

Titre: Caractérisation de composés thermoélectriques à base de Mg₂Si
Title: extrudés à chaud

Auteur: Paul Verdier
Author:

Date: 2018

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Verdier, P. (2018). Caractérisation de composés thermoélectriques à base de Mg₂Si extrudés à chaud [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/3151/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3151/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Sylvain Turenne, & Rémo A. Masut
Advisors:

Programme: Génie énergétique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DE COMPOSÉS THERMOÉLECTRIQUES À BASE DE Mg₂Si
EXTRUDÉS À CHAUD

PAUL VERDIER

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE ÉNERGÉTIQUE)

MAI 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION DE COMPOSÉS THERMOÉLECTRIQUES À BASE DE Mg₂Si
EXTRUDÉS À CHAUD

présenté par : VERDIER Paul

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta-Ewa, doctorat, présidente

M. TURENNE Sylvain, Ph. D, membre et directeur de recherche

M. MASUT Remo A., Ph. D, membre et codirecteur de recherche

M. ROCHEFORT Alain, doctorat, membre

REMERCIEMENTS

Je voudrais adresser mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de lire ce mémoire et pour tous leurs commentaires qui ont permis l'amélioration de son contenu.

Je voudrais remercier tout particulièrement mon directeur de recherche, le professeur Sylvain Turenne, ainsi que mon co-directeur de recherche, le professeur Remo A. Masut pour leur soutien infaillible au cours de cette maîtrise. Ils m'ont donné la possibilité d'explorer des pistes de recherches dans ce projet passionnant qu'il m'aurait été impossible d'explorer seul. Je les remercie également très profondément pour leur aide dans le travail de synthèse et de rédaction qui a mené à l'écriture de ce mémoire et de l'article.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude envers Dimitri Vasilevskiy, pilier du laboratoire de thermoélectricité, qui a toujours répondu présent pour répondre à mes nombreuses interrogations sur le fonctionnement du laboratoire, et sur le déroulement de mon projet en général. Je tiens également à remercier Adrien Bercegol pour m'avoir transmis de nombreuses connaissances lors de mon arrivée au laboratoire ainsi que pour ses conseils qui m'ont permis de mener cette maîtrise à bien. Ses résultats m'ont permis de comprendre beaucoup de choses concernant mes propres observations, il pourra en trouver l'écho dans ce mémoire.

Je voudrais adresser un immense merci à Marine pour avoir eu le courage de traverser l'océan atlantique pour passer six mois avec moi à Montréal, et pour son soutien et sa patience de tous les instants.

J'aimerai remercier tous mes collègues de bureau Paul, Quentin, Simon, Cécile, Reza pour l'ambiance extrêmement agréable qui a régné au A.454 pendant ces deux ans et pour toutes les activités sportives ou moins sportives que nous avons pu faire ensemble.

Je ne peux pas me permettre d'oublier tous mes amis français qui m'ont accompagné durant ma maîtrise avec en premier plan Antoine (et Antoine), Gwendoline, Vincent, Alexandre, et tous les autres. Ils m'ont accordé leur soutien et leur bonne humeur pendant l'hiver comme l'été.

Je finis par remercier ma famille, ma sœur Agnès et mes parents, qui ont su briser l'éloignement géographique par leurs appels téléphoniques et leur visite au Québec.

RÉSUMÉ

Dans tous les secteurs industriels aussi bien que dans la vie de tous les jours, les pertes d'énergie liées à la dissipation de la chaleur sont énormes et inévitables. Grâce aux modules thermoélectriques, il est possible de convertir directement l'énergie thermique en électricité, ce qui peut mener à des économies d'énergie en réutilisant la chaleur résiduelle perdue. Le laboratoire de thermoélectricité de l'École Polytechnique de Montréal s'intéresse à un matériau thermoélectrique particulier, le siliciure de magnésium (Mg_2Si), qui possède comme avantages que les éléments qui le constituent sont abondants sur la planète, peu chers et non toxiques. Dans une optique de production industrielle à grande échelle, la technique d'extrusion à chaud est en train d'être développée pour le Mg_2Si , après avoir été développée avec succès pour d'autres matériaux thermoélectriques. À ce titre, plusieurs études de caractérisation du processus d'extrusion et des échantillons produits sont réalisées. De la poudre de Mg_2Si additionnée de lubrifiant solide sous la forme de particules de MoS_2 à 2 at.% est utilisée comme matériau de départ pour l'extrusion. Les échantillons produits sont homogènes d'un point de vue microstructural et présentent des propriétés thermoélectriques isotropes. La variation de la température d'extrusion permet de mettre en évidence la dépendance des propriétés thermoélectriques envers ce paramètre d'extrusion. La température d'extrusion de 600 °C est la valeur la plus haute atteignable par l'équipement du laboratoire et est retenue comme température d'extrusion de référence du fait qu'elle permette d'obtenir des échantillons avec les plus hautes valeurs de figure de mérite. La caractérisation des transformations subies par le matériau durant le processus d'extrusion est réalisée en comparant trois échantillons extraits à différents endroits dans la filière. L'échantillon situé le plus près de la sortie de la filière possède les meilleures propriétés thermoélectriques, avec une valeur de figure de mérite record pour ce projet de 0.32 à 700 K. La chute de la conductivité thermique due à une légère augmentation de porosité (2%), elle-même potentiellement liée à la diminution du volume des joints de grains moins denses que la maille cristalline, semble en être la raison principale. Les expériences réalisées permettent de mettre en évidence l'existence du phénomène de recristallisation présent durant l'extrusion, qui permet l'amélioration des propriétés électroniques du matériau au travers de la disparition des défauts de la maille cristalline et de la croissance des grains. Les résultats des études réalisées valident la pertinence du choix de l'extrusion à chaud comme procédé de production de Mg_2Si , tout en offrant une meilleure compréhension des transformations apportées au matériau.

ABSTRACT

Waste heat is an unavoidable consequence of most industrial processes, and also observed on a daily basis. Thermoelectric devices offer the possibility to recover waste heat by direct conversion of heat to electricity, leading to energy savings. Present research in the thermoelectricity laboratory of Polytechnique Montréal is centered on magnesium silicide (Mg_2Si) due to the numerous advantages it offers, such as the earth crust abundance, low cost and non-toxicity of its constituent elements. Following previous success of its application to other thermoelectric materials, the hot extrusion method is being developed for Mg_2Si , with potential industrial scale applications. We have developed several characterization studies of the hot extrusion process as well as the samples produced by this method. The starting powder for the extrusion process is composed of 2 at.% MoS_2 particles incorporated to Mg_2Si powder. The extruded samples present a homogeneous microstructure and isotropic thermoelectric properties. Better thermoelectric properties are to be found with higher extrusion temperatures, leading to the choice of 600°C (highest achievable temperature in the laboratory) to be the reference temperature. By taking three samples from the same lot in different locations inside the extrusion die, it is possible to characterize the material transformations through the extrusion process. The sample located at the exit of the die shows a figure of merit value of 0.32 at 700 K. The main reason for this best value is due to a decrease in the thermal conductivity caused by a small increase in porosity (2%) through the extrusion process that could be linked to the volume decrease of less dense grain boundaries. Our characterization experiments highlight the existence of a recrystallization phenomenon during the extrusion, enabling grain growth and leading to the enhancement of the electronic transport properties. Our results confirm the choice of hot extrusion as an efficient strengthening process for Mg_2Si potentially capable of achieving state-of-the-art thermoelectric properties. They also provide a better understanding of the different transformations that take place inside the material during the hot extrusion process.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	IV
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX	X
LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XV
LISTE DES ANNEXES	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Principes de base de la thermoélectricité :	2
1.3 Utilisation en module et rendement énergétique	5
1.3.1 Montage en module	5
1.3.2 Rendement	7
1.3.3 Utilisations	13
1.4 Optimisation des matériaux thermoélectriques	15
1.4.1 Augmentation de la conductivité électrique	15
1.4.2 Diminution de la conductivité thermique	15
1.5 Matériaux thermoélectriques	17
1.5.1 Alliages conventionnels.....	17
1.5.2 Skutterudites	18
1.5.3 Nanostructures	18
1.6 Siliciure de magnésium : Mg ₂ Si	20

1.6.1	Structure cristalline et propriétés	20
1.6.2	Synthétisation.....	21
1.7	Extrusion à chaud.....	23
1.7.1	Principe du procédé.....	23
1.7.2	Disulfure de molybdène	25
CHAPITRE 2 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.....		26
2.1	Procédé d'extrusion à chaud.....	26
2.1.1	Matériaux de base	26
2.1.2	Chargement du cylindre d'extrusion	26
2.1.3	Extrusion à chaud.....	27
2.2	Caractérisation des échantillons.....	29
2.2.1	Densité.....	29
2.2.2	Propriétés électroniques : mesures Hall et méthode de Van der Pauw	32
2.2.3	Propriétés thermoélectriques : ZT-Scanner	35
2.2.4	Microscopie électronique	38
2.2.5	Diffraction de rayons X	39
CHAPITRE 3 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES		42
3.1	Microstructure.....	43
3.2	Présence d'oxygène.....	47
3.2.1	Dans la boîte à gants.....	47
3.2.2	Dans le matériau.....	49
3.3	Répétabilité du processus d'extrusion.....	51
3.4	Comportement isotrope du matériau	54
3.5	Influence de la température d'extrusion.....	55

3.5.1	Propriétés thermoélectriques.....	56
3.5.2	Propriétés de transport électronique	59
3.5.3	Microstructure.....	60
3.6	Cas particulier de l'échantillon 1711	64
3.7	Conclusion.....	66
CHAPITRE 4	ARTICLE 1 : MICROSTRUCTURE AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF HOT EXTRUDED SB-DOPED MG₂SI USING MOS₂ NANO-PARTICLES AS LUBRICANT	68
4.1	Abstract	68
4.2	Introduction	69
4.3	Experimental.....	70
4.4	Results	72
4.4.1	Microstructural properties	72
4.4.2	Thermoelectric and electrical transport properties.....	76
4.5	Discussion.....	79
4.6	Conclusion.....	83
4.7	Acknowledgements	83
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE	84
5.1	Recristallisation et croissance des grains	84
5.1.1	Transport électronique.....	84
5.1.2	Transport thermique	90
5.1.3	Bilan	92
5.2	Processus d'extrusion à chaud	92
5.3	Limites et contraintes de l'étude	93
CHAPITRE 6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	96

BIBLIOGRAPHIE	98
ANNEXE	102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 Position angulaire, identification et intensité relative de chaque pic de diffraction du Mg ₂ Si selon le PDF 00-034-0458.....	40
Tableau 3-1 Concentration massique d'oxygène dans l'échantillon 1718.3 et profondeur moyenne sondée par la technique d'EDS en fonction des différentes énergies d'accélération des électrons.	49
Tableau 3-2 Concentration massique d'oxygène dans les échantillons 1704, 1706 et 1710 à 1713.	50
Tableau 3-3 Température d'extrusion et quantité d'oxygène dans la boîte à gants avant le début des manipulations pour chaque échantillon de cette étude.	56
Tableau 3-4 Tailles moyennes des grains des échantillons 1706 et de 1710 à 1713	62
Table 4-1 Pores contribution to porosity depending on their size.....	76
Table 4-2 Ratio of the electrical conductivity divided by the thermal conductivity and the lattice thermal conductivity at 700 K.	82

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 Expérience de Seebeck [3].....	2
Figure 1-2 Module thermoélectrique à 2 étages de la compagnie Ferrotec-Nord, de dimensions 4 cm x 4 cm x 1.17 cm.....	5
Figure 1-3 Bloc individuel d'un module thermoélectrique	6
Figure 1-4 Schéma électrique simplifié d'un générateur thermoélectrique	9
Figure 1-5 Rendement énergétique en génération d'électricité par rapport à la température de la source chaude (la température de la source froide est fixée à 300K). Les rendements des systèmes conventionnels sont représentés ainsi que les limites de Carnot et de Curzon-Ahlborn [2].....	12
Figure 1-6 Structure de cage des skutterudites [1] : 2 modèles de structure des skutterudites CoSb ₃ , où les sites interstitiels sont représenté par des sphères bleues. a) Les atomes de Co sont au centre de l'octaèdre formé par les atomes de Sb. b) La même structure décalée des coordonnées 14,14,14, les atomes sont reliés entre eux par des lignes noires	18
Figure 1-7 Quelques valeurs publiées de figure de mérite <i>ZT</i> pour différents types de matériaux : type <i>n</i> (a) et type <i>p</i> (b) empruntées à la référence [4]	19
Figure 1-8 Représentation schématique de la structure cristalline du Mg ₂ Si	20
Figure 1-9 Extrusion conique passant d'une section A1 à une section A2 plus petite	23
Figure 1-10 Représentation schématique de la structure cristalline du MoS ₂ [5]. Les atomes de souffre sont représentés par des sphères jaunes, les atomes de molybdène par des sphères grises	25
Figure 2-1 - Schéma du cylindre rempli	27
Figure 2-2 Déroulement d'une extrusion de Mg ₂ Si en trois étapes	28
Figure 2-3 Montage expérimental de la méthode d'Archimède lors de la pesée dans du méthanol	30
Figure 2-4 Tension de Hall (V ₁ -V ₀) dans un matériau conducteur	32
Figure 2-5 Échantillon préparé pour la méthode de Van der Pauw avec 4 contacts ponctuels	33

Figure 2-6 Mesure de Harman typique au ZT-Scanner en 4 étapes.....	36
Figure 2-7 Schéma d'un scan θ - 2θ en configuration de Bragg	41
Figure 3-1 Microstructure de l'échantillon 1711 avec une tension d'accélération des électrons de 15kV en utilisant le détecteur LABE	43
Figure 3-2 Phase secondaire de silicium à l'intérieur d'un grain de Mg ₂ Si dans l'échantillon 1706. Les taches grises au centre de l'écran correspondent à des particules de diamant résiduelles suite au polissage. Le cercle rouge correspond au spectre EDS numéro 19	45
Figure 3-3 Spectre numéro 19 de la Figure 3-2	45
Figure 3-4 Phase secondaire de zinc dans l'échantillon 1712. Le cercle rouge correspond au spectre EDS numéro 31	46
Figure 3-5 Spectre EDS numéro 31 de la Figure 3-4	46
Figure 3-6 Évolution de la quantité d'oxygène dans la boîte à gants au cours du temps. La purge est arrêtée 1h30 après le début des mesures. Cet instant est représenté par un trait vertical rouge	48
Figure 3-7 Échantillon 1711 : a) Cliché pris à 15kV b) Cartographie EDS indiquant la répartition de l'oxygène le long des joints de grains, dans la même région que a)	51
Figure 3-8 Résultats du ZT-Scanner pour les lots d'extrusion 1713 et 1715, obtenus avec les mêmes paramètres d'extrusion	53
Figure 3-9 Propriétés thermoélectriques de l'échantillon 1718.3 selon la direction d'extrusion DE, et les deux directions orthogonales DO1 et DO2	54
Figure 3-10 Propriétés thermoélectriques des échantillons extrudés à différentes valeurs de température d'extrusion en fonction de la température de mesure : a) Figure de mérite sans dimension (ZT) b) Coefficient de Seebeck c) Résistivité électrique d) Conductivité thermique e) Conductivité thermique du réseau cristallin.....	57
Figure 3-11 Concentration (a) et mobilité (b) des porteurs de charge des échantillons 1704, 1706, et 1710 à 1713 mesurées à 300 K en fonction de la température d'extrusion.....	59

Figure 3-12 Porosité des échantillons 1706, et de 1710 à 1713 déterminée selon la méthode d'Archimède	60
Figure 3-13 Scan θ - 2θ de l'échantillon 1710 entre 35° et 70° . Le pas est de 0.01° pour un temps d'intégration de 0.5 s.....	61
Figure 3-14 Fonction de répartition des distributions de tailles de grains des échantillons 1706 et de 1710 à 1713 ainsi que des particules de poudre.....	62
Figure 3-15 Utilisation du logiciel Clemex captiva pour déterminer la distribution de taille de grains pour l'échantillon 1706.....	63
Figure 3-16 Histogramme et modélisation des tailles de grains de l'échantillon 1706 utilisant une loi de distribution log-normale	63
Figure 3-17 Mobilité électrique en fonction de la taille moyenne des grains pour les échantillons 1706, 1710, 1712 et 1713 en noir, et l'échantillon 1711 en rouge à part. La régression est réalisée sur les quatre échantillons en noir.....	65
Figure 4-1 θ - 2θ normalized diffraction scan of sample #3 with beam incidence on sample surfaces perpendicular to three mutually orthogonal directions: the extrusion direction (ED) and the two mutually perpendicular directions (PD1 and PD2). Red lines positions and intensities are extracted from PDF 00-034-0458.....	73
Figure 4-2 SEM secondary electron images (left panel) and Mo distribution EDS images (right panel) on identical areas of samples a) #1, b) #2 and c) #3 obtained with a 15kV excitation beam. The scale is the same for all images	74
Figure 4-3 Powder size (black dots) and samples #1, #2 and #3 grain size cumulative density function	75
Figure 4-4 Comparison of the thermoelectric properties as a function of temperature : a) Seebeck coefficient b) Electric resistivity c) Figure of merit d) Thermal conductivity e) Lattice thermal conductivity	78
Figure 4-5 Comparison of a) Hall carrier concentration and b) carrier mobility of the 3 samples as a function of temperature	79

Figure 4-6 Ratio of thermal conductivities at 700 K as a function of the porosity using the model of ref [15], with $L_0/R_p = 1.6$	81
Figure 5-1 Libre parcours moyen des électrons (LPM) à 300 K en fonction de la taille moyenne des grains. La courbe de tendance exponentielle est obtenue par régression avec un coefficient de corrélation de 0.9965.....	88
Figure 5-2 Libre parcours moyen des électrons (LPM) à 300 K en fonction du pourcentage de grains de taille inférieure à 1 μm	89
Figure 5-3 Courbe de tendance polynomiale d'ordre 4 de la figure de mérite de l'échantillon 1718.3 en fonction de la température de mesure	95

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

La liste des sigles et abréviations présente, dans l'ordre alphabétique, les sigles et abréviations utilisés dans le mémoire ainsi que leur signification.

