURIAL, L. GAILLIARD, R. TRIBOULET, H. SCHERRER, S. SCHERRER, "Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride - Part II: Mixed-scattering model", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 49(10), p. 1249-1257, (1988).

- [FLE 88] J.P. FLEURIAL, L. GAILLIARD, R. TRIBOULET, H. SCHERRER, S. SCHERRER, "Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride - Part I: Experimental characterization", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(10), p. 1237-1247, (1988).
- [FLE 98] J.P. FLEURIAL, "Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials", presented at the 9<sup>th</sup> CIMTECH-World ceramics congress and forum on new materials, Florence, 24, p. 733-744, (1998).
- G -
- [GAO 99] L. GAO, Z. J. SHEN, H. MIYAMOTO, M. NYGREN, "Superfast densification of oxide/oxide ceramic composites", *Journal of the American Ceramic Society*, 82, p. 1061-1063, (1999).
- [GAR 06] C. GIROUD-GARAMPON, "Réalisation et étude des propriétés thermoélectriques de couches minces et nanofils de types  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ", Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2006).
- [GOD 09] C. GODART, "Matériaux à effets thermoélectriques", *Techniques de l'ingénieur*, Référence N1500, (2009).
- [GOK 91] A.B. GOKHALE, G. J. ABBASCHIAN, "The Mo-Si (molybdenum-silicon) system", *Journal of Phase Equilibria*, 12(4), p. 493-498, (1991).
- [GOL 09] H.J. GOLDSMID, "Introduction to Thermoelectricity", *Springer Series in Materials Science*, (2009).
- [GOL 86] H.J. GOLDSMID, "Electronic Refrigeration (European conference on thermophysical properties)", published by V. Penguin, (1986).
- [GRA 01] C. GRAS, D. VREL, E. GAFFET, F. BERNARD, "Mechanical activation effect on the self-sustaining combustion reaction in the Mo-Si system", *Journal of Alloys and Compounds*, 314 (1-2), p. 240-250, (2001).
- [GRA 09] S. GRASSO, Y. SAKKA, G. MAIZZA, "Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008", *Science and Technology of Advanced Materials*, 10, p. 1-24, (2009).

## - H -

- [HAC 07] H. HACHIUMA, K. FUKUDA, "Activities and future vision of Komatsu thermo modules", in proceeding of 5<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, Ukraine, (2007).
- [HAL 79] E. HALL, "On a new action of the magnet on electric currents", American Journal of Mathematics, 2(3), p. 287-292, (1879).
- [HAM 51] J.L. HAM, "An introduction to arc-cast molybdenum and its alloys", Trans ASME, 73, p. 723-731, (1951).
- [HAR 02] T.C. HARMAN, P.J. TAYLOR, M.P. WALSH, B.E. LAFORGE, "Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices", Science, 297(5590), p. 2229 -2232, (2002).
- [HAR 05] T.C. HARMAN, M.P. WALSH, B.E. LAFORGE, G.W. TURNER, "Nanostructured thermoelectric materials", Journal of Electronic Materials, 34(5), p. L19-L22, (2005).
- [HAR 92] J.L. HARRINGA, B.A. COOK, B.J. BEAUDRY, "Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub>", Journal of Materials Science, 27, p. 801-804, (1992).
- [HAR 99] J.L. HARRINGA, B.A. COOK, "Application of hot isostatic pressing for consolidation of n-type silicon-germanium alloys prepared by mechanical alloying", Materials Science and Engineering, 60(2), p. 137-142, (1999).
- [HAR 99'] T.C. HARMAN, D.L. SPEARS, M.P. WALSH, "PbTe/Te superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit", Journal of Electronic Materials, 28(1), p. L1-L5, (1999).
- [HAS 55] F.X. HASSION, A.J. GOSS, F.A. TRUMBORE, "On the germanium silicon phase diagram", Journal of Physical Chemistry, 59, p. 1118-1119, (1955).
- [HAU 11] D. HAUSER, "Élaboration de super-réseaux de boîtes quantiques à base de SiGe et développement de dispositifs pour l'étude de leurs propriétés thermoélectriques". Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2011).

- [HER 05] J.P. HEREMANS, "Low-dimensional thermoelectricity", *Acta Physica Polonica A*, 108(4), p. 609-634, (2005).
- [HER 08] J.P. HEREMANS, V. JOVOVIC, E.S. TOBERE, A. SARAMAT, K. KUROSAKI, A. CHAROENPHAKDEE, S. YAMANAKA, G.J. SNYDER, "Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states", *Science*, 321(5888), p. 554 -557, (2008).
- [HIC 93] L.D. HICKS, M.S. DRESSELHAUS, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit", *Physical Review B*, 47(19), p. 12727-12731, (1993).
- [HIC 93'] L.D. HICKS, M.S. DRESSELHAUS, "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor", *Physical Review B*, 47(24), p. 16631-16634, (1993).
- [HIC 96] L.D. HICKS, T.C. HARMAN, "Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit", in proceeding of 15th International Conference on Thermoelectrics, Pasadena, p. 450-453, (1996).
- [HIC 96'] L.D. HICKS, T.C. HARMAN, X. SUN, M.S. DRESSELHAUS, "Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit", *Physical Review B*, 53(16), p. R10493-R10496, (1996).
- [HOC 08] A.I. HOCHBAUM, R. CHEN, R.D. DELGADO, W. LIANG, E.C. GARNETT, M. NAJARIAN, A. MAJUMDAR, P. YANG, "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires", *Nature*, 451(7175), p. 163-167, (2008).
- [HOY 32] S.L. HOYT, "Hard metal composition and method of making the same", Brevet US1843768, (1932).
- [HSU 04] K.F. HSU, S. LOO, F. GUO, W. CHEN, J.S. DYCK, C. UHER, T. HOGAN, E.K. POLYCHRONIADIS, M.G. KANATZIDIS, "Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : bulk thermoelectric materials with high figure of merit", *Science*, 303(5659), p. 818–821, (2004).
- [HUL 73] R. HULTGREN, P.D. DESAI, D.T. HAWKINS, M. GLEISER, K.K. KELLEY, "Selected values of the thermodynamic properties of the binary alloys metals", ASM International Park, OH, p. 1158-1163, (1973).

---

- I -

- [INO 62] K. INOUE, "Method of producing semiconductors and semiconductors elements utilizing electric spark discharge", Brevet US3061712, (1962).
- [INO 66] K. INOUE, "Apparatus for electrically sintering discrete bodies", Brevet US3250892, (1966).
- [INO 66'] K. INOUE, "Electric-discharge Sintering", Brevet US3241956, (1966).
- [IOF 57] A.F. IOFFE, "Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling", Infosearch, London, (1957).

- J -

- [JO 96] S.W. JO, G.W. LEE, J.T. MOON, Y.S. KIM, "On the formation of  $\text{MoSi}_2$  by SHS", *Acta Material*, 44(11), p. 4317-4326, (1996).
- [JOS 08] G. JOSHI, H. LEE, X.W. WANG, G.H. ZHU, D.Z. WANG, R.W. GOULD, D.C. CUFF, M.Y. TANG, M.S. DRESSELHAUS, G. CHEN, Z.F. REN, "Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys", *Nano Letters*, 8(12), p. 4670-4674, (2008).
- [JOS 10] G. JOSHI, "Study of thermoelectric properties of nanostructured p-type Si-Ge, Bi-Te, Bi-Sb, and Half-Heusler bulk materials", thèse de doctorat, Boston College, (2010).
- [JUN 10] J.-Y. JUNG, I.-H. KIM, "Synthesis of thermoelectric  $\text{Mg}_2\text{Si}$  by mechanical alloying", *Journal of the Korean Physical Society*, 57(4), p. 1005-1009, (2010).
- [JUN 91] W.G. JUNG, O.J. KLEPPA, "Standard molar enthalpies of formation of  $\text{Me}_5\text{Ge}_3$  (Me = Zr, Nb, Mo),  $\text{MeGe}$  (Me = Ru, Rh, Pd) and  $\text{Pd}_2\text{Ge}$  by high-temperature calorimetry", *Journal of the Less-Common Metals*, 169(1), p. 93-103, (1991).