Grandeurs physiques :

a	Paramètre de maille
A_p	Section transverse au passage du courant
α_{AB}	Coefficient de Seebeck du couple de matériaux AB
B	Champ magnétique
d	Distance inter réticulaire
ΔV	Différence de potentiel électrique
e	Charge élémentaire positive
ε	Épaisseur de l'échantillon
η_c	Rendement de Carnot
$\eta_{géné}$	Rendement d'un thermocouple utilisé en générateur
η_{max}	Rendement théorique maximal
h	Constante de Planck
i	Courant électrique
K	Conductance thermique équivalente du thermocouple
k_B	Constante de Boltzmann
L	Nombre de Lorenz
λ_e	Contribution des porteurs de charge à la conductivité thermique
λ_n	Conductivité thermique de la patte de type n
λ_p	Conductivité thermique de la patte de type p
λ_{ph}	Contribution du réseau cristallin à la conductivité thermique

λ_{rayon}	Longueur d'onde du rayon
m	Masse de l'échantillon
m_{air}	Mesure de la masse de l'échantillon dans l'air
$m_{methanol}$	Mesure de la masse de l'échantillon dans le méthanol
μ	Mobilité des porteurs de charge
n	Concentration des porteurs de charge
N_c	Densité de charges effective de la bande de conduction
∇T	Gradient de température
$P_{\text{elec},d}$	Puissance électrique délivrée par le thermocouple
$P_{\text{elec},f}$	Puissance électrique fournie au thermocouple
φ	Diamètre des contacts
Π_{AB}	Coefficient de Peltier du couple de matériaux AB
Q_{Π}	Quantité de chaleur échangée par effet Peltier
\dot{q}_τ	Puissance échangée par effet Thomson
R	Résistance électrique équivalente du thermocouple
ρ	Résistivité électrique
ρ_{air}	Masse volumique de l'air
$\rho_{methanol}$	Masse volumique du méthanol
ρ_n	Résistivité électrique d'un semi-conducteur de type n
ρ_p	Résistivité électrique d'un semi-conducteur de type p
ρ_v	Masse volumique de l'échantillon
σ	Conductivité électrique
T	Température
T_c	Température de la jonction chaude

T_f	Température de la jonction froide
T_m	Température moyenne
θ	Angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon
τ	Coefficient de Thomson
V	Volume de l'échantillon
V_c	Potentiel électrique de la jonction chaude
V_f	Potentiel électrique de la jonction froide
V_H	Tension de Hall
ξ	Distance entre deux contacts

Sigles et abréviations :

$(CM)^2$	Centre de caractérisation microscopique des matériaux
COP	Coefficient de Performance (<i>Coefficient Of Performance</i>)
EDS	Analyse dispersive en énergie (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
$ICDD$	Centre international des données de diffraction (<i>International Centerfor Diffraction Data</i>)
$LABE$	Électrons rétrodiffusés à angle faible (<i>Low Angle Backscattered Electrons</i>)
MEB	Microscope électronique à balayage
PDF	Fichier de données de poudres (<i>Powder Data File</i>)
ppm	Parties par million
$STEG$	Générateur thermoélectrique solaire
SPS	Frittage flash (<i>Spark Plasma Sintering</i>)
XRD	Diffraction de rayons X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
ZT	Figure de mérite (sans dimension)

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 – Clichés des échantillons 1706, et 1710 à 1713.....	102
---	-----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

À une époque où la consommation d'énergie dans le monde augmente de façon exponentielle, la maîtrise de son utilisation est devenue un enjeu primordial. À ce titre l'emploi de modules thermoélectriques, qui permettent de transformer la chaleur en électricité, pourrait permettre de générer de grandes économies d'énergie. En les associant à des éléments qui produisent de la chaleur à perte (procédés industriels, moteurs à combustion, réfrigération notamment), leur efficacité énergétique pourrait être drastiquement augmentée. Malheureusement les rendements énergétiques de ces modules restent à l'heure actuelle trop faible pour être compétitifs (< 10%) à cause de la difficulté d'obtenir des matériaux thermoélectriques efficaces pour la génération d'électricité. Les rares matériaux qui pourraient constituer un module thermoélectrique compétitifs sont encore au stade de recherche et coûtent très cher pour une quantité infime.

Dans l'optique de permettre à l'industrie de produire ces modules dès lors qu'ils seront compétitifs, le laboratoire de thermoélectricité de Polytechnique Montréal développe l'application du processus d'extrusion à chaud (utilisé depuis longtemps dans la métallurgie) à différents matériaux thermoélectriques. Après l'avoir développé avec succès pour le tellurure de bismuth (Bi_2Te_3), il s'intéresse maintenant au siliciure de magnésium (Mg_2Si) qui est un matériau thermoélectrique prometteur non toxique, abondant et peu cher. Ce projet a débuté il y a moins de 5 ans par les travaux de Mohsen Keshavarz Khorasgani et Adrien Bercegol, dont les résultats seront cités tout au long de ce mémoire. L'objectif principal de cette maîtrise est donc la compréhension du processus d'extrusion à chaud appliqué au Mg_2Si . Dans un horizon plus lointain, le but de ce projet au sein du laboratoire de thermoélectricité est la production de tiges de Mg_2Si extrudées à chaud possédant des propriétés thermoélectriques comparables à celles obtenues par d'autres méthodes.

1.2 Principes de base de la thermoélectricité :

La thermoélectricité représente la conversion directe de la chaleur en électricité (et réciproquement) et repose sur trois principes physiques de base :

- L'effet Seebeck est découvert par Thomas Johann Seebeck en 1821. Lors d'une expérience, il observe le mouvement d'une aiguille placée entre deux conducteurs (fer et cuivre) lorsque ceux-ci sont reliés ensemble par deux soudures portées à des températures différentes. Cette expérience est représentée sur la Figure 1-1.

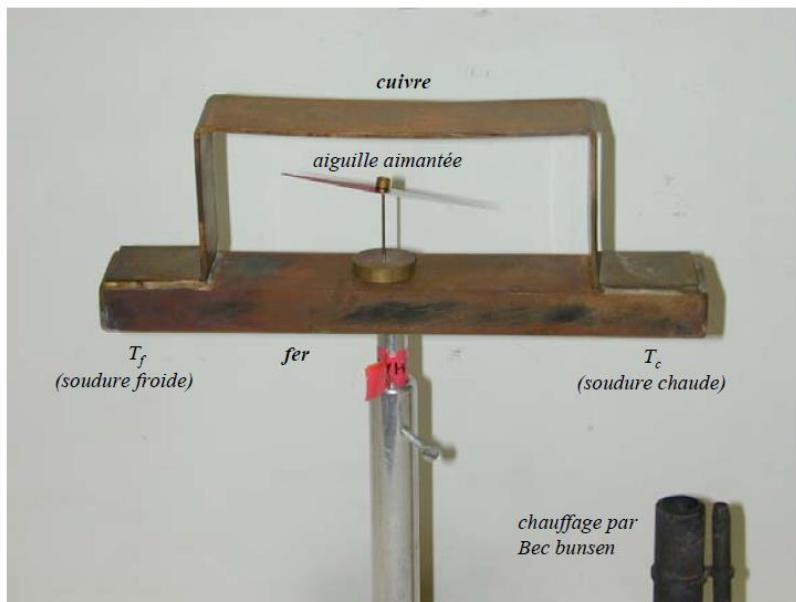


Figure 1-1 Expérience de Seebeck [3]

Seebeck pense alors avoir trouvé l'explication de la présence du champ magnétique terrestre, qui serait due aux différences de températures à différents endroits de la couche terrestre. Cependant, si un champ magnétique est bien créé, il doit son origine à la présence d'un courant électrique circulant à travers le circuit fermé composé des deux métaux (la loi d'ampère reliant courant électrique et champ magnétique a été théorisée en 1820, soit 1 an à peine avant l'expérience de Seebeck). Ce courant électrique est lui-même généré par une différence de potentiel apparaissant entre les deux soudures portées à des températures différentes.

Seebeck remarque que la différence de potentiel qui apparaît entre les deux jonctions des matériaux est une fonction de la température :

$$\Delta V = f(T) \quad (1)$$

On introduira plus tard le « coefficient de Seebeck », défini pour le couple de matériaux A et B:

$$\alpha_{AB} = \alpha_B - \alpha_A = \frac{V_c - V_f}{T_c - T_f} \quad (2)$$

Où V_c et T_c et V_f et T_f sont les potentiels et températures respectives des parties chaude et froide.

Le coefficient de Seebeck s'exprime en V.K^{-1} , mais il est le plus souvent représenté en $\mu\text{V.K}^{-1}$ étant donné son ordre de grandeur pour les matériaux usuels.

Nous avons introduit le coefficient de Seebeck d'un couple de matériau, mais il est également défini à partir de l'équation (2) pour un matériau seul, relativement à un matériau dont le coefficient de Seebeck est connu. Les matériaux supraconducteurs ont un coefficient de Seebeck nul et peuvent être utilisés expérimentalement comme matériaux de référence.

La dépendance en température du coefficient de Seebeck varie selon les matériaux et dépend du coefficient de Thomson (qui est introduit dans la page suivante). Le coefficient de Seebeck du plomb (Pb) par exemple a une dépendance quasi nulle en température : $\frac{d\alpha}{dT} \approx 0$. Le coefficient de Seebeck peut être positif (typiquement pour un matériau semi-conducteur de type p) ou négatif (matériau de type n).

- En 1824, Jean-Charles Peltier découvre le phénomène réciproque de l'effet Seebeck, qui portera son nom : l'effet Peltier. Il remarque que lorsqu'un courant circule dans deux matériaux conducteurs différents reliés ensemble par deux jonctions, l'une des deux jonctions va se réchauffer tandis que l'autre va se refroidir, la quantité de chaleur Q_Π gagnée par la première jonction étant identique à celle perdue par la deuxième. La quantité représentant la puissance thermique absorbée (ou dégagée) par unité de courant électrique est appelée coefficient de Peltier et noté Π_{AB} pour le couple de matériau AB. En notant $\dot{Q}_{\Pi AB}$ la puissance dégagée ou absorbée par effet Peltier, et i l'intensité du courant électrique, l'expression définissant le coefficient de Peltier est :

$$\Pi_{AB} = \frac{\dot{Q}_{\Pi AB}}{i} \quad (3)$$

De la même façon que le coefficient de Seebeck, le coefficient de Peltier est obtenu expérimentalement dans le cas d'une jonction de matériaux, et il peut ainsi être associé à chaque matériau individuellement par l'intermédiaire d'un matériau de référence.

- Il faut attendre 1851 pour que William Thomson, mieux connu sous le nom de Lord Kelvin, relie les deux effets entre eux en introduisant le coefficient de Thomson τ défini pour un matériau seul. Thomson postule qu'un matériau conducteur soumis à un gradient de température et parcouru par un flux de chaleur va générer un courant électrique en son sein (effet Seebeck). Réciproquement, un matériau parcouru par un courant électrique et soumis à une différence de potentiel va échanger de la chaleur avec l'extérieur (effet Peltier). L'application de ce coefficient se retrouve au travers de l'équation du flux de chaleur dû à l'effet Thomson :

$$\dot{q}_\tau = -i \tau \nabla T dx = -i \tau dT \quad (4)$$

Où $\dot{q}_\tau = \frac{dq_\tau}{dt}$ est la quantité de chaleur échangée par le matériau avec l'extérieur par unité de temps, i l'intensité du courant électrique traversant le matériau, τ le coefficient de Thomson du matériau et $\nabla T = \frac{dT}{dx}$ le gradient de température de la section du matériau considérée de longueur dx .

Thomson a relié les coefficients de Seebeck et de Peltier grâce à deux équations connues sous le nom de première et deuxième équations de Kelvin :

$$\Pi = \alpha T \quad (5)$$

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (6)$$

1.3 Utilisation en module et rendement énergétique

1.3.1 Montage en module

Les effets thermoélectriques précédemment évoqués peuvent être utilisés de deux façons différentes : en génération d'électricité ou bien en refroidissement. Pour ce faire, certains couples de matériaux sont choisis et montés en modules thermoélectriques dont un exemple est présenté dans la Figure 1-2 :



Figure 1-2 Module thermoélectrique à 2 étages de la compagnie Ferrotec-Nord, de dimensions 4 cm x 4 cm x 1.17 cm

Un module est un assemblage de pattes de matériaux *p* et *n* montées électriquement en série et thermiquement en parallèle. Un bloc individuel de ce module est typiquement composé de deux pattes de types *n* et *p* positionnées de la façon présentée dans la Figure 1-3.

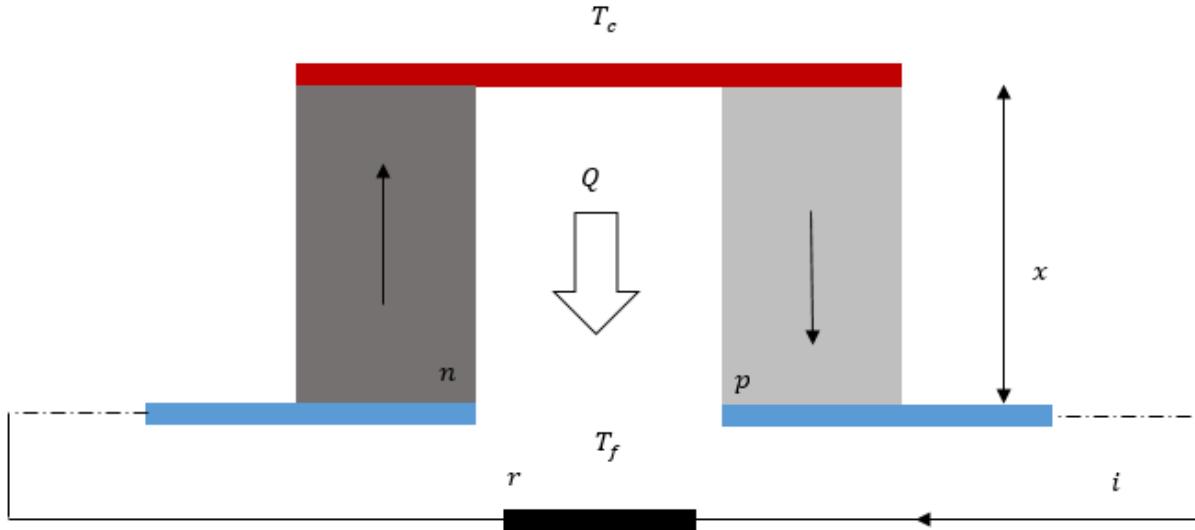


Figure 1-3 Bloc individuel d'un module thermoélectrique

Les matériaux *p* et *n* ayant des coefficients de Seebeck de signes opposés, la différence de potentiel entre la partie chaude (température T_c) et la partie froide (température T_f) dans le matériau *n* et celle dans le matériau *p* sont de signes opposés. Cet agencement du couple *p* - *n* permet donc aux électrons de circuler le long du circuit électrique ainsi réalisé. Sur la Figure 1-3, le courant électrique est représenté par des flèches noires, et la charge du circuit électrique a été modélisée par une simple résistance *r*.

Comme nous l'avons déjà annoncé, un module peut être utilisé en tant que générateur d'électricité (s'il est traversé par un flux de chaleur Q) ou en tant que refroidisseur (si on lui applique un courant électrique i). Son application la plus fréquente est en tant que « module Peltier » qui permet de refroidir une surface et par extension l'objet posé dessus.

En fonction des matériaux qui le composent et du nombre d'étages qu'il possède, un module thermoélectrique va être optimisé pour une gamme de température précise. L'étude de la performance des modules est traitée dans la partie 1.2.2, et celle de la performance des matériaux en fonction de la température d'utilisation dans la partie 1.4.