## - K -

- [KAJ 06] T. KAJIKAWA, "Thermoelectric power generation system recovering industrial waste heat", in *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis, D. M. Rowe, p. 50.1-50.28, (2006).
- [KAU 97] L. KAUFMAN, "Database of ThermoCalc software", (1997).
- [KIE 52] R. KIEFFER, E. CERWENKA, "Beitrag zum system Molybdän-Silizium", *Zeitschrift für Metallkunde*, 43(4), p. 101-105, (1952).
- [KIM 06] W. KIM, J. ZIDE, A. GOSSARD, D. KLENOV, S. STEMMER, A. SHAKOURI, A. MAJUMDAR, "Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors", *Physical Review letters*, 96(4), 045901(1-4), (2006).
- [KIM 13] G-H. KIM, L. SHAO, K. ZHANG, K. P. PIPE, "Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency", *Nature materials*, NMAT 3625, p. 1-3, (2013).
- [KIS 99] M. KISHI, H. NEMOTO; T. HAMAO, M. YAMAMOTO, S. SUDOU, M. MANDAI, S. YAMAMOTO, "Micro thermoelectric modules and their application to wrist watches as an energy source", in 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, p. 301-307, (1999).
- [KOR 64] V.A. KORSHUNOV, P.V. GEL'D, "Thermoelectric properties of the higher manganese silicide", in *Thermoelectric Properties of Semiconductors*, Edited by V. A. Kutasov, New York, 54, (1964).
- [KOZ 04] A.Y. KOZLOV, V.V. PAVLYUK, "Investigation of the interaction of the components in the Y-Si-Sb system at 670 K", *Journal of Alloys and Compounds*, 370(1-2), p. 192-197, (2004).

---

- L -

- [LAB 63] R.J. LABOTZ, D.R. MASON, D.F. O'KANE, "The thermoelectric properties of mixed crystals  $Mg_2Ge_xSi_{(1-x)}$ ", Journal of the Electrochemical Society, 110(2), p. 127-134, (1963).
- [LI 02] X. LI, A. CHIBA, M. SATO, S. TAKASHASH, "Strength and superconductivity of  $Nb_3Al$  prepared by spark plasma sintering", Journal of Alloys and Compounds, 336, p. 232-236, (2002).
- [LIU 00] Y. LIU, G. SHAO, P. TSAKIROPOULOS, "Thermodynamic reassessment of the Mo-Si and Al-Mo-Si systems", Intermetallics, 8(8), p. 953-962, (2000).

- M -

- [MAH 96] G. D. MAHAN, J. O. SOFO, "The best thermoelectric", in proceeding of the National Academy of Sciences, 93(15), p. 7436 -7439, (1996).
- [MAR 00] A. MARECHAL, "Relations entre caractéristiques de la pollution particulaire et paramètres optiques dans les eaux résiduaires urbaines", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2000).
- [MEC 12] <http://www.mechanicalengineeringblog.com/tag/dual-fuel-system/>
- [MER 90] A.G. MERZHANOV, "Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search and findings", in proceeding of First International Symposium on Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials, San Francisco, (1988).
- [MER 92] A.G. MERZHANOV, A.S. ROGACHEV, "Structural macrokinetics of SHS processes", Pure and Applied Chemistry, 64 (7), p. 941-953, (1992).
- [MER 95] A.G. MERZHANOV, "History and recent developments in SHS", Ceramics International, 56, p. 371-379, (1995).
- [MIN 09] N. MINGO, D. HAUSER, N.P. KOBAYASHI, M. PLISSONNIER, A. SHAKOURI, "«Nanoparticle-in-Alloy» Approach to efficient thermoelectrics: Silicides in SiGe", Nano Letters, 9(2), p. 711-715, (2009).

- [MIN 09'] A.J. MINNICH, H. LEE, X.W. WANG, G. JOSHI, M.S. DRESSELHAUS, Z.F. REN, G. CHEN, D. VASHAEE, "Modeling study of thermoelectric SiGe nanocomposites", *Physical Review B*, 80(15), p. 155327(1-14), (2009).
- [MIY 84] Y. MIYAMOTO, M. KOISUMI, "High pressure self-combustion sintering for ceramics", *Communication of the American Ceramic Society*, 11, p. 224-225, (1984).
- [MIY 96] M. MIYAJIMA, K. TAKAGI, H. OKAMURA, G.G. LEE, Y. NODA, R. WATANABE, "Thermoelectric properties of Bi-Sb composites prepared by mechanical alloying method", in proceeding of 15<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Piscataway, p. 18-21, (1996).
- [MOO 11] S. MOON, P. MURALIGHARAN, D.K. KIM, "Carbon coating by high-energy milling and electrochemical properties of LiMnPO<sub>4</sub> obtained in polyol process", *Ceramics International*, 38, p. 471–475, (2011).
- [MUN 90] Z.A. MUNIR, "The mechanism of synthesis of high temperature materials by combustion processes", *High Temperature Science*, 27, p. 279-293, (1990).

## - N -

- [NIK 62] E.N. NIKITIN, V.G. BAZANOV, V.I. TARASOV, "Thermoelectric properties of solid solutions Mg<sub>2</sub>Si-Mg<sub>2</sub>Sn", *Soviet Physics - Solid State*, 3(12), p. 2648-2651, (1962).
- [NOD 92] Y. NODA, H. KON, Y. FURUKAWA, I. A. NISHIDA, K. MASUMOTO, "Temperature dependence of thermoelectric properties of Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub>", *Materials Transaction-JIM*, 33(9), p. 851-855, (1992).
- [NOL 01'] G. NOLAS AND G. SLACK, "Thermoelectric Clathrates", *American Scientist*, 89(2), p. 136, (2001).
- [NOL 01] G.S. NOLAS, J. SHARP, H.J. GOLDSMID, "Thermoelectrics: basic principles and new materials developments", Springer, (2001).
- [NOL 96] G.S. NOLAS, G.A. SLACK, D.T. MORELLI, T.M. TRITT, A.C. EHRLICH, "The effect of rare-earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites", *Journal of Applied Physics*, 79(8), p. 4002-4008, (1996).

- [NOL 99] G.S. NOLAS, D.T. MORELLI, AND T.M. TRITT, "Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications", *Annual Review of Materials Science*, 29(1), p. 89-116, (1999).

- O -

- [OLE 84] R.W. OLESINSKI, G.J. ABBASCHIAN, "The Ge-Si (Germanium-Silicon) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5, p. 180-183, (1984).
- [OLE 87] R.W. OLESINSKI, G.J. ABBASCHIAN, "The Ge-Mo (Germanium-Molybdenum) system "Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8(1), p. 53-56, (1987).
- [ORR 09] R. ORRU, R. LICHERI, A.M. LOCCI, A. CINCOTTI, G. CAO, "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering", *Materials Science and Engineering R*, 63(4-6), p. 127-287, (2009).

- P -

- [PAR 61] W.J. PARKER, R.J. JENKINS, C.P. BUTLER, G.L. ABBOTT, "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity", *Journal of Applied Physics*, 32(9), p. 1679-1684, (1961).
- [PEA 55] R.J. PEAVLER, A.W. SEARCY, *Journal of the American Chemical Society*, 78(10), p. 2076-2078, (1955).
- [PEL 34] J.C. PELTIER, "Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques", *Annales de Chimie*, 56, p. 371-386, (1834).
- [PIX 95] K. PIXIUS, W. WUNDERLICH, J. SCHIL, W.A. KAYSSER, H.J. MEYER, "A microscopic model for the mechanical alloying of silicon and germanium", *Scripta Metallurgica and Materialia*, 33(3), p. 407-413, (1995).
- [POU 06] P.F.P. POUDEU, J. D'ANGELO, A.D. DOWNEY, J.I. SHORT, T.P. HOGAN, M.G. KANATZIDIS, "High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type  $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{2+m}$ ", *Angewandte Chemie International Edition* (45), p. 3835-3839, (2006).

[PRE 90] B. PREDEL, "Ge-O (Germanium-Oxygen)", Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, (5), p. 172-173, (1990).

[PRI 08] S. PRIYA, D.J. INMAN, "Energy Harvesting Technologies", Springer Science, (2008).

- R -

[RAD 03] M. RADWAN, T. KASHIWAGI, Y. MIYAMOTO, "New synthesis route for Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O ceramics based on desert sand", Journal of the European Ceramic Society, 23, p. 2337-2341, (2003).