Afin de déterminer le rendement ou l'efficacité d'un module thermoélectrique selon son mode de fonctionnement, nous allons nous intéresser uniquement à un bloc individuel appelé « thermocouple », puisque tous les blocs sont placés électriquement en parallèle. Augmenter le

nombre de blocs modifiera le point de fonctionnement ainsi que la puissance du module mais pas son rendement ou son efficacité maximal(e).

1.3.2 Rendement

Lors de cette courte étude, nous considérons que les variations du coefficient de Seebeck par rapport à la température (c'est-à-dire le coefficient de Thomson) sont négligeables par rapport aux autres grandeurs en jeu, ce qui se vérifie expérimentalement de plus d'un ordre de grandeur. Nous faisons également l'hypothèse que les contacts thermiques et électriques sont parfaits et que les seuls phénomènes d'échanges thermiques et électriques en jeu sont ceux décrits ici. De fait, le rendement que nous obtiendrons sera évidemment une limite maximale théorique.

Lorsqu'elles sont soumises à une différence de température ($T_c > T_f$), les pattes p (et n) vont être traversées par un flux de chaleur \dot{Q}_p (et \dot{Q}_n) provenant à la fois de l'effet Peltier, de l'effet Joule et de l'existence même de cette différence de température de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\dot{Q}_p &= \Pi_p i - \frac{1}{2} \rho_p \frac{x}{A_p} i^2 + \lambda_p \frac{A_p}{x} (T_c - T_f) \\ \dot{Q}_n &= -\Pi_n i - \frac{1}{2} \rho_n \frac{x}{A_n} i^2 + \lambda_n \frac{A_n}{x} (T_c - T_f)\end{aligned}\tag{7}$$

Où ρ_p et ρ_n sont les résistivités électriques, λ_p et λ_n les conductivités thermiques, Π_p et Π_n les coefficients de Peltier, A_p , A_n les sections transverses au passage du courant, et x la longueur des pattes p et n (cette dernière choisie égale pour les deux pattes pour assurer un bon contact thermique au niveau des jonctions). Ces valeurs correspondent aux valeurs moyennes de chaque paramètre physique le long de chaque patte. Dans la patte n , le courant électrique va dans le sens opposé du flux de chaleur, d'où l'insertion du signe négatif dans le bilan de flux de chaleur.

En utilisant la première équation de Kelvin (équation 5) et en posant $\Delta T = (T_c - T_f)$, on obtient :

$$\begin{aligned}\dot{Q}_p &= \alpha_p T i - \frac{1}{2} \rho_p \frac{x}{A_p} i^2 + \lambda_p \frac{A_p}{x} \Delta T \\ \dot{Q}_n &= -\alpha_n T i - \frac{1}{2} \rho_n \frac{x}{A_n} i^2 + \lambda_n \frac{A_n}{x} \Delta T\end{aligned}\tag{8}$$

Soit l'expression du flux de chaleur (conduction en parallèle) pour le thermocouple :

$$\dot{Q} = \dot{Q}_p + \dot{Q}_n = (\alpha_p - \alpha_n)Ti - \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_p}{A_p} + \frac{\rho_n}{A_n} \right) xi^2 + \frac{1}{x} (\lambda_p A_p + \lambda_n A_n) \Delta T \quad (9)$$

On introduit alors la résistance électrique R (en série, d'unité Ω) et la conductance thermique k (en parallèle, d'unité W/K) équivalentes pour le thermocouple :

$$\begin{cases} R = x \left(\frac{\rho_p}{A_p} + \frac{\rho_n}{A_n} \right) \\ k = \frac{1}{x} (\lambda_p A_p + \lambda_n A_n) \end{cases} \quad (10)$$

De même, on notera pour la suite $\Delta\alpha = (\alpha_p - \alpha_n)$.

On obtient alors l'expression du flux de chaleur global :

$$\dot{Q} = \Delta\alpha Ti - \frac{1}{2} Ri^2 + k\Delta T \quad (11)$$

Le rendement d'un thermocouple $\eta_{géné}$ utilisé comme générateur d'électricité peut alors s'écrire comme la puissance électrique $P_{élec,d}$ délivrée par le thermocouple à la charge du circuit électrique divisée par la puissance thermique fournie au thermocouple sur sa surface portée à la température T_c :

$$\eta_{géné} = \frac{P_{élec,d}}{\dot{Q}(T_c)} = \frac{i(\Delta\alpha\Delta T - Ri)}{\Delta\alpha T_c i - \frac{1}{2} Ri^2 + k\Delta T} \quad (12)$$

De la même façon, on peut définir le coefficient de performance COP d'un thermocouple utilisé comme réfrigérant. Il s'agit de façon symétrique de la puissance thermique pompée du côté froid divisée par la puissance électrique fournie au thermocouple $P_{élec,f}$:

$$COP = \frac{\dot{Q}(T_f)}{P_{élec,f}} = \frac{\Delta\alpha T_f i - \frac{1}{2} Ri^2 + k\Delta T}{i\Delta\alpha\Delta T} \quad (13)$$

Afin d'optimiser l'utilisation de notre module, on va chercher à maximiser le rendement dans le cas de la génération d'électricité, et le coefficient de performance dans le cas d'un

refroidissement. Les deux cas étant similaires, nous concentrerons uniquement sur le fonctionnement en tant que générateur d'électricité.

La méthode suivante a été introduite par Ioffe [6]. Comme représenté dans la Figure 1-4, le courant électrique peut être calculé à l'aide de la charge du circuit, de la résistance équivalente du module et de sa force électromotrice.

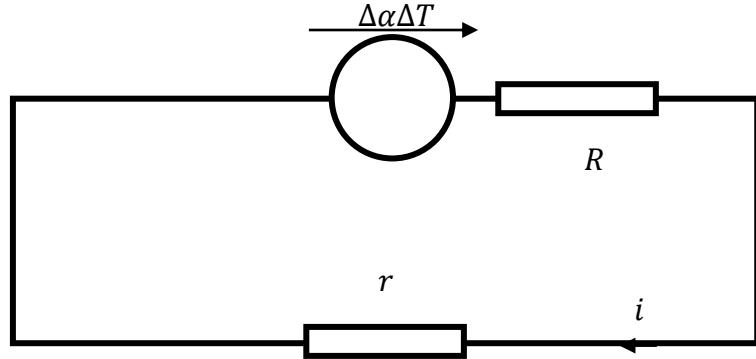


Figure 1-4 Schéma électrique simplifié d'un générateur thermoélectrique

On a :

$$i = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{r + R} \quad (14)$$

En posant $m = \frac{r}{R}$ on obtient l'expression suivante pour le rendement du générateur :

$$\eta_{géné} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{kR}{\Delta\alpha^2} \frac{m+1}{T_c} - \frac{1}{2} \frac{(T_c - T_f)}{T_c} \frac{1}{m+1}} \quad (15)$$

On a alors réduit la dépendance du rendement à trois paramètres bien distincts :

- Les températures des deux jonctions
- La quantité $\frac{\Delta\alpha^2}{kR}$ que l'on va noter Z (d'unité K⁻¹).
- Le ratio m .

Si on fixe les propriétés physiques des matériaux ainsi que les températures d'utilisation et le ratio m , pour optimiser la valeur du rendement il nous faut jouer sur la géométrie du système et

trouver les valeurs des sections A_p et A_n permettant de minimiser la quantité kR . L'équation (10) nous donne :

$$\begin{aligned} kR &= \frac{1}{x} (\lambda_p A_p + \lambda_n A_n) x \left(\frac{\rho_p}{A_p} + \frac{\rho_n}{A_n} \right) \\ &= \lambda_p \rho_p + \lambda_p \rho_p + \lambda_p \rho_n \frac{A_p}{A_n} + \lambda_n \rho_p \frac{A_n}{A_p} \end{aligned} \quad (16)$$

En dérivant cette équation par rapport à $\frac{A_p}{A_n}$ et en la mettant égale à zéro, on obtient une condition supplémentaire sur la section des pattes :

$$\frac{\rho_p \lambda_n}{\lambda_p \rho_n} = \left(\frac{A_p}{A_n} \right)^2 \quad (17)$$

Pour cette valeur précise, on a alors :

$$Z = \frac{\Delta \alpha^2}{(\sqrt{\rho_p \lambda_p} + \sqrt{\rho_n \lambda_n})^2} \quad (18)$$

On remarque que la dépendance de Z en chacune des deux pattes n'est pas linéaire. Dans le cas où les matériaux sont choisis de façon à ce que $\rho_p \lambda_p = \rho_n \lambda_n = \rho \lambda$ et $\alpha_p = -\alpha_n = \alpha$, alors on a $Z = \frac{\alpha^2}{\rho \lambda}$. Cette valeur particulière de Z nous permettra de définir plus tard la figure de mérite d'un matériau thermoélectrique seul.

Si on fixe à présent la valeur de Z et les températures d'utilisation, il nous reste à effectuer une simple adaptation d'impédance en trouvant la valeur optimale du paramètre m . Pour cela, on pose $\frac{\partial \eta}{\partial m} = 0$. On obtient alors :

$$m_{opt} = \sqrt{1 + Z T_m} \quad (19)$$

La température moyenne des pattes étant définie par : $T_m = \frac{1}{2} (T_c + T_f)$.

On obtient alors le rendement maximal possible pour le couple de matériaux :

$$\eta_{max} = \eta_c \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (20)$$

On remarque que ce rendement, comme toute machine thermodynamique, est inférieur au rendement de Carnot défini par $\eta_c = \frac{T_c - T_f}{T_c}$. Pour des températures T_c et T_f données, le rendement maximal dépend donc uniquement du paramètre sans dimension ZT_m , appelé figure de mérite.

De la même façon, dans le cadre de la réfrigération, le coefficient de performance peut s'écrire [6] :

$$COP_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + ZT_m} + 1} \quad (21)$$

Nous avons introduit ici la figure de mérite pour un couple de matériaux, mais il peut être défini pour un matériau seul de la façon suivante par extension de la valeur de Z pour un couple de matériaux ayant des propriétés électriques et thermiques semblables :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho \lambda} T \quad (22)$$

Dans le cadre de cette maîtrise, le ZT du seul matériau Mg_2Si est étudié, ce qui correspond à la définition de l'équation (22). La figure de mérite atteint un maximum dans une gamme de température précise qui dépend du matériau considéré. Il s'agit d'un paramètre dont l'utilisation est très répandue pour caractériser les performances des modules thermoélectriques puisque selon la relation (22), plus la valeur de ZT est élevée, plus le rendement théorique maximal du module se rapproche du rendement de Carnot. Dans la pratique, les matériaux sont tout d'abord choisis en fonction de leurs ZT respectifs dans la gamme de température souhaitée de façon à optimiser le ZT du couple constitué des deux matériaux. Par la suite la géométrie du module est optimisée pour obtenir le rendement ou le coefficient de performance maximal. La Figure 1-5 empruntée à A.

Shakouri [2] montre où se situent les générateurs thermoélectriques en fonction de la figure de mérite de ses composants en comparaison avec d'autres types de générateurs thermodynamiques.

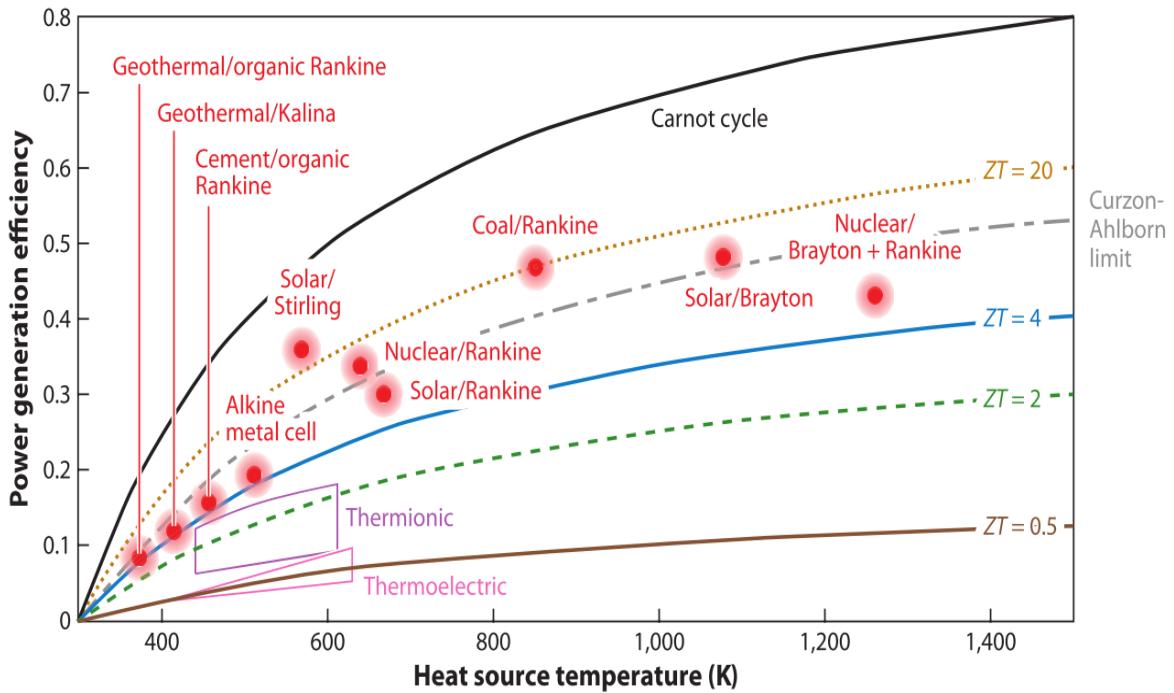


Figure 1-5 Rendement énergétique en génération d'électricité par rapport à la température de la source chaude (la température de la source froide est fixée à 300K). Les rendements des systèmes conventionnels sont représentés ainsi que les limites de Carnot et de Curzon-Ahlborn [2]

Si l'utilisation de la figure de mérite comme valeur représentative des performances thermoélectriques est très répandue, il n'existe à ce jour malheureusement pas de méthode standard pour la déterminer. Chaque laboratoire de recherche utilise en effet sa propre méthode sans même parfois la divulguer, ce qui peut mener à des résultats souvent surestimés, parfois non reproductibles voire même erronés. La particularité de cette grandeur adimensionnelle est qu'elle est composée de valeurs physiques profondément liées : le coefficient de Seebeck et les conductivités thermique et électrique. Afin de s'assurer de mesurer une valeur correcte de ZT , il est nécessaire de mesurer toutes ses composantes dans des conditions identiques, l'optimal étant de tout mesurer dans des conditions d'état stationnaire les plus proches possibles d'un module en opération, ce qui est le cas avec la méthode de Harman, qui est la méthode utilisée durant cette maîtrise et que nous introduirons plus loin. Avec cette méthode, trois mesures indépendantes (ZT , α , et ρ) sont réalisées, ce qui permet alors de déterminer indirectement la conductivité thermique λ .

Faute d'harmonisation de la mesure de la figure de mérite, il est important de considérer toutes les publications dans le domaine thermoélectrique de façon circonspecte au regard de la manière dont cette grandeur a été déterminée.

1.3.3 Utilisations

En comparaison avec d'autres cycles thermodynamiques, la thermoélectricité utilisée pour la génération d'électricité possède un rendement énergétique extrêmement faible, de l'ordre de 5% pour un générateur STEG (Solar Thermoelectric Generator) utilisant la lumière du soleil concentrée comme source de chaleur [7]. Malgré cela, la thermoélectricité possède des atouts uniques et non négligeables, dont notamment la durée de vie du générateur et la stabilité du courant généré. En effet et contrairement à la quasi-totalité des modes de production d'électricité actuels (à l'exception du photovoltaïque et des piles à combustible), les générateurs thermoélectriques n'ont pas besoin de passer par la rotation d'une turbine pour générer de l'électricité et le fonctionnement même du générateur n'entraîne aucune usure du matériau. Tant qu'une différence de chaleur est appliquée entre les deux faces du générateur, celui va pouvoir fournir une tension proportionnelle à cette différence de chaleur. L'extrême légèreté et la petite taille des modules, en complément de tous ces aspects, fait que ces générateurs sont tout à fait adaptés à l'exploration spatiale lointaine. En effet, mis en présence d'un élément radioactif dégageant continument de la chaleur (390 W.kg^{-1} pour le Plutonium 238) et exposé à la température du vide (environ 2.7 K), ils permettent de générer de l'énergie là où les systèmes conventionnels ne peuvent pas (exploration très éloignée du soleil ou de durée trop longue). Le premier générateur thermoélectrique conçu dans ce but a été envoyé dans l'espace avec la navette Transit 4A en 1961. Un certain nombre de missions de la NASA ont utilisé ce type de générateur par la suite (Pioneer, Voyager, et Apollo notamment) avec des puissances délivrées de l'ordre de la centaine de watts [8]. Il existe également sur Terre des endroits difficiles d'accès (fond des océans, zones polaires) qui ont nécessité dans la seconde moitié du 20^e siècle l'installation de générateurs thermoélectriques. Ces générateurs ont progressivement été remplacés par des moyens plus conventionnels avec l'avènement des énergies renouvelables.