[RAM 11] L. RAMOND, "Etude comparative du frittage SPS et du pressage à chaud pour la densification de matériaux pulvérulents", thèse de doctorat, Université Lille 1, (2011).

[RED 48] O. REDLICH, A.T. KISTER, "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions", Industrial and Engineering Chemistry, 40(2), p. 345-348, (1948).

[REI 95] H. REISS, J.M. KOPER, "The kelvin relation: stability, fluctuation, and factors involved in measurement", The Journal of Physical Chemistry, 99(19), p. 7837-7844, (1995).

[RIE 12] R. RIEDEL, I.-W. CHEN, "Ceramics Science and Technology", Synthesis and Processing, First Edition, (3), p. 1-37, (2012).

[RIG 73] F. RIGHINI, A. CEZAILLIYAN, "Pulse method of the thermal diffusivity measurement", High Temperature-High Pressure, A review, 5, p. 481-501, (1973).

[ROW 06] D.M. ROWE, Thermoelectrics Handbook: macro to nano, CRC/Taylor & Francis, D. M. Rowe, (2006).

[ROW 95] D.M. ROWE, CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D. M. Rowe, CRC Press, Introduction, (1995).

## - S -

- [SAL 96] B.C. SALES, D. MANDRUS, R.K. WILLIAMS, "Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials", *Science*, 272(5266), p. 1325-1328, (1996).
- [SAR 06] A. SARAMAT, G. SVENSSON, A.E.C. PALMQVIST, C. STIEWE, E. MUELLER, D. PLATZEK, S.G.K. WILLIAMS, D.M. ROWE, J.D. BRYAN, G.D. STUCKY, "Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ ", *Journal of Applied Physics*, 99(2), p. 023708-023708-5, (2006).
- [SAV 07] G. SAVELLI, "Étude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces", Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2007).
- [SAV 81] N. SAVVIDEST, D.M. ROWE, "Precipitation of phosphorus from solid solutions in Si-Ge alloys and its effect on thermoelectric transport properties", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 14, p. 723-732, (1981).
- [SCH 95] J. SCHILZ, K. PIXIUS, W. WUNDERLICH, W.A. KAYSSER, "Existence of enhanced solid state diffusion during mechanical alloying of Si and Ge", *Applied Physics Letters*, 66, p. 1903-1905, (1995).
- [SCH 99] J. SCHILZ, M. RIFFEL, K. PIXIUS, H.-J. MEYER, "Synthesis of thermoelectric materials by mechanical alloying in planetary mill", *Powder Technology*, 105, p. 149-154, (1999).
- [SCO 95] N. SCOVILLE, C. BAJGAR, J. ROLFE, J.P. FLEURIAL, J. VANDERSANDE, "Thermal conductivity reduction in SiGe alloys by the addition of nanophase particles", *Nanostructured Materials*, 5(2), p. 207-223, (1995).
- [SEA 52] A.W. SEARCY, R.J. PEAVLER, H.J. YEARIAN, "Preparation of  $Mo_3Ge$  and determination of its structure", *Journal of the American Chemical Society*, 74, p. 566-567, (1952).
- [SEE 22] T.J. SEEBECK, "Magnetische Polarization der Metalle und Erzeugung durch Temperatur-Differenz", *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 265, (1822).