Les modules thermoélectriques sont également très utilisés pour la réfrigération de systèmes de taille macroscopique dans des gammes de températures proches de la température ambiante et sont appelés modules Peltier. En appliquant un courant à travers le module, il est possible comme nous l'avons vu d'absorber la chaleur sur une des faces du module. De plus, contrairement aux

générateurs thermoélectriques pour qui une grande différence de température est synonyme de haut rendement, c'est le contraire pour les modules Peltier comme on peut le voir dans l'équation (21). L'utilisation la plus répandue de ces modules est dans le domaine scientifique, où ils permettent à la fois de refroidir les instruments en fonctionnement mais également de maintenir certains échantillons à une température précise dans le cadre de certaines mesures. Les avantages des modules Peltier face aux systèmes de refroidissement conventionnels sont les mêmes que ceux que nous avons évoqués précédemment pour les générateurs thermoélectriques : très faible encombrement et surtout pas de mouvement ni de vibration durant le fonctionnement. De plus, le contrôle de la température peut se faire de façon extrêmement précise (au centième de degré). Tous ces avantages peuvent être déterminants dans le cadre d'une mesure scientifique sensible à la fois mécaniquement et thermiquement.

1.4 Optimisation des matériaux thermoélectriques

Au regard de l'expression de la figure de mérite introduite précédemment (équation 22), il apparaît que les performances thermoélectriques d'un matériau peuvent être améliorées de plusieurs points de vue.

1.4.1 Augmentation de la conductivité électrique

Intuitivement, un bon matériau thermoélectrique est un bon conducteur d'électricité. La conductivité électrique peut s'écrire de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \mu n e \quad (23)$$

μ étant la mobilité et n la concentration des porteurs de charges (électrons ou trous selon le type de matériau), dont les unités usuelles dans le cadre de cette maîtrise sont respectivement $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et cm^{-3} .

La mobilité électrique d'un matériau semi-conducteur est fortement liée à la qualité de son réseau cristallin. Un monocrystal possède ainsi une mobilité électronique très supérieure à un matériau poly-cristallin, mais a d'un autre côté une conductivité thermique beaucoup plus élevée. La concentration des porteurs de charge est quant à elle directement reliée au niveau de dopage du semi-conducteur. L'amélioration de σ est donc directement reliée à ces deux paramètres.

1.4.2 Diminution de la conductivité thermique

Le transport de chaleur dans un réseau cristallin se fait principalement via deux mécanismes distincts : le transport par les phonons, qui sont la représentation physique des vibrations d'un réseau cristallin (ce qui donne une contribution à la conductivité thermique que l'on dénomme λ_{ph}), et celui par les porteurs de charge (ou contribution électronique à la conductivité thermique λ_e). Pour les matériaux à faible gap, il y a un troisième mécanisme de conduction thermique associé à la diffusion ambipolaire des porteurs générés thermiquement. Nous négligerons ici ce terme étant donné qu'il est faible dans le Mg₂Si pour les températures en jeu (évalué à moins de 1%). La conductivité thermique du matériau peut alors s'écrire de façon à représenter ces deux phénomènes :

$$\lambda = \lambda_{ph} + \lambda_e \quad (24)$$

La composante liée au transport d'énergie thermique par les porteurs de charge peut également s'exprimer en fonction de la conductivité électrique du matériau via la loi de Wiedemann-Franz [9], on obtient alors :

$$\lambda = \lambda_{ph} + L\sigma T \quad (25)$$

Avec σ la conductivité électrique et T la température du matériau. L est le nombre de Lorenz, dont la valeur utilisée est :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2} \quad (26)$$

Il a été montré dans le cadre de semi-conducteurs faiblement dopés que la valeur de L diminue fortement [10]. La valeur exacte du nombre de Lorenz peut s'exprimer en fonction de la position du niveau de Fermi. Dans notre cas où la concentration des porteurs de charge est importante, la valeur de l'équation (26) est une bonne approximation.

On remarque ici que les conductivités thermique et électrique sont intrinsèquement liées : une augmentation de la conductivité électrique mène nécessairement à une augmentation de la contribution électronique à la conductivité thermique. La principale difficulté rencontrée dans la recherche en thermoélectricité est d'arriver à diminuer la composante de conductivité thermique liée aux phonons sans affecter significativement la conductivité électrique. Cette composante dépend principalement de la qualité de la maille cristalline : plus celle-ci est cohérente, plus les vibrations du réseau joueront un rôle important dans la conduction thermique.

Une manière de diminuer la propagation de ces vibrations est d'introduire des impuretés dans la maille cristalline. En effet, en substituant au réseau cristallin des atomes du même groupe électronique mais de masse différente que certains atomes constituant le réseau, on perturbe la cohérence du réseau. Ce faisant les vibrations du réseau jouent un rôle moins important, diminuant ainsi la composante λ_{ph} sans trop porter préjudice au transport des porteurs de charge, puisque les propriétés électroniques des atomes substitué et substituant sont presque les mêmes.

1.5 Matériaux thermoélectriques

1.5.1 Alliages conventionnels

De nombreux matériaux peuvent être utilisés en thermoélectricité, mais la gamme de température dans laquelle leur figure de mérite est optimale diffère grandement selon le type de matériau.

Dans une gamme de température d'utilisation faible (proche de la température de la pièce), les matériaux à base de tellurure de bismuth (Bi_2Te_3) apparaissent comme les plus prometteurs, avec un ZT dépassant l'unité à des températures dépassant légèrement la température ambiante. Des valeurs de figure de mérite de 1.41 pour le matériau $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ et de 1.13 pour le matériau $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$, tous les deux de type p ont été rapportées à 308 K [11]. Le laboratoire de thermoélectricité de Polytechnique Montréal a obtenu une figure de mérite de 1.04 en utilisant la méthode d'extrusion à chaud, pour la composition de type p $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ [12].

Dans une gamme de température plus élevée (entre 500 et 750 K), les composés à base de tellurure de plomb (PbTe) ont été parmi les premiers matériaux utilisés pour une utilisation thermoélectrique et sont encore aujourd'hui très fortement étudiés. Le premier générateur thermoélectrique utilisé par la NASA au milieu du 20^e siècle était notamment composés d'alliages simples de PbTe de types p et n . La figure de mérite la plus élevée pour ce type d'alliage est de 1.4 à 750 K pour du PbTe de type n [13], et de 1.8 à 800 K pour du $\text{PbTe}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ dopé à 2% at. avec du sodium [14].

Les alliages à base de silicium-germanium (SiGe) sont eux utilisés dans une gamme de température plus élevée (> 1000 K). On peut ainsi relever des ZT de l'ordre de 0.95 pour un type p [15], et de 1.3 pour un type n [16], tous les deux à 1173 K.

1.5.2 Skutterudites

Les matériaux dites « skutterudites » prennent leur nom de leur structure moléculaire dérivant de celle du composé $(\text{CoNi})\text{As}_3$, découvert en 1845 par l'autrichien Wilhelm Karl Ritter von Haidinger qui lui donnera le nom de la ville minière suédoise Skutterud. La structure cristalline dans le groupe d'espace $\text{Im}3$ est en forme de cage, ce qui permet l'insertion d'un atome supplémentaire, comme représenté sur la Figure 1-6, empruntée à Sootsman [1]. L'insertion d'un atome lourd favorise alors la diffusion des phonons dans le réseau, ce qui diminue la conductivité thermique due au transport de phonons, et permet également de jouer sur la concentration des porteurs de charge [17]. Les figures de mérite actuelles pour ces types de matériaux sont légèrement supérieures à l'unité [1].

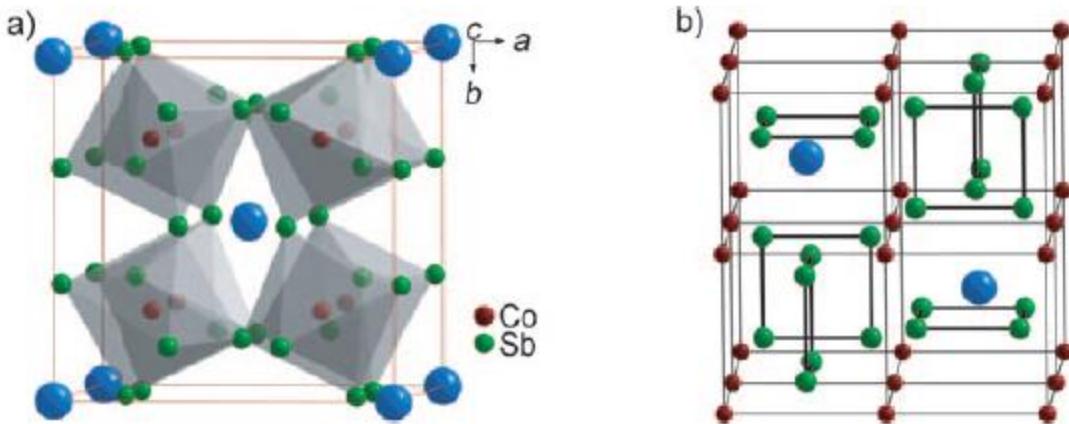


Figure 1-6 Structure de cage des skutterudites [1] : 2 modèles de structure des skutterudites CoSb_3 , où les sites interstitiels sont représenté par des sphères bleues. a) Les atomes de Co sont au centre de l'octaèdre formé par les atomes de Sb. b) La même structure décalée des coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, les atomes sont reliés entre eux par des lignes noires

1.5.3 Nanostructures

Si les valeurs de ZT publiées à ce jour peuvent dépasser l'unité, la communauté scientifique espère dépasser la limite de $ZT > 3$ afin de rendre les modules thermoélectriques compétitifs face aux autres systèmes énergétiques actuels (cf. Figure 1-5). Pour ce faire la piste des matériaux nanostructurés est très fortement exploitée depuis les années 90. En 1993, Hicks et Dresselhaus ont

calculé que la figure de mérite du Bi_2Te_3 pouvait être drastiquement améliorée si le matériau était construit d'une multitude de couches de gaps d'énergie différents menant à la réalisation d'une succession de puits quantiques [18], l'objectif étant le confinement des électrons augmentant la quantité d'états possibles, ce qui influe directement sur le coefficient de Seebeck ainsi que sur la conductivité électrique [19]. Un ZT de 2.4 à 300 K a été annoncé sur un super-réseau de ce type composée du duo $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Sb}_2\text{Te}_3$ [20]. Le confinement électronique dans des dimensions plus faibles est aussi possible via l'utilisation de nanofils et de nanopoints, mais les publications actuelles se concentrent sur les alliages conventionnels dans lesquels des nanostructures vont être insérées pour optimiser les propriétés de transport électrique et freiner les propriétés de transport d'énergie thermique [20], la raison principale étant la possibilité de fabriquer des matériaux à une échelle qui permet de les intégrer à des systèmes thermoélectriques pour les tester.

De nombreux autres types de matériaux sont évidemment étudiés, comme les demi-heuslers, les oxydes métalliques ou les clathrates [1]. La Figure 1-7 empruntée à Zebarjadi [4] présente un aperçu des valeurs de figure de mérite atteintes pour les différents matériaux cités précédemment.

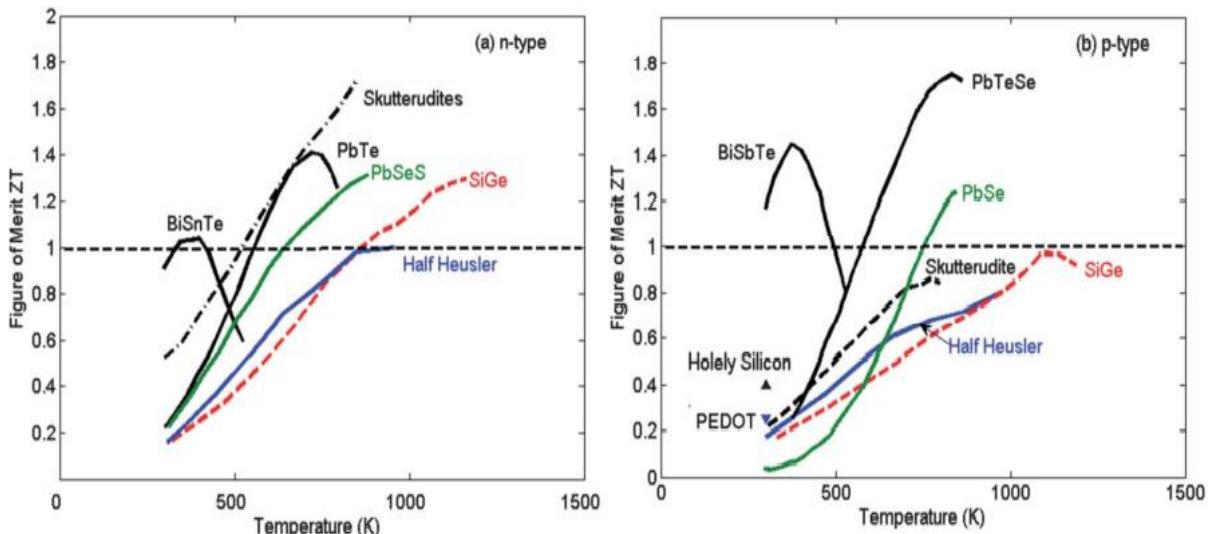


Figure 1-7 Quelques valeurs publiées de figure de mérite ZT pour différents types de matériaux : type n (a) et type p (b) empruntées à la référence [4]

1.6 Siliciure de magnésium : Mg₂Si

1.6.1 Structure cristalline et propriétés

Le siliciure de magnésium de formule chimique Mg₂Si est composé de deux éléments parmi les plus abondants dans la croûte terrestre (respectivement 2^e et 9^e éléments les plus présents pour le silicium et le magnésium).

Sa structure cristalline est du type cubique anti-fluorure CaF₂. Les atomes de Si forment une structure cubique à faces centrées dans laquelle les atomes de Mg occupent les sites interstitiels tétraédriques, comme présenté sur la Figure 1-8 (Morozova [21]). Le paramètre de maille à 300 K prend la valeur suivante : $a = 6.35 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$.

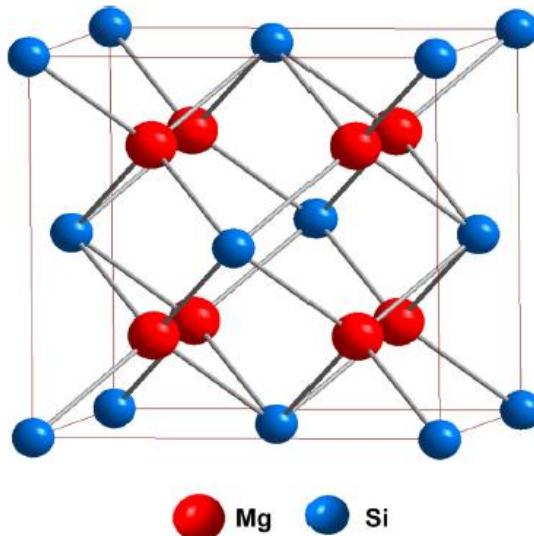


Figure 1-8 Représentation schématique de la structure cristalline du Mg₂Si

Les matériaux de la famille Mg₂X (avec X un membre du groupe IV : Si, Ge, Sn) ont montré très tôt leur potentiel thermoélectrique pour la gamme de température entre 500 et 900 K, très adaptée à la transformation de chaleur en électricité. Outre son application en thermoélectricité, le Mg₂Si est notamment utilisé pour renforcer les alliages d'aluminium tout en assurant une plus grande légèreté [22].

L'énergie de gap (indirect) du Mg₂Si non dopé est comprise entre 0.66 et 0.77 eV à 300 K selon les publications [23], ce qui implique une conductivité électrique très faible pour le matériau intrinsèque de l'ordre de $3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ et une conductivité thermique de l'ordre de $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, ce qui

est plutôt élevé pour une application thermoélectrique [24]. Pour améliorer ces propriétés, il est courant d'utiliser un dopant, comme c'est le cas dans le cadre de cette maîtrise avec l'utilisation d'antimoine (Sb) à 0.5% at. Les atomes d'antimoine se substituent aux atomes de silicium augmentant ainsi la concentration des porteurs de charge [25] et modifiant le paramètre de maille. Cette modification se fait selon la loi de Vegard, qui relie le paramètre de maille à la concentration de ses constituants. Pour le niveau de dopage utilisé dans cette étude, le paramètre de maille devient $a = 6.39 \text{ \AA}$. Le dopage du Mg₂Si à l'antimoine s'est avéré très efficace pour réduire la résistivité du matériau et possède une bonne stabilité dans le temps [26].

D'autres dopages sont possibles, comme un dopage au bismuth, qui d'après l'étude théorique de Kaur et Kumar [27] peut mener à une valeur de figure de mérite de 0.67 à 1200 K pour la composition Mg₂Si_{0.875}Bi_{0.125}.

Certains alliages ternaires peuvent aussi améliorer grandement les performances du matériau. Ainsi, en rajoutant un élément du même groupe électronique que le silicium comme l'étain (Sn), la maille cristalline se trouve perturbée à un niveau plus élevée que les propriétés électroniques. Une valeur de figure de mérite de 1.1 à 870 K aurait été mesurée pour la composition Mg₂Si_{0.6}Sn_{0.4} [28].