- [SHA 11] A. SHAKOURI, "Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials", *Annual Review of Materials Research*, 41(1), p. 399-431, (2011).
- [SIM 01] J.-M. SIMARD, D. VASILEVSKIY, F. BÉLANGER, J. L'ÉCUYER, S. TURENNE, "Production of thermoelectric materials by mechanical alloying - extrusion process", in proceeding of 20<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Beijing, p. 132-135, (2001).
- [SLA 95] G.A. SLACK, "New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling", *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D. M. Rowe, CRC Press, Chapter 34, p. 407-440, (1995).
- [SNY 08] G.J. SNYDER, E.S. TOBERER, "Complex thermoelectric materials", *Nature Materials*, 7(2), p. 105-114, (2008).
- [STE 63] P. STECHER, F. BENESOVSKY, H. NOWOTNY, "Investigation on the Mo-W-Ge system", *Monatshefte für Chemie*, 94, p. 1154-1162, (1963).
- [STO 39] H. STÖHR, W. KLEMM, "Über Zweistoffsysteme mit Germanium. I", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 241, p. 305-323, (1939).
- [STO 54] H. STÖHR, W. KLEMM, "Über Zweistoffsysteme mit Germanium. I Germanium/Aluminium, Germanium/Zinn und Germanium/Silicon", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 241, p. 305, (1954).
- [SUN 81] B. SUNDMAN, B. JANSSON, J. ANDERSON, "A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42(4), p. 297-301, (1981).
- [SUN 85] B. SUNDMAN, B. JANSSON, J. ANDERSON, "The Thermo-Calc Databank System in Calphad", *Calphad*, 9, p. 153-190, (1985).
- [SUR 01] C. SURYANARAYANA, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, 46, p. 1-184, (2001).
- [SVE 71] V.N. SVECHNIKOV, YU. A. KOCHERZHINSKII, L.M. YUPKO, "Phase diagram of the Molybdenum-Silicon System", *Diagrammy Sosoyaniya Metallicheskih Sistem*, p. 116-119, (1971).

- [SZC 11] J.R. SZCZECH, J.M. HIGGINS, S. JIN, "Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials", *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), p. 4037-4055, (2011).

- T -

- [TAY 32] G.F. TAYLOR, "Improvements in and relating to methods of and apparatus for producing hard metal compositions", Brevet GB385629A, BTHC, (1932).
- [TAY 33] G.F. TAYLOR, "Apparatus for making hard metal compositions", Brevet US1896854A, G.E., (1933).
- [TAY 33'] G.F. TAYLOR, "Welding process", Brevet US1896853A, GE, (1933).
- [TAY 84] R. TAYLOR, K.D. MAGLIC, "Compendium of thermophysical property measurement methods", Plenum Press, NY, p. 305-336, (1984).
- [THO 51] W. THOMSON, "On a mechanical theory of thermo-electric currents", in proceeding of the Royal Society of Edinburgh, p. 91-98, (1851).
- [THO 82] W. THOMSON, "On the dynamical theory of heat", *Mathematical and Physical Papers*, 1, p. 232-266, (1882).
- [TIA 07] W. TIAN, K. VANMEENSEL, P. WANG, G. ZHANG, Y. LI, J. VLEUGELS, O. VAN DER BIEST, "Synthesis and characterization of Cr<sub>2</sub>AlC ceramics prepared by spark plasma sintering", *Materials Letters*, 61, p. 4442-4445, (2007).
- [TSA 92] H.T. TSAI, A. MUAN, "Activity-composition relations in refractory oxide solid solutions at high temperatures: the system Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Journal of the American Ceramic Society*, 75(6), p. 1412-1415, (1992).

---

- V -

- [VAH 89] C. VAHLAS, P.Y. CHEVALIER, E. BLANQUET, "A thermodynamic evaluation of four Si-M (M=Mo, Ta, Ti and W) binary systems", *Calphad*, 13(3), p. 273-292, (1989).
- [VED 88] M.V. VEDERNIKOV, A.E. ENGALYSHEV, V.K. ZAITSEV, S.V. ORDIN, M.I. FEDOROV, "Thermoelectric properties of materials based on the higher manganese silicide and cobalt monosilicide", in proceeding of 7<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, Arlington, p. 151, (1988).
- [VEN 00] R. VENKATASUBRAMANIAN, "Lattice thermal conductivity reduction and phonon localization-like behavior in superlattice structures", *Physical Review B*, 61(4), p. 3091-3097, (2000).
- [VIN 07] C.B. VINING, "ZT ~ 3.5: Fifteen years of progress and things to come", presented at the 5th European Conference on Thermoelectrics, Odessa House of Scientists, Odessa, (2007).
- [VIN 10] C.J. VINEIS, A. SHAKOURI, A. MAJUMDAR, M.G. KANATZIDIS, "Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features", *Advanced Materials*, 22(36), p. 3970-3980, (2010).