Le Mg₂Si non dopé est de type *n*, ce qui rend le dopage *n* plus aisé. Cependant, un dopage de type *p* est également possible notamment avec des dopants tels que le gallium (Ga) ou l'argent (Ag), ceci dans le but de pouvoir fabriquer des générateurs thermoélectriques composés de Mg₂Si. Concernant ces matériaux de type *p*, des valeurs de figure de mérite de 0.36 à 625 K et de 0.1 à 566 K ont été relevées pour des compositions respectives de Mg₂Si_{0.6}Ge_{0.4}:Ga (0.8%) [29] et Mg₂Si:Ag (1%) [30]. Les valeurs de *ZT* des matériaux à base de Mg₂Si de type *p* étant généralement plus faibles que celles des types *n*, il a été envisagé la fabrication de modules thermoélectriques n'utilisant que le seul type *n*, mais avec une puissance nominale inférieure à ceux qui utilisent les deux types *p* et *n* [31].

1.6.2 Synthétisation

Les processus menant à la synthétisation du Mg₂Si doivent faire face à plusieurs obstacles. Tout d'abord, le Mg₂Si est extrêmement réactif avec l'oxygène. De plus, les températures de fusion du Mg₂Si (1358 K) et d'ébullition du magnésium (1363 K) sont extrêmement proches. Ces deux

aspects engendrent une forte probabilité de présence d'oxyde de magnésium ou de silicium si le processus de fabrication n'est pas maîtrisé, comme l'a décrit Adrien Bercegol [5] dans son projet de maîtrise sur le Mg₂Si au sein du laboratoire de thermoélectricité.

La plupart des méthodes actuelles utilisent de la poudre de Mg₂Si comme matériau de base pour générer ensuite un matériau poly - ou monocrystallin. Ces poudres peuvent être obtenues par atomisation gazeuse [32], par réaction en phase liquide ou solide [33], ou tout simplement par broyage mécanique [34].

Deux méthodes de synthétisation sont actuellement majoritaires dans la littérature et rapportent les valeurs de figure de mérite les plus élevées. La méthode verticale de Bridgman consiste à insérer la poudre dans une ampoule scellée qui va être soumise à un gradient de température vertical. La portion de matériau située le plus haut est portée à haute température et se trouve sous forme liquide, tandis celle située le plus bas est à une température plus faible et se trouve sous forme solide. L'ampoule va ensuite être déplacée verticalement de haut en bas afin de refroidir le matériau et le faire cristalliser. Un ZT de 0.65 à 850 K a été publié pour du Mg₂Si dopé au bismuth synthétisé par cette méthode [30]. La deuxième méthode s'appelle le frittage flash (*Spark Plasma Sintering* ou SPS) et consiste à comprimer et chauffer grâce à un fort courant électrique la poudre dans un faible espace afin de forcer le frittage des grains et obtenir un matériau homogène. De Boor et al. ont annoncé qu'une température comprise entre 800 et 900°C est souhaitée pour obtenir de bonnes propriétés électriques dans le cadre d'un frittage SPS [35]. Malgré les propriétés très intéressantes du Mg₂Si synthétisé par SPS, l'insertion d'oxygène durant la synthétisation peut mener à de fortes concentrations d'oxyde de magnésium MgO, comme cela a été quantifié par Nakamura et al. [36]. L'importance de la présence d'oxygène dans le processus de synthétisation du Mg₂Si a été soulignée par Adrien Bercegol dans son mémoire de maîtrise [5]. La réactivité du siliciure de magnésium à l'oxygène se poursuit même après la fin de la synthétisation, à l'air libre. Si le matériau possède une densité importante, la formation d'une couche dense de MgO parviendrait à le protéger efficacement, comme observé par Mito et al. dans le cas de Mg₂Si dopé au Sb [37].

Si ces deux méthodes permettent d'obtenir des matériaux extrêmement prometteurs de par leur densité et leur homogénéité [35], le défaut principal est la faible quantité de matériau produite (de l'ordre du cm³) par rapport à l'énergie mise dans leur synthétisation les rendant actuellement

non applicables pour des procédés industriels. Le procédé de synthétisation utilisé lors de cette maîtrise est l'extrusion à chaud, qui au contraire est parfaitement adapté à l'optique d'un développement à l'échelle industrielle.

1.7 Extrusion à chaud

1.7.1 Principe du procédé

L'extrusion est un procédé thermomécanique qui consiste à faire passer de force un matériau dans une filière. De section plus faible que le cylindre dans lequel le matériau est compressé, la filière peut adopter un certain nombre de géométries différentes. De fait, ce procédé est très utilisé pour la production de barres ou tubes le plus souvent métalliques, mais également en caoutchouc ou en plastique.

La Figure 1-9 représente la déformation imposée au matériau lorsqu'il passe d'un contenant cylindrique à un autre d'un diamètre plus faible. Le ratio d'extrusion $\frac{A_1}{A_2}$ va en partie définir l'amplitude des contraintes qui vont être imposées au matériau. Pour des matériaux mous du type aluminium, ce ratio peut monter jusqu'à la valeur de 100 [38]. En revanche pour des matériaux plus durs, ce qui est le cas du siliciure de magnésium, le ratio d'extrusion est plutôt compris entre 1 et 10.

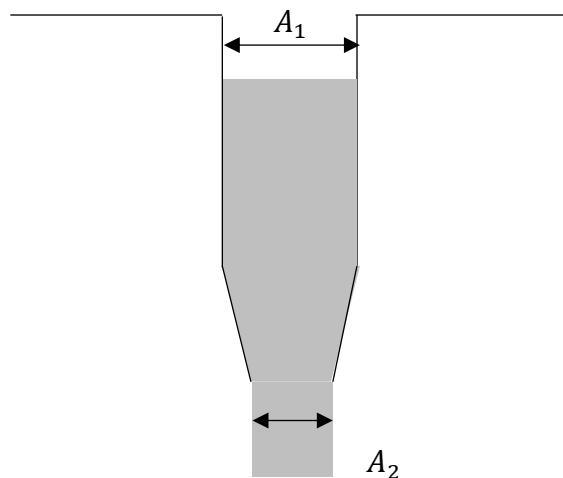


Figure 1-9 Extrusion conique passant d'une section A1 à une section A2 plus petite

L’extrusion peut se faire à froid ou à chaud selon le matériau que l’on souhaite extruder et les propriétés qu’on veut lui donner. Le type d’extrusion réalisé dans le laboratoire de thermoélectricité de l’École Polytechnique de Montréal est principalement de l’extrusion à chaud.

En chauffant le matériau au-dessus de sa température de recristallisation mais en dessous de sa température de fusion et en le poussant à l’intérieur d’une filière conique de diamètre plus faible en sortie qu’en entrée, on arrive à créer un phénomène de frittage (*sintering*). Les grains du matériau présents vont s’agglomérer et se souder entre eux afin de former un matériau plus homogène, modifiant la plupart de ses propriétés mécaniques et électriques [38]. Le nombre de paramètres entrant en jeu dans le processus d’extrusion est assez large : outre les paramètres géométriques tels que le ratio d’extrusion et les longueurs respectives du cylindre et de la filière d’extrusion, la pression et la température appliquées au matériau jouent un rôle primordial, ainsi que les propriétés mécaniques de toutes les pièces utilisées.

1.7.2 Disulfure de molybdène

Afin de pouvoir réaliser l'extrusion du Mg₂Si de façon plus efficace, le lubrifiant solide MoS₂ est mélangé à la poudre de siliciure de magnésium avant de réaliser l'extrusion. L'influence du MoS₂ sur les propriétés thermoélectriques du Mg₂Si ainsi que sur son extrusion est décrite dans le travail d'Adrien Bercegol [5]. Le disulfure de molybdène est un semi-conducteur de gap de 1.69 eV et sa structure cristalline est représentée sur la Figure 1-10:

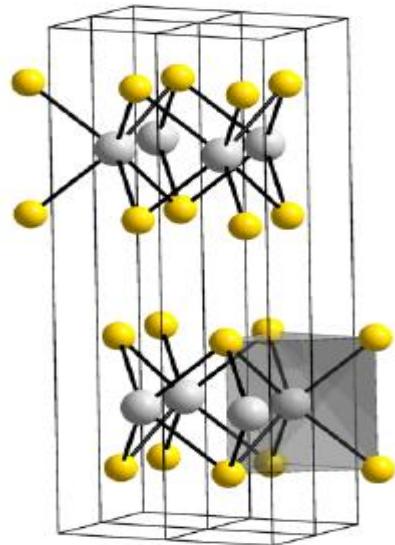


Figure 1-10 Représentation schématique de la structure cristalline du MoS₂ [5]. Les atomes de soufre sont représentés par des sphères jaunes, les atomes de molybdène par des sphères grises

Comme on peut le voir sur la Figure 1-10, les couches de molybdène se retrouvent coincées entre deux couches d'atomes de soufre, qui ne sont liées entre elles que par l'interaction faible de Van der Waals, ce qui leur permet de pouvoir glisser facilement les unes sur les autres. C'est ce comportement bidimensionnel qui donne au MoS₂ son comportement de lubrifiant, qui subsiste même à très haute température et en milieu oxydant [39].

CHAPITRE 2 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

2.1 Procédé d'extrusion à chaud

2.1.1 Matériaux de base

Le matériau de base requis pour réaliser l'extrusion est une poudre composée de Mg₂Si dopé à 0.5% at. avec de l'antimoine (Sb), et de MoS₂ de concentration 2% at. (environ 4% en poids) qui joue le rôle de lubrifiant solide lors du processus d'extrusion. Le Mg₂Si provient de la compagnie japonaise Toyota Tsusho tandis que la poudre de MoS₂ provient de la compagnie MKNano. Les morceaux de Mg₂Si sont extrêmement friables dans leur état de base, ce qui impose une mise en forme par extrusion à chaud avant d'envisager pouvoir les utiliser en tant que composants d'un module thermoélectrique. Toutes les manipulations concernant ces deux matériaux se font sous boîte à gants possédant une atmosphère inerte d'argon (moins de 50 parties par millions de dioxygène), à l'exception du broyage et de l'extrusion en elle-même, dans l'optique d'éviter l'oxydation très facile des poudres.

Pour obtenir la poudre nécessaire à l'extrusion, des morceaux de Mg₂Si ainsi que des particules de MoS₂ sont insérés dans un contenant scellé avec quatre billes d'acier d'une masse totale de 18,1 g. La quantité de Mg₂Si et de MoS₂ peut varier selon l'expérience. Le pot est ensuite inséré dans un broyeur SPEX SamplePrep 8000 et subit trois cycles de broyage de 5 min. Ces cycles sont espacés de 3 min chacun afin d'éviter que le pot ne chauffe trop et ainsi limiter les variations de pression à l'intérieur du pot (pouvant faire entrer de l'oxygène si le sceau est mal réalisé) et l'oxydation possible de la poudre. Même si le pot est scellé, une grande attention est portée pour passer le moins de temps possible en dehors de la boîte à gants et de son atmosphère d'argon inerte.

2.1.2 Chargement du cylindre d'extrusion

La poudre ainsi obtenue est alors insérée dans le cylindre d'extrusion selon le schéma de la Figure 2-1: elle se retrouve positionnée entre un bouchon en aluminium situé dans la filière d'extrusion et le « dummy bloc », un bouchon en acier de diamètre strictement identique au diamètre du cylindre, où le piston de la presse hydraulique vient exercer sa pression. Le risque d'oxydation de la poudre étant très élevé à l'air libre, l'opération d'assemblage se fait dans la boîte

à gants. Le dummy bloc est enfoncé le plus loin possible manuellement afin de s'assurer que la poudre ne sera pas en contact avec l'air une fois le cylindre sorti de la boîte à gants.

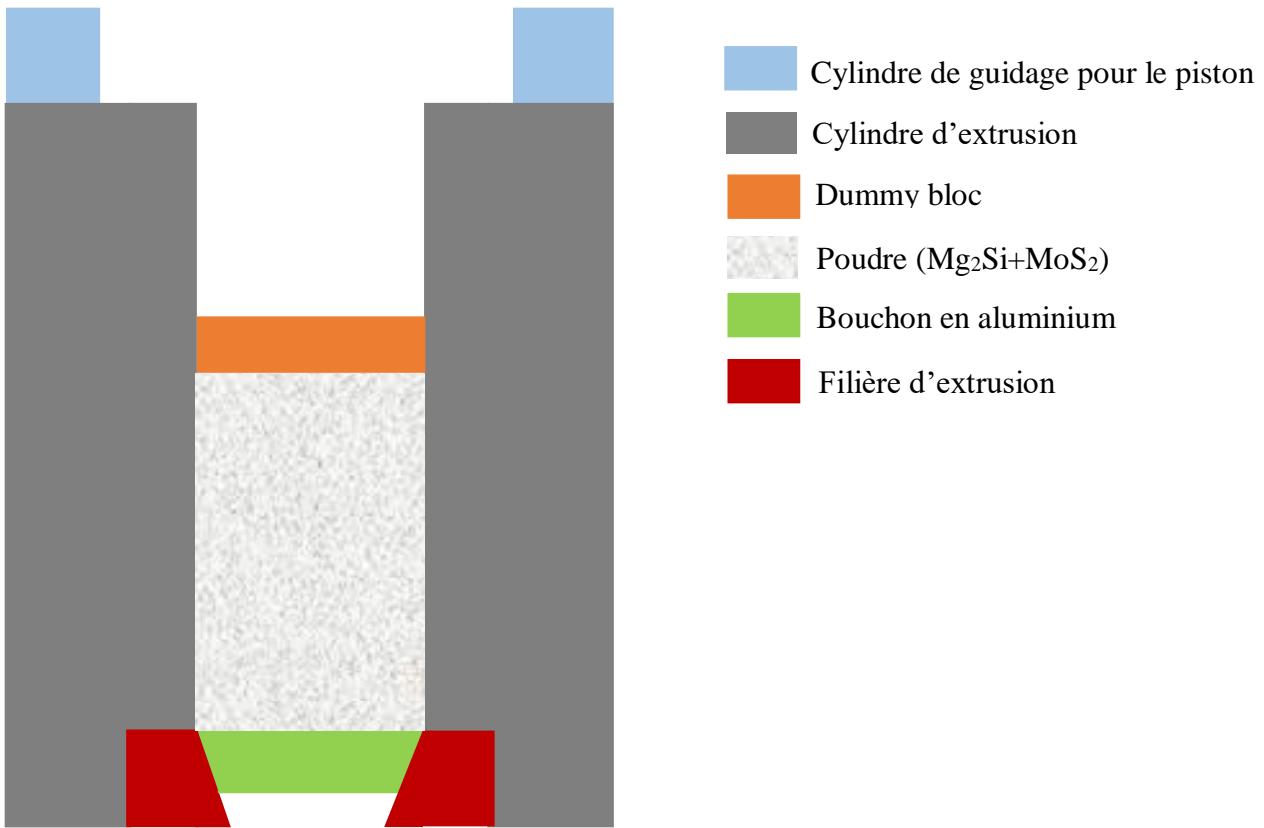


Figure 2-1 - Schéma du cylindre rempli

2.1.3 Extrusion à chaud

Le cylindre chargé de poudre est placé sous une presse hydraulique ENERPAC 30000 de capacité 100 tonnes. Six résistances chauffantes de marque Watlow contrôlées électroniquement sont insérées autour du cylindre et permettent de réguler sa température grâce à un thermocouple inséré dans celui-ci. Une arrivée d'argon située sous le cylindre et une autre située dessus assurent une atmosphère inerte, prévenant les réactions d'oxydation à haute température.

Le protocole expérimental utilisé dans le laboratoire est identique à celui utilisé par Adrien Bercegol dans le cadre de sa maîtrise [5] :

Le contenu du cylindre est tout d'abord chauffé à la charge minimale de 5 tonnes (étape 1) jusqu'à ce que l'un des deux états suivants soit atteint :

- La température atteint 350°C
- La vitesse du piston dépasse 0.5 mm/min

Ces deux critères sont choisis de façon à être sûr que le procédé d'extrusion ne démarre pas à une température inférieure à la température d'extrusion souhaitée. La poursuite du chauffage se fait donc à pression nulle (étape 2) jusqu'à la température cible. Dans le cadre de cette maîtrise, la température désirée est comprise entre 530 et 650°C.

Une fois cette température cible atteinte, l'opérateur ajuste la pression de la presse afin d'obtenir une vitesse de déplacement du piston constante, dont la valeur oscille typiquement entre 0.1 et 0.5 mm/min (étape 3). L'opération se termine lorsque le piston a terminé sa course ou lorsque la charge de 16 tonnes est atteinte. Cette charge maximale est calculée de façon à ne pas endommager les pièces du cylindre d'extrusion soumises à de fortes contraintes mécaniques à haute température. Dans le cadre de cette maîtrise, la pression limite est systématiquement atteinte, la quantité de poudre étant suffisante pour que le piston ne finisse jamais sa course en premier. Les trois étapes énoncées sont représentées sur la Figure 2-2, qui affiche le déroulement typique d'une extrusion de Mg₂Si au sein du laboratoire de thermoélectricité.

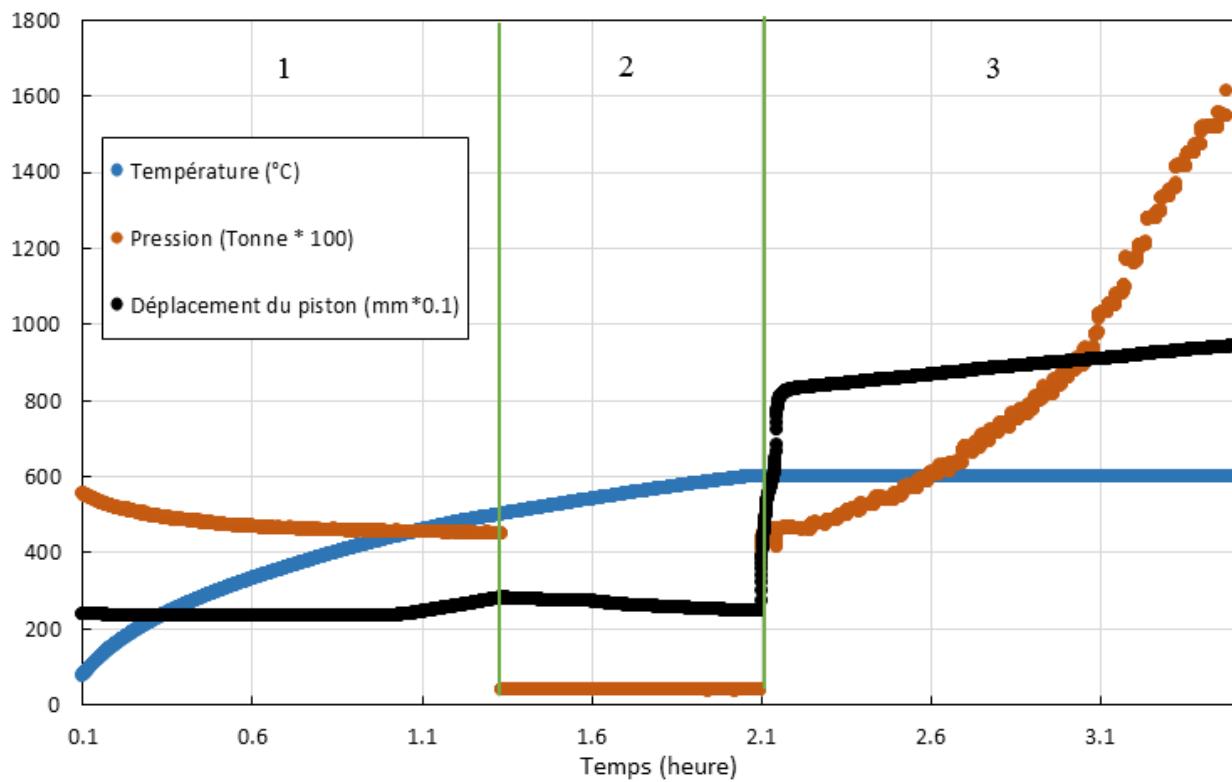


Figure 2-2 Déroulement d'une extrusion de Mg₂Si en trois étapes

Une fois l'extrusion terminée, une charge faible de 4 tonnes est maintenue sur le matériau lors de la phase de refroidissement (non représentée sur la Figure 2-2) pour empêcher une relaxation du matériau vers le piston. Même si le matériau n'est plus sous forme de poudre, un flot d'argon est également maintenu pour éviter toute éventuelle propagation de l'oxydation de surface. La baisse de température suit un comportement en exponentielle décroissante en fonction du temps, et met environ 2 h pour passer de 530 °C à 50 °C. Les résistances chauffantes sont enlevées autour de 400 °C et un ventilateur est placé à proximité du cylindre d'extrusion pour accélérer la baisse de température. Une fois refroidi, le matériau extrudé est directement accessible à la sortie de la filière, et les parties restées dans la filière et dans le cylindre sont extraites. Le procédé n'étant pas encore complètement maîtrisé, la quantité de matériau complètement extrudé est trop faible pour pouvoir être caractérisée, les études réalisées au cours de cette maîtrise ont donc été faites sur la partie du matériau restée dans la filière.

2.2 Caractérisation des échantillons

Après extrusion, les échantillons sont découpés selon les formes géométriques nécessaires aux différentes mesures. Les découpes réalisées pour toutes les techniques de caractérisation ont été faites à l'aide d'une scie à fil diamanté. Toutes les mesures sont précédées d'une étape de sablage préalable suivi d'un nettoyage à l'acétone. Aucun traitement de surface n'est nécessaire par la suite.

2.2.1 Densité

La densité des échantillons est calculée via la mesure de leur masse volumique par la méthode d'Archimède.

La méthode d'Archimède est une technique permettant de mesurer la masse volumique d'un échantillon en comparant la valeur de sa masse mesurée dans deux fluides de masses volumiques très différentes, le plus souvent l'air et l'eau. Dans notre cas, le Mg₂Si étant fortement sensible à l'oxydation, nous utilisons le méthanol comme fluide liquide. Le principe de mesure est le suivant : soit m la masse absolue de notre échantillon et V son volume. La poussée d'Archimède dans l'air et dans le méthanol peut s'écrire :

$$\begin{cases} \rho_{air}V = m - m_{air} \\ \rho_{methanol}V = m - m_{methanol} \end{cases} \quad (27)$$

Dans l'équation (27), m_{air} correspond à la masse mesurée dans l'air, et $m_{methanol}$ à celle mesurée dans le méthanol (voir description de la mesure plus bas dans la Figure 2-3). Le volume pouvant s'écrire avec la masse volumique absolue de l'échantillon $V = \frac{m}{\rho_V}$, en négligeant la masse volumique de l'air on obtient directement :

$$\rho_V = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{methanol}} \rho_{methanol} \quad (28)$$

On peut alors comparer cette valeur avec la masse volumique théorique ρ_{th} qui est de 2.037 g cm⁻³ pour du Mg₂Si:Sb (0.5% at.) +MoS₂(2% at.).

Le montage expérimental est représenté dans la Figure 2-3, le modèle de la balance utilisée est YDK-01-LP, de marque Sartorius.

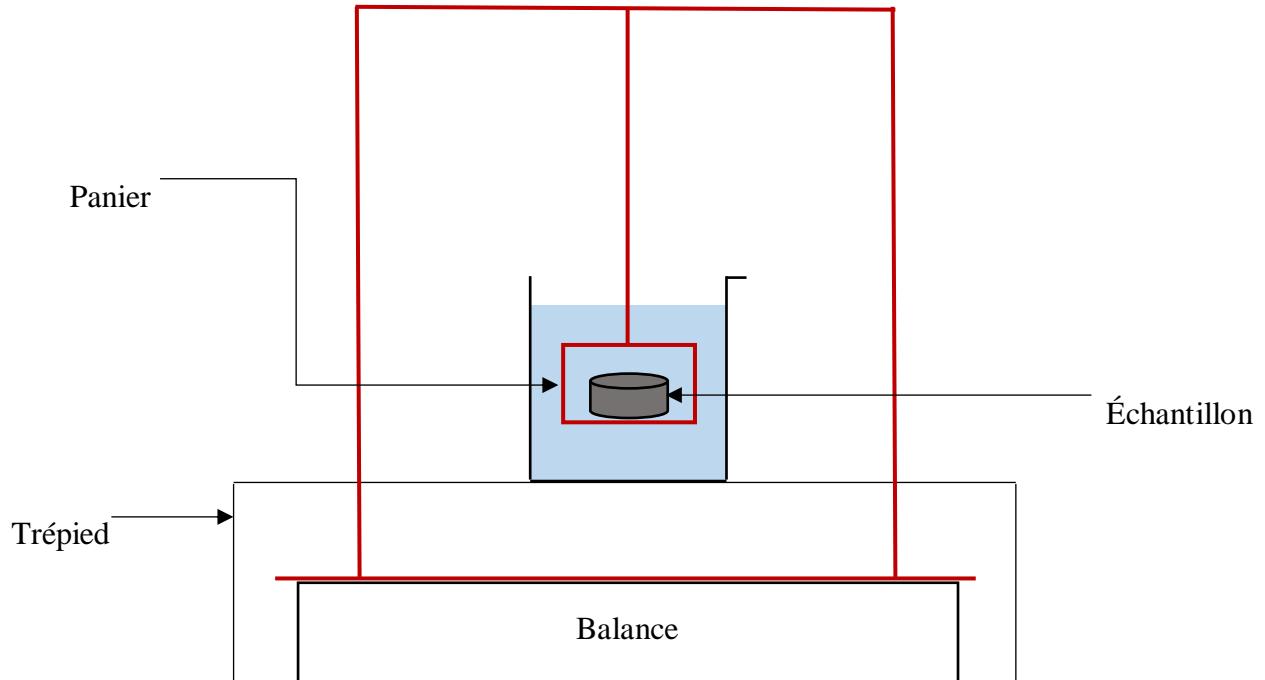


Figure 2-3 Montage expérimental de la méthode d'Archimète lors de la pesée dans du méthanol

La masse de l'échantillon est tout d'abord mesurée dans l'air en posant simplement l'échantillon sur la balance. Le montage représenté sur la Figure 2-3 est ensuite mis en place de façon à ce que seules les parties ici coloriées en rouge, à savoir le panier et l'arche, reposent sur la balance. La tare de la balance est faite sans l'échantillon, puis celui-ci est déposé lentement et délicatement dans le panier, de façon à ce qu'aucune bulle d'air ne se forme (ce qui pourrait fausser la mesure). De cette façon, seule la valeur de la masse de l'échantillon dans le méthanol est mesurée. Toutes les mesures étant réalisées à la température de 25°C, la valeur de masse volumique pour le méthanol utilisée est de 0.7896 g cm⁻³.

La précision de la balance est de 10⁻³ g et le Mg₂Si étant un matériau très léger, un rapide calcul d'erreur est nécessaire. Si on passe l'équation (28) au logarithme, on obtient :

$$\ln(\rho_V) = \ln(m_{air}) + \ln(\rho_{méthanol}) - \ln(m_{air} - m_{méthanol}) \quad (29)$$

Soit, en différenciant et en prenant une erreur possible $\Delta m = 10^{-3}$ g pour la mesure de la masse de l'échantillon, on a l'incertitude relative de la mesure finale :

$$\frac{\Delta\rho_V}{\rho_V} = \Delta m \left(\frac{1}{m_{air}} + \frac{2}{m_{air} - m_{méthanol}} \right) \quad (30)$$

Cette formule donne une incertitude relative d'environ 0.5 % pour la valeur de la masse volumique de l'échantillon pour des échantillons pesant environ 1 g dans l'air.

La porosité est ensuite définie par :

$$p = \frac{\rho_{th} - \rho_V}{\rho_{th}} \quad (31)$$

L'incertitude relative de la porosité p s'écrit alors :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta\rho_V}{\rho_{th} - \rho_V} = \frac{1}{p} \frac{\rho_{th}}{\rho_V} \Delta m \left(\frac{1}{m_{air}} + \frac{2}{m_{air} - m_{méthanol}} \right) \quad (32)$$

Contrairement à la densité, l'incertitude relative de la mesure de porosité peut être très élevée, et peut atteindre 100% pour les échantillons très légers et très denses (moins de 1g et moins de 1% de porosité).

2.2.2 Propriétés électroniques : mesures Hall et méthode de Van der Pauw

L'effet Hall a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall et permet de mesurer les propriétés liées aux porteurs de charge d'un matériau conducteur. Plus précisément, une mesure d'effet Hall permet de déterminer le type (n ou p) et la concentration des porteurs de charge, leur mobilité μ ainsi que la résistivité électrique ρ . Pour un matériau baignant dans un champ magnétique B et traversé par un courant électrique i , une différence de potentiel V_H appelée « tension de Hall » va apparaître perpendiculairement au champ magnétique et à la direction du courant.

Pour expliquer ce phénomène et nos mesures, considérons un matériau de forme parallélépipédique d'épaisseur ε , comme représenté sur la Figure 2-4.

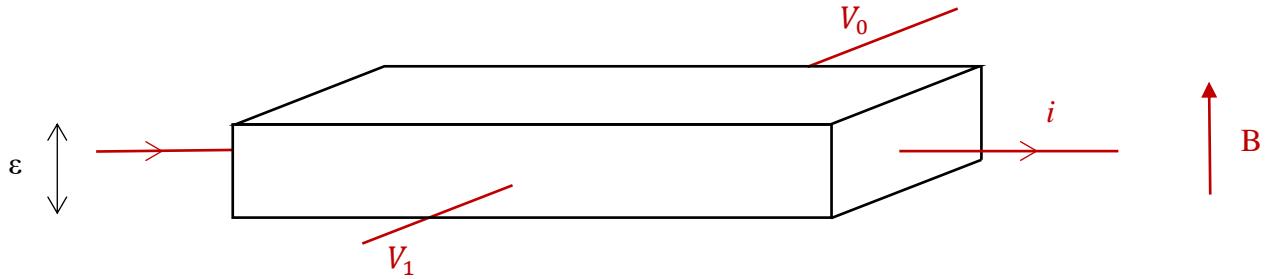


Figure 2-4 Tension de Hall ($V_1 - V_0$) dans un matériau conducteur

L'apparition de cette tension transverse est due à l'équilibre entre les deux composantes de la force de Lorentz qui s'applique sur les électrons. En régime permanent, on obtient directement la relation suivante pour la tension de Hall pour un semi-conducteur de type n :

$$V_H = V_1 - V_0 = -\frac{i B}{n |e| \varepsilon} \quad (33)$$

Où e est la charge élémentaire de l'électron, et n est la concentration d'électrons. Pour un semi-conducteur de type p , la tension change de signe et n dénote la concentration de porteurs. Nous ne considérons pas ici le cas où la concentration de trous et d'électrons devient comparable (conduction mixte).

La méthode de Van der Pauw permet de mesurer dans un premier temps la résistivité électrique, puis de réaliser la mesure de Hall afin d'obtenir la valeur de n grâce à l'équation (33). La mobilité est finalement déterminée grâce aux deux paramètres précédents et à l'équation (23).

Cette méthode utilise quatre contacts électriques et possède l'énorme avantage de s'appliquer à un échantillon mince de n'importe quelle forme, du moment que certaines conditions relatives à son épaisseur et à la taille des contacts sont respectées [40]. En effet la validité et la précision de la mesure nécessitent le respect des règles suivantes :

- L'échantillon doit être d'épaisseur homogène et le plus mince possible (l'épaisseur doit être négligeable par rapport aux deux autres dimensions).
- Les contacts doivent être le plus éloignés possible l'un de l'autre, les plus petits possibles et placés aux bords de l'échantillon.
- L'échantillon doit être homogène et isotrope.
- Aucun trou ne doit être présent sur la surface de l'échantillon.

La taille des contacts (de diamètre ϕ) et leur espacement (longueur ξ) sont d'une importance capitale pour la fiabilité des résultats puisque l'erreur sur la mesure de la résistivité et de la mobilité est directement proportionnelle au rapport des deux grandeurs. En effet on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta\rho}{\rho} \sim \left(\frac{\phi}{\xi}\right)^2 \\ \frac{\Delta\mu}{\mu} \sim \left(\frac{\phi}{\xi}\right) \end{array} \right. \quad (34)$$

Un soin tout particulier est donc donné à la taille et à l'espacement des contacts, mais dans notre cas l'erreur sur les mesures est estimée à moins de 1% pour la résistivité électrique mesurée directement et moins de 10% pour la mobilité et la concentration de porteurs de charge.

Le montage expérimental est décrit sur la Figure 2-5.

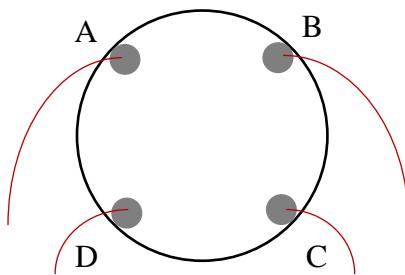


Figure 2-5 Échantillon préparé pour la méthode de Van der Pauw avec 4 contacts ponctuels

Le matériau récupéré après extrusion est de forme cylindrique, légèrement conique. Dans l'optique d'avoir la surface la plus grande possible pour optimiser les mesures d'effet Hall, les échantillons destinés à ces mesures sont découpés en disque d'épaisseur d'environ 1 mm et de rayon variable selon la localisation originale dans la filière d'extrusion.

Pendant sa préparation, l'échantillon est préalablement sablé, puis une fine couche d'or (1 µm) est déposée sur quatre zones les plus éloignées l'une de l'autre possible selon la géométrie de l'échantillon (il arrive que le disque initialement prévu se casse, modifiant la géométrie de l'échantillon à mesurer et diminuant la précision de la mesure, ce qui a été pris en compte dans les résultats). Des fils de cuivre sont ensuite soudés sur ces contacts avec de l'indium, puis sont connectés à l'instrument de mesure.