- W -

- [WAN 08] X. WANG, H. LEE, Y.C. LAN, G.H. ZHU, G. JOSHI, D.Z. WANG, J. YANG, A.J. MUTO, M.Y. TANG, J. KLATSKY, S. SONG, M.S. DRESSELHAUS, G. CHEN, Z.F. REN, "Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon-germanium bulk alloy", *Applied Physics Letters*, 93, 193121(1-3), (2008).
- [WAN 09] X. WANG, "Thermoelectric property studies on nanostructured n-type Si-Ge bulk materials", thèse de doctorat, Boston College, (2009).
- [WU 07] W.-W. WU, G.-J. ZHANG, Y.-M. KAN, P.-L. WANG, K. VANMEENSEL, J. VLEUGELS, O. VAN DER BIEST, "Synthesis and microstructural features of ZrB<sub>2</sub>-SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing", *Scripta Materialia*, 57, p. 317-320, (2007).

- [WUN 95] W. WUNDERLICH, K. PIXIUS, J. SCHILZ, "Microstructure of mechanical alloyed  $\text{Si}_{76}\text{Ge}_{23.95}\text{P}_{0.05}$ , Nanostructured Materials", 6(1), p. 441-444, (1995).

- X -

- [XU 05] X. XU, T. NISHIMURA, N. HIROSAKI, R.J. XIE, Y. YAMAMOTO, "Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by high-energy mechanical milling and spark plasma sintering", Advanced Si-Based Ceramics and Composites, 287, p. 166-170, (2005).

- Y -

- [YAM 06] O. YAMASHITA, H. ODAHARA, "Enhancement of the Seebeck coefficient in touching M/Bi-Te/M (M = Cu and Ni) composites", Journal of Materials Science, 41(22), p. 7437-7445, (2006).

- [YAS 01] A. YASSIN, M. GILBERT, R. CASTANET, "Enthalpies of formation of binary systems of Ti, V, Mo and Hf with Ge", Journal of Alloys and Compounds, 322, p. 19-22, (2001).

- [YI 90] H.C. YI, J.J. MOORE, "Review Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials", Journal of Materials Science, 25, p. 1159-1168, (1990).

- [YON 01] I. YONENAGA, T. AKASHI, T. GOTO, "Thermal and electrical properties of Czochralski grown GeSi single crystals", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62(7), p. 1313-1317, (2001).

- [YU 12] R. YU, L. AIXALA, C. DE VAULX, "Waste heat recovery by thermoelectricity on passenger car and heavy-duty truck diesel engine: the RENOTER project", in proceeding SIA Diesel Engine Congress, Rouen, (2012).

- [YU 12'] B. YU, M. ZEBARJADI, H. WANG, K. LUKAS, H. WANG, D. WANG, C. OPEIL, M. DRESSELHAUS, G. CHEN, Z. REN, "Enhancement of thermoelectric properties by Modulation-Doping in Silicon Germanium alloy nanocomposites", Nano Letters, 12, p. 2077-2082, (2012).

## - Z -

- [ZAI 06] V.K. ZAITSEV, M.I. FEDOROV, E.A. GURIEVA, I.S. EREMIN, P.P. KONSTANTINOV, A. YU SAMUNIN, M.V. VEDERNIKOV, "Highly effective  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  thermoelectrics", *Physical Review B*, 74(4), p. 045207.1-045207.5, (2006).
- [ZAI 06'] V.K. ZAITSEV, M.I. FEDOROV, I.S. EREMIN, E.A. GURIEVA, "Thermoelectrics on the base of solid solutions of  $Mg_2BIV$  compounds (BIV = Si, Ge, Sn)", in *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis, D. M. Rowe, p. 29.1-29.9, (2006).
- [ZAM 13] Z. ZAMANIPOUR, J.S. KRASINSKI, D. VASHAEE, "Comparison of boron precipitation in p-type bulk nanostructured and polycrystalline silicon germanium alloy", *Journal of Applied Physics*, 113, p. 143715, (2013).
- [ZHA 09] W. ZHAO, P. WEI, Q. ZHANG, C. DONG, L. LIU, X. TANG, "Enhanced thermoelectric performance in barium and indium double-filled skutterudite bulk materials via orbital hybridization induced by indium filler", *Journal of the American Chemical Society*, 131(10), p. 3713-3720, (2009).
- [ZHO 12] C. ZHOU, J. SAKAMOTO, D. MORELLI, "High-Temperature thermoelectric properties of p-type Yb-filled skutterudite nanocomposites with  $FeSb_2$  nanoinclusions", *Journal of Electronic Materials*, 41(6), p. 1030-1035, (2012).