Le principe de mesure est le suivant : un courant électrique i_{AB} est envoyé entre les points de contact A et B. La résistance ohmique associée $R_{AB,CD}$ est calculée en mesurant la tension entre les points opposés C et D :

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{i_{AB}} \quad (35)$$

De la même façon la résistance ohmique $R_{BC,DA}$ est calculée selon la formule suivante :

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{i_{BC}} \quad (36)$$

Van der Pauw a montré [40] que pour un échantillon respectant les règles précédemment énoncées, la résistivité électrique est solution de l'équation suivante :

$$e^{\left(-\pi a \frac{R_{AB,CD}}{\rho}\right)} + e^{\left(-\pi a \frac{R_{BC,DA}}{\rho}\right)} = 1 \quad (37)$$

Cette équation n'admet qu'une solution lorsque les résistances ohmiques ont des valeurs positives. La mesure est réalisée quatre fois pour des intensités de courant appliquées entre 8 et 9 mA puis moyennée.

Une fois la résistivité mesurée par cette méthode, la concentration des porteurs de charge et la mobilité peuvent être déterminées, comme indiqué précédemment. La mesure de Hall est

effectuée avec un champ magnétique d'intensité 0.4 T, et pour dix valeurs d'intensité de courant électriques comprises entre 9 et 10 mA.

2.2.3 Propriétés thermoélectriques : ZT-Scanner

Comme nous l'avons présenté précédemment, la performance des matériaux thermoélectriques se fait au travers de la valeur de la figure de mérite ZT , qui est directement liée au rendement énergétique ou au coefficient de performance du module, selon qu'il soit utilisé en tant que générateur ou refroidisseur. La figure de mérite est directement reliée aux propriétés électroniques et thermiques du matériau selon l'équation (22), qui sont le coefficient de Seebeck α , la résistivité électrique ρ et la conductivité thermique λ . Les méthodes classiques de mesure de la conductivité thermique se font généralement de façon indirecte et perdent en précision avec l'augmentation de la radiation thermique lorsque la température de mesure devient significativement plus grande que la température ambiante, ce qui se répercute fortement sur les valeurs de ZT mesurées. Dans certaines publications, la conductivité thermique est parfois mesurée indépendamment des autres entités thermoélectriques et dans des échantillons différents, ce qui soulève des interrogations sur la fiabilité des résultats annoncés. La méthode employée ici est la méthode de Harman, qui possède l'avantage de mesurer directement à la fois ZT , α et ρ . Le système de mesure utilisé a été développé par la société TEMTE Inc. [41]. Le principe physique de la mesure est le suivant :

Soit un échantillon de forme cylindrique de longueur Λ , traversé à l'instant $t_0 = 0$ par un courant d'intensité i et de section transverse au passage du courant A .

Lorsque le matériau est soumis à l'échelon de courant, l'effet Ohm fournit une réponse presqu'instantanée en termes de différence de potentiel ΔV_Ω aux bornes du matériau :

$$\Delta V_\Omega(t_0) = \frac{\rho \Lambda i}{A} \quad (38)$$

La présence de courant électrique traversant le matériau va engendrer une différence de température ΔT à ses bornes par effet Peltier (absorption de chaleur d'un côté et dégagement de chaleur de l'autre). Par la suite, cette même différence de température va générer une différence de tension ΔV_S grâce à l'effet Seebeck, qui va se stabiliser au bout d'un temps t de l'ordre de plusieurs minutes :

$$\Delta V_S(t) = \alpha \Delta T \quad (39)$$

La différence de potentiel mesurée au bout de quelques minutes aux bornes du matériau peut donc s'écrire :

$$\Delta V_\Omega(t_0) + \Delta V_S(t) = \frac{\rho \Lambda i}{A} + \alpha \Delta T = \frac{\rho \Lambda i}{A} \left(1 + \frac{\alpha \Delta T A}{\rho \Lambda i} \right) = \Delta V_\Omega(t_0)(1 + ZT) \quad (40)$$

Soit directement :

$$ZT = \frac{\Delta V_S(t)}{\Delta V_\Omega(t_0)} \quad (41)$$

Les mesures des deux tensions $\Delta V_\Omega(t_0)$ et $\Delta V_S(t)$ permettent donc directement de déterminer ρ , α et ZT en fonction des paramètres géométriques de l'échantillon et de la température. La valeur de la conductivité thermique λ est ensuite calculée à partir de ces trois valeurs et de l'équation (22) les reliant à la figure de mérite.

Le ZT-Scanner est équipé de résistances chauffantes ainsi que de thermocouples permettant de réaliser des mesures à des températures allant de 300 K à 700 K, qui se font sous vide à une pression de l'ordre du mTorr (0.13 Pa). Une pression très faible est requise afin de limiter au maximum les

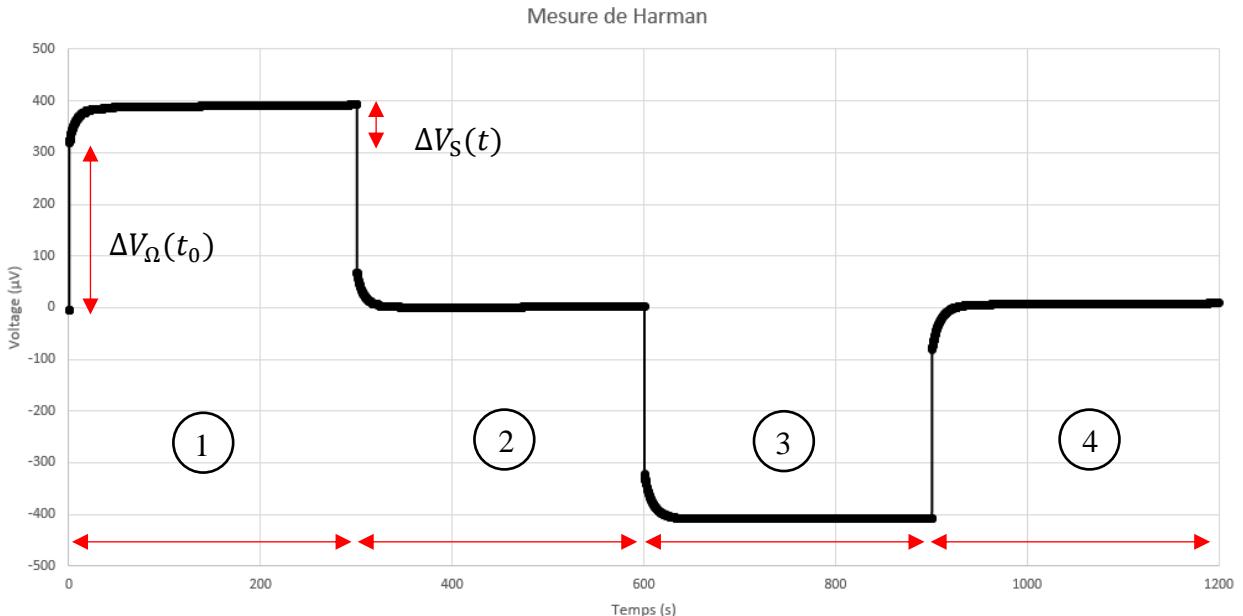


Figure 2-6 Mesure de Harman typique au ZT-Scanner en 4 étapes

pertes thermiques par convection du gaz de la chambre de mesures, mais également afin de prévenir l'oxydation du Mg₂Si qui réagit très fortement avec l'oxygène à haute température. Malgré l'utilisation de matériel de pompage performant, les pertes thermiques par convection ne sont pas totalement éliminées, surtout pour des mesures à haute température. Un facteur de correction est appliqué aux mesures en fonction de la géométrie de l'échantillon, de la pression et de la température. La Figure 2-6 représente le déroulement typique en fonctions du temps d'une mesure de Harman avec le ZT-Scanner, qui se déroule en quatre étapes :

- 1^{ère} étape : un échelon de courant $i = i_0 > 0$ est appliqué à l'échantillon, ce qui permet de déterminer α , ρ , ZT et λ comme expliqué précédemment.
- 2^e étape : le courant est remis à zéro, ce qui permet également de déterminer ces paramètres puisque les mécanismes en jeu pendant la phase de relaxation sont les mêmes que dans la phase d'excitation.
- 3^{ème} étape : l'échelon de courant $i = -i_0 < 0$ est à présent appliqué au matériau.
- 4^{ème} et dernière étape : le courant est de nouveau remis à zéro et une phase de relaxation est observée.

Ces quatre étapes similaires permettent de fournir une valeur moyennée des trois paramètres mesurés directement. La valeur de la résistivité électrique est obtenue avec une incertitude très faible (moins de 0.2%), ce qui n'est pas le cas de celle du coefficient de Seebeck ni de celle de la figure de mérite, dont l'incertitude relative est d'environ 2%. Concernant la détermination de l'incertitude sur la mesure de la conductivité thermique, un calcul rapide d'incertitude donne :

$$\ln(\lambda) = 2 \ln(\alpha) - \ln(ZT) - \ln(\rho) \quad (42)$$

Soit l'incertitude relative pour la conductivité thermique :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2 \frac{\Delta\alpha}{\alpha} + \frac{\Delta ZT}{ZT} + \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (43)$$

En prenant une incertitude nulle pour la résistivité et une incertitude relative de 2% pour α et ZT , on obtient une incertitude relative de 6% pour la conductivité thermique.

À toutes les valeurs d'incertitudes annoncées ici, il convient de rajouter l'incertitude difficilement quantifiable liée à la préparation de l'échantillon (recuit, dépôt d'or et de pâte d'argent), ainsi que celle liée à la mesure des paramètres géométriques de l'échantillon (1%).

Comme nous l'avons énoncé plus haut, la quantification du facteur de correction concernant les pertes thermiques par convection dépend notamment de la géométrie de l'échantillon. Pour que ce facteur de correction soit réaliste, l'échantillon doit être d'une forme qui s'approche le plus possible de celle utilisée pour l'échantillonnage du facteur de correction, à savoir une forme cubique d'arête d'environ 5 mm. Cette forme est obtenue après découpe du matériau extrudé par une scie à fil diamanté. Après nettoyage à l'acétone, une couche d'or (typiquement 1 micron) est déposée par pulvérisation sur deux faces parallèles du cube. L'échantillon est ensuite placé entre les deux plaques du porte-échantillon, une pâte d'argent servant de contact électrique entre les plaques et les faces de l'échantillon recouvertes d'or. La pâte d'argent est ensuite durcie lors d'un recuit de 2 h à 473 K. Après ce recuit, le porte échantillon et l'échantillon sont finalement introduits dans le ZT-Scanner et fixés au socle de mesure par une pâte thermique et la mesure est prête à être lancée. Selon le pas de température utilisé, elle peut durer entre 24 et 48 h.

2.2.4 Microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie qui permet d'observer de déterminer les phases et les structures présentes dans un échantillon avec une résolution pouvant aller jusqu'à 10 nm. Le microscope électronique est composé d'une source générant des électrons, de lentilles électromagnétiques pour focaliser le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon et de détecteurs permettant de capter les électrons et les rayons X provenant de l'échantillon. Les interactions entre le faisceau d'électrons et l'échantillon peuvent se faire selon plusieurs mécanismes qui vont générer :

- Des électrons secondaires, qui proviennent de la surface et fournissent des informations sur sa nature et sa topographie,
- Des électrons rétrodiffusés, qui après avoir pénétré dans le matériau vont subir des collisions avec les atomes de l'échantillon et ressortir, pouvant être captés par le détecteur

associé. Ces électrons fournissent également des informations sur la nature et la topographie de l'échantillon, mais sur une profondeur beaucoup plus importante (qui dépend du voltage utilisé et de la nature de matériau).

- Des rayons X, qui proviennent de la désexcitation des atomes de l'échantillon ayant été excités après absorption d'énergie provenant du faisceau électron. L'énergie des rayons X émis est propre à chaque atome, ce qui permet de déterminer avec précision la nature des atomes présents à l'aide des capteurs dédiés. Cette technique, appelée EDS pour *Energy Dispersive Spectroscopy*, donne la possibilité de faire une cartographie de tous les éléments présents dans la zone observée.

Le microscope utilisé au sein du laboratoire de thermoélectricité de l'École Polytechnique de Montréal est un modèle JEOL JSM-7600 TFE appartenant au Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)². Afin de pouvoir être observés avec ce microscope électronique, les échantillons de Mg₂Si doivent dans un premier temps être enrobés de bakélite conductrice, afin d'empêcher les électrons de s'accumuler dans l'échantillon et de saturer l'observation. Dans un second temps, une étape de sablage poussée est réalisée afin de polir l'échantillon et d'éliminer le plus de rayures possibles pour bien apercevoir la microstructure. Pour cela, différents papiers abrasifs de grammages différents sont tout d'abord utilisés pour le polissage manuel, de 60 jusqu'à 1200 grains / cm². Un polissage plus poussé est réalisé à l'aide de grains de diamant de 250 nm mélangés dans une pâte MetaDi Fluid déposée sur un disque de polissage Struers. Les échantillons sont ensuite lavés à l'acétone; aucune attaque chimique n'est nécessaire pour révéler la microstructure.

Après avoir inséré l'échantillon dans le microscope et fait le vide à 10⁻⁴ Pa, les premières images sont prises avec une tension d'accélération faible (typiquement 5 kV) afin d'avoir une vision nette de la surface de la microstructure. Une analyse EDS est ensuite réalisée pour déterminer la répartition de chaque élément attendu dans la zone observée (dans les grains et joints de grains). Une analyse EDS est également réalisée sur la même zone à 10 puis 15 kV afin de vérifier l'homogénéité de la composition chimique en profondeur.

2.2.5 Diffraction de rayons X

La diffractométrie par rayons X ou XRD pour *X-Rays Diffraction* est une technique optique qui permet de déterminer la structure cristallographique d'un échantillon cristallin. Le principe

physique repose sur la loi de Bragg, qui affirme que lorsqu'un rayon lumineux de longueur d'onde λ_{rayon} rencontre un réseau cristallin de distance inter réticulaire d , il y a diffraction de ce rayon lorsque les couples (θ, n) vérifient la relation suivante, appelée loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda_{rayon} \quad (44)$$

Où θ est l'angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon et n un entier.

Pour un matériau donné, chacun des couples vérifiant cette relation va engendrer un pic de diffraction lors de la mesure, avec une intensité relative fixée. Une des mesures la plus simple qui permet de détecter ces pics est appelée un balayage « θ - 2θ » en raison de l'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté, comme représenté sur la Figure 2-7. Chacun de ces pics correspond à un plan précis du réseau cristallin et est représenté par les indices de Miller ($h k l$) associés. Dans le cas du Mg₂Si, la liste des pics de diffraction ainsi que leur intensité relative (normalisée au pic de plus haute intensité de diffraction correspondant au plan (2 2 0)) et les plans cristallins associés sont présentés dans le Tableau 2-1. Les données de références sont extraites du PDF 00-034-0458 (pour *Powder Diffraction File*), un fichier de l'ICDD (Centre International des Données de Diffraction) qui contient des informations sur la structure cristallographique du Mg₂Si.

Tableau 2-1 Position angulaire, identification et intensité relative de chaque pic de diffraction du Mg₂Si selon le PDF 00-034-0458

Angle (2θ)	40.13°	47.43°	49.86°	58.03°	63.83°	65.7°
Indices de Miller	(2 2 0)	(3 1 1)	(2 2 2)	(4 0 0)	(3 1 1)	(4 2 0)
Intensité relative	100%	15%	5%	15%	10%	3%

Afin de faire une mesure de diffraction de rayons X, la surface de l'échantillon doit être parfaitement plane, afin de s'assurer que les rayons diffractés soient bien captés par le détecteur à l'angle correspondant. Pour ce faire, plusieurs étapes de sablage manuel sont requises, en utilisant du papier abrasif allant de 60 à 1200 grains /cm². Les échantillons sont ensuite lavés à l'acétone et prêts à être caractérisés.

Le protocole expérimental d'une mesure de diffraction de rayons X est assez simple puisque le logiciel fourni par Bruker s'occupe de faire la mesure sans intervention humaine. L'utilisateur doit seulement réaliser l'alignement de l'échantillon avec le système de mesure, puis rentrer les paramètres souhaités pour la mesure. Les scans θ - 2θ sur les échantillons de Mg_2Si ont été réalisés entre 35° et 70° (2θ) avec un pas de 0.01° et un temps d'intégration de 0.5 s. En utilisant ces paramètres, la mesure dure environ 30 minutes. L'identification des pics est ensuite possible à grâce au logiciel fourni par Bruker DIFFRAC.SUITE.