## Résumé

L'alliage Si-Ge est utilisé depuis de nombreuses années dans les modules thermoélectriques dans les sondes spatiales de la NASA. Ils convertissent la chaleur résultant de la désintégration radioactive de matériaux riches en un ou plusieurs radio-isotopes en électricité. Cet alliage est performant à haute température (à partir de 700 °C), c'est pourquoi il trouve également un fort intérêt dans l'industrie automobile. De nombreuses recherches dans ce secteur s'orientent vers la thermoélectricité, notamment vers des modules fonctionnant à haute température pour permettre la réduction de consommation de carburant.

La meilleure composition de l'alliage en thermoélectricité est  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ . Le facteur de mérite réduit (ZT) de ces matériaux est généralement proche de 0,75 et de 0,45 à 700 °C pour les types n et p respectivement. Le germanium étant très onéreux, la composition retenue dans cette étude est  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ . Pour améliorer les performances de la composition choisie et se rapprocher de celles de la meilleure composition, la voie retenue est l'incorporation de nanoinclusions à base de siliciures de molybdène dans le matériau, permettant la diminution de la conductivité thermique.

L'alliage Si-Ge est synthétisé par mécanosynthèse, et densifié par SPS. Les dopants utilisés sont le phosphore et le bore pour les types n et p respectivement. Le taux de dopage optimal est de 0,7 %. Ainsi, les ZT obtenus à 700 °C sont égaux à 0,7 et 0,5 pour les types n et p respectivement. La nature des inclusions stables dans la matrice est déterminée par la méthode CalPhad qui permet l'obtention du diagramme ternaire Mo-Si-Ge. La phase  $\text{MoSi}_2$  apparaît alors comme étant la seule phase stable dans la matrice  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ . La fraction volumique optimale de molybdène est de 1,3 % lorsque les matériaux sont densifiés à 1280 °C. Le ZT obtenu est supérieur à 1 à 700 °C pour le type n, et proche de 0,8 pour le type p. L'ajout de nanoinclusions a permis d'augmenter les performances de 43 % et de 60 % à 700 °C.

**Mots clés :** thermoélectricité, alliage Si-Ge, mécanosynthèse, Spark Plasma Sintering (SPS), conductivité thermique, nanoinclusions

## Abstract

Si-Ge alloys has been used for many years in the thermoelectric modules in the NASA space probes in which they convert heat produced by the radioactive decay of a heat source into electricity. This alloy is effective at high temperature (from 700 °C), so it is also a strong interest in the automotive industry. The strong incentive in this area to reduce fuel consumption leads researchers to develop thermoelectric modules that can operate at high temperatures.

The composition at which SiGe alloys are the most thermoelectrically efficient is  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ . Their figure of merit (ZT) is generally close to 0.75 and 0.45 at 700 °C for type n and p respectively. As Germanium is very expensive, this study aims to develop a  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  alloy that can compare to the existing  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  alloys. To get to a higher level of performance, the thermal conductivity of the chosen composition has to be decreased, which is done by incorporating molybdenum silicides in the  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  alloys.

The Si-Ge alloy was synthesized by mechanical alloying, and sintered by SPS. The dopants used are phosphorous and boron for the n and p types respectively. The optimal doping level is 0.7%. ZT obtained for  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  base alloys at 700 °C are equal to 0.7 and 0.5 for n and p types respectively. The nature of stable inclusions in the matrix has been determined by the CALPHAD method to obtain the ternary diagram Mo-Si-Ge. Then, the  $\text{MoSi}_2$  phase appears to be the only stable phase in the matrix  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$ . The optimum volume fraction of molybdenum was 1.3% when the materials are sintered at 1280 °C. Therefore, the ZT obtained is higher than 1 at 700 °C for n-type and close to 0.8 for p-type. Adding nanoinclusions has increased performance by 43% (n-type) and 60% (p-type) at 700 °C.

**Keywords :** thermoelectricity, Si-Ge alloy, mechanical alloying, Spark Plasma Sintering (SPS), thermal conductivity, nanoinclusions