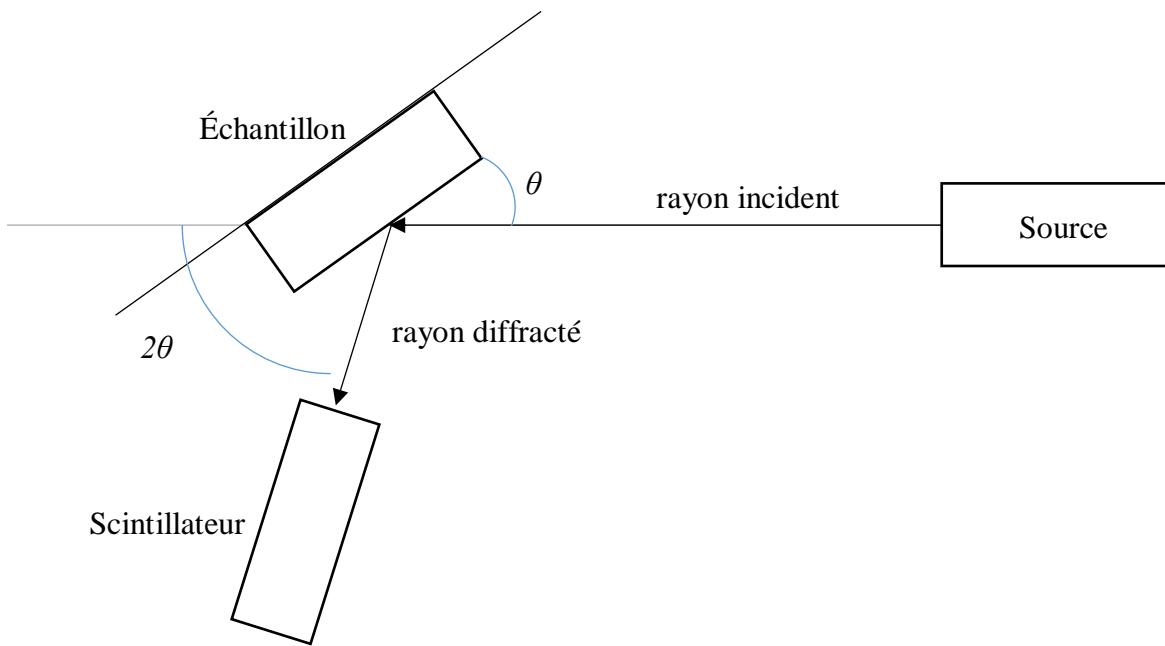


Figure 2-7 Schéma d'un scan θ - 2θ en configuration de Bragg

CHAPITRE 3 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

Ce chapitre présente les expériences de caractérisation réalisées sur les échantillons obtenus par extrusion à chaud afin de mieux comprendre les effets du processus sur les différentes propriétés du Mg₂Si. Plusieurs études ont été réalisées sur ces propriétés ainsi que sur l'optimisation du processus d'extrusion et sont présentées comme suit :

- Description de la microstructure des échantillons obtenus,
- Présentation du rôle et quantification de la présence de l'oxygène pendant l'extrusion et à l'intérieur du matériau,
- Caractérisation de la répétabilité du processus d'extrusion à chaud,
- Étude sur le comportement isotrope des échantillons de Mg₂Si obtenus,
- Étude sur l'influence de la température d'extrusion sur les propriétés du matériau.

Comme cela a été précédemment indiqué dans le chapitre 2, la quantité de matière extrudée n'est pas suffisante pour obtenir des échantillons qu'il est possible de caractériser. De plus, lors de l'extrusion, les déformations générées par le passage du matériau à travers la filière d'extrusion de forme conique jouent un rôle primordial sur la structure et les propriétés du matériau. À ce titre, tous les échantillons présentés dans ce mémoire proviennent du bas de la filière d'extrusion et sont donc comparables en termes de déformations plastiques subies. L'étude du passage dans la filière d'extrusion et de ses conséquences sur les différentes propriétés du matériau est présentée dans l'article *Microstructure and thermoelectric properties of hot extruded Sb-doped Mg₂Si using MoS₂ nano-particles as lubricant*, qui fait l'objet du chapitre 4.

3.1 Microstructure

Un grand nombre d'analyses au MEB a permis de s'assurer que la microstructure des échantillons de Mg₂Si produits par extrusion à chaud est homogène. Un exemple de cliché de microstructure pris à grande échelle est présenté en Figure 3-1 et utilise le détecteur LABE (*Low Angle Backscattered Electrons*) qui permet de mettre en avant le contraste chimique, les éléments brillants possédant un numéro atomique plus élevé et les éléments sombres un numéro atomique plus faible que le numéro atomique moyen observé.

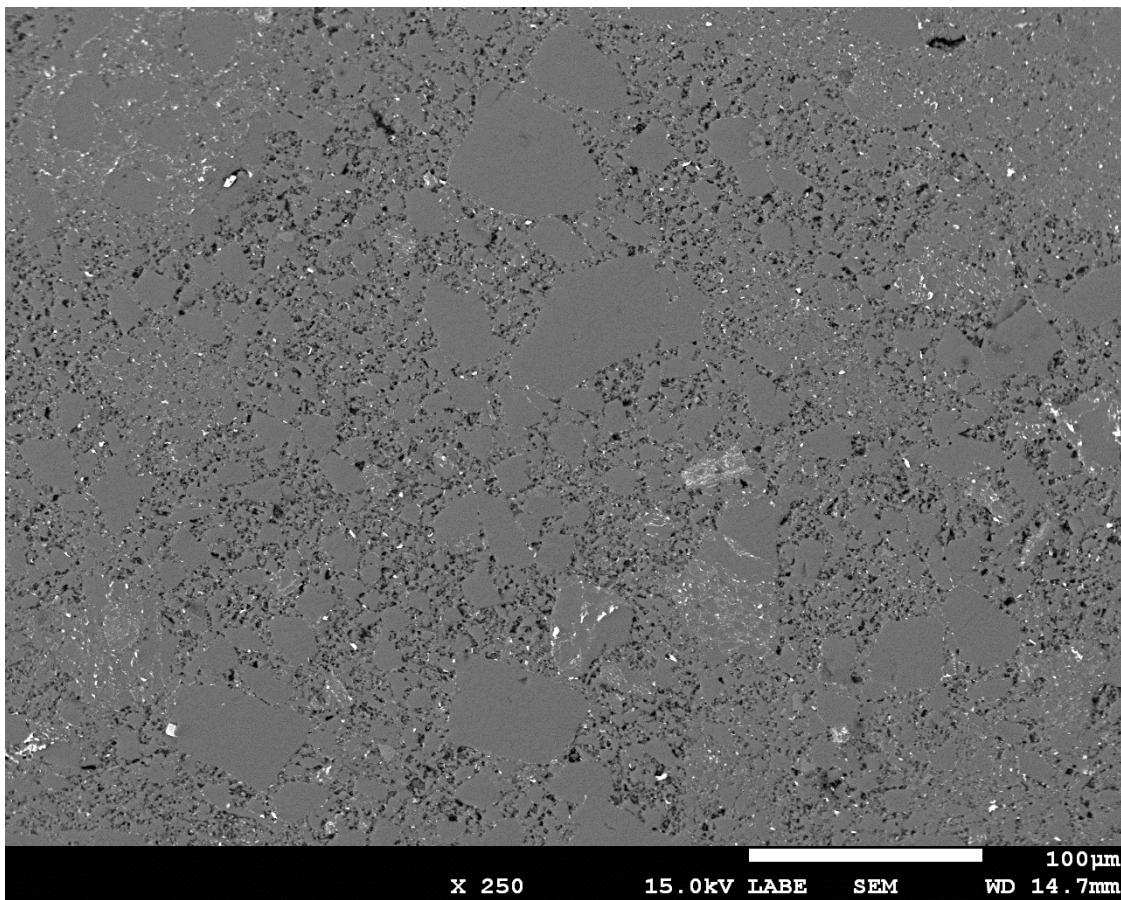


Figure 3-1 Microstructure de l'échantillon 1711 avec une tension d'accélération des électrons de 15kV en utilisant le détecteur LABE

Comme il est possible de le voir sur la Figure 3-1, les tailles de grains s'étendent de quelques microns à plusieurs dizaines de microns. Les éléments sombres visibles sur cette image correspondent à la porosité microscopique des échantillons (taches noires) et aux joints de grains (couleur gris foncé). À l'instar de l'échantillon 1711, les échantillons présentent tous des grains

de Mg₂Si entourés de joints de grains où les particules de MoS₂ et l'oxygène ont tendance à se concentrer, comme cela est confirmé par les analyses EDS réalisées. La distribution des tailles de grains et la quantification de l'oxygène présent sont des sujets traités plus tard dans ce chapitre.

Si la microstructure est globalement homogène, certaines régions des surfaces observées présentent un comportement singulier, et font l'objet d'une étude rapide dans la suite de cette section.

Au cours des différentes analyses au microscope, certains échantillons ont montré la présence de phases secondaires à l'intérieur de grains de Mg₂Si, ou rassemblées en amas, comme le montrent les Figure 3-2 et Figure 3-4. Les analyses EDS, représentées par le spectre numéro 19 et le spectre numéro 31 reconnaissables à leur contour rouge, ont identifié ces phases comme du silicium à plus de 96 % et du zinc à plus de 85 %. Ces deux scans sont présentés dans les Figure 3-3 et Figure 3-5. La présence de ces phases secondaires est inexplicable mais pourrait provenir d'impuretés présentes dans la poudre de Mg₂Si initiale. Cependant, la surface de ce type de phase secondaire est inférieure à 0.1 % de la surface totale observée pour chaque échantillon où ce genre de phase a été observé. Il est donc raisonnable de penser que les propriétés thermoélectriques et mécaniques du matériau ne sont pas affectées par ces phases secondaires.

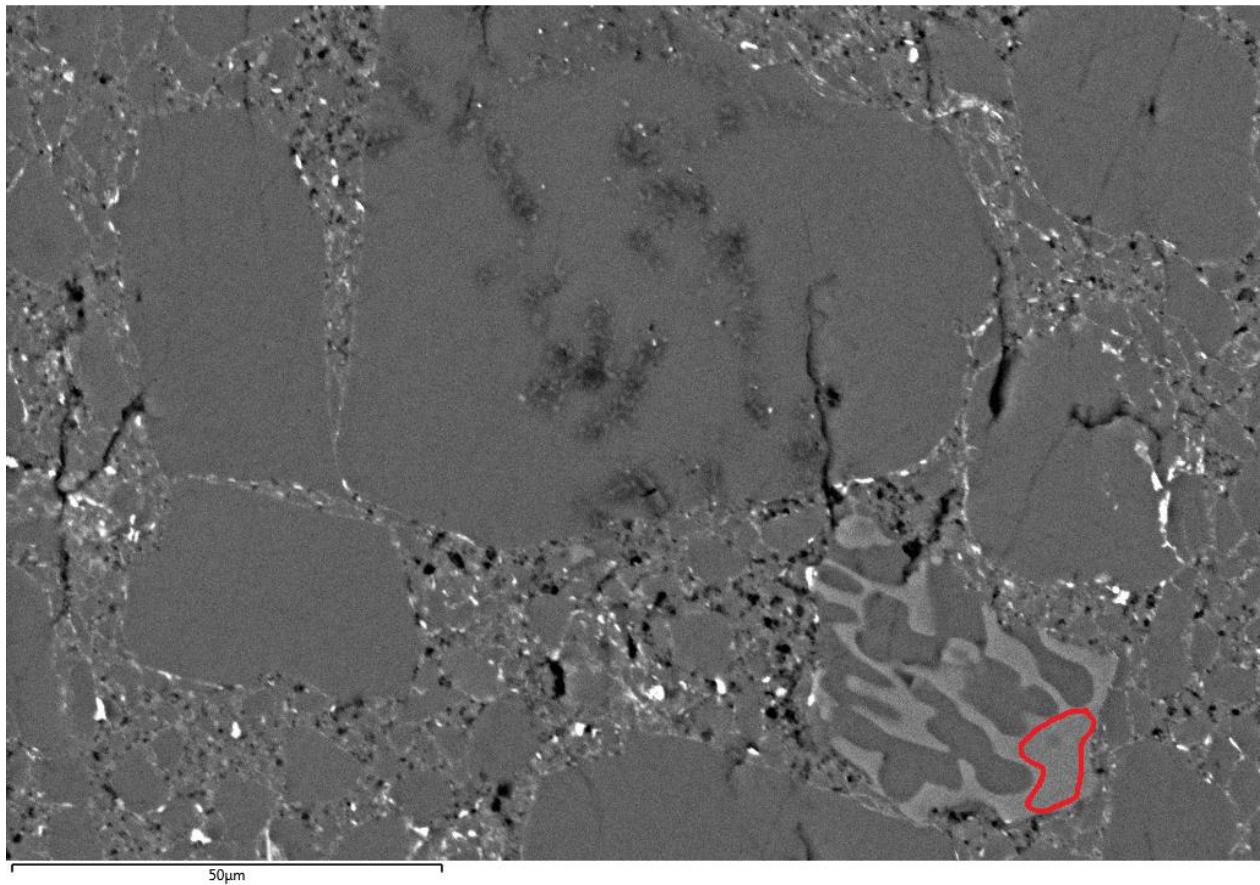


Figure 3-2 Phase secondaire de silicium à l'intérieur d'un grain de Mg_2Si dans l'échantillon 1706. Les taches grises au centre de l'écran correspondent à des particules de diamant résiduelles suite au polissage. Le cercle rouge correspond au spectre EDS numéro 19



Figure 3-3 Spectre numéro 19 de la Figure 3-2

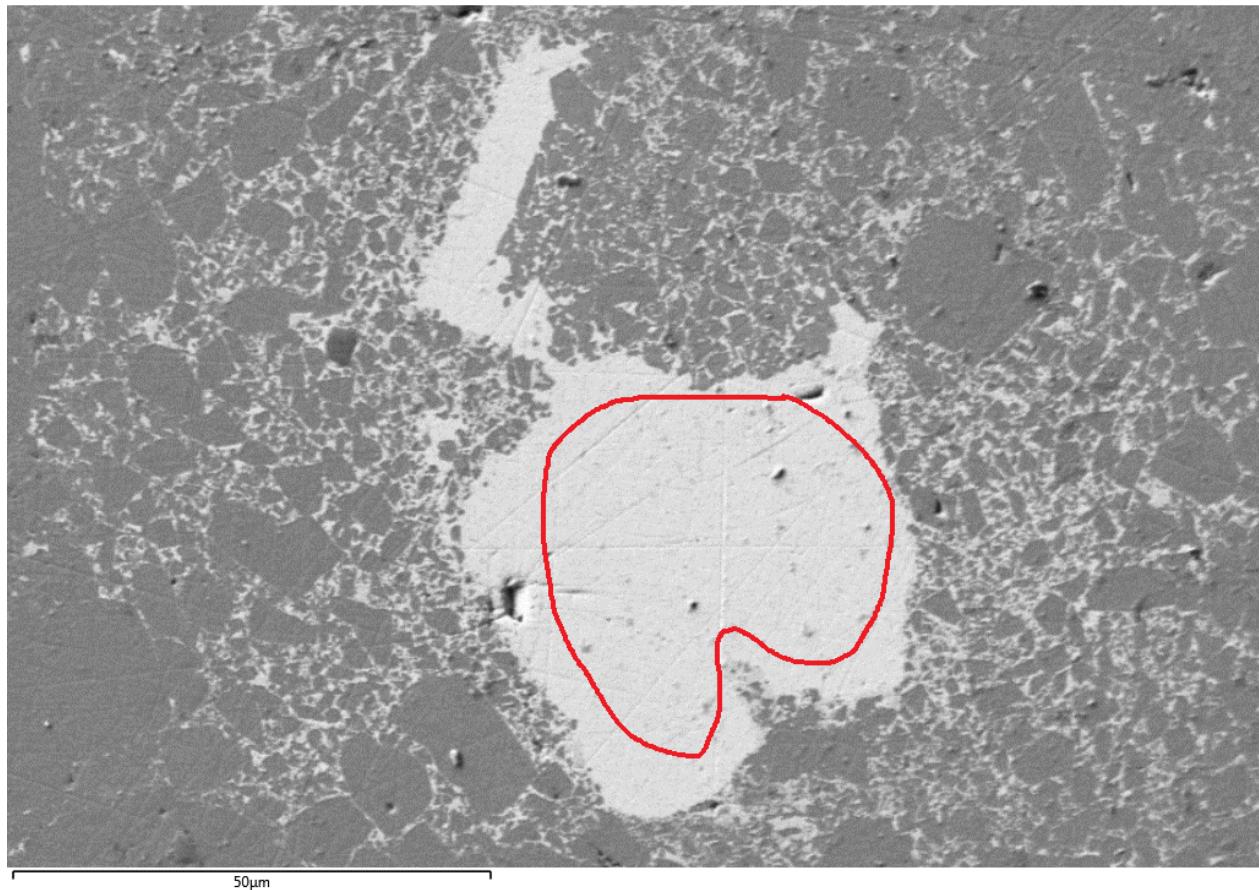


Figure 3-4 Phase secondaire de zinc dans l'échantillon 1712. Le cercle rouge correspond au spectre EDS numéro 31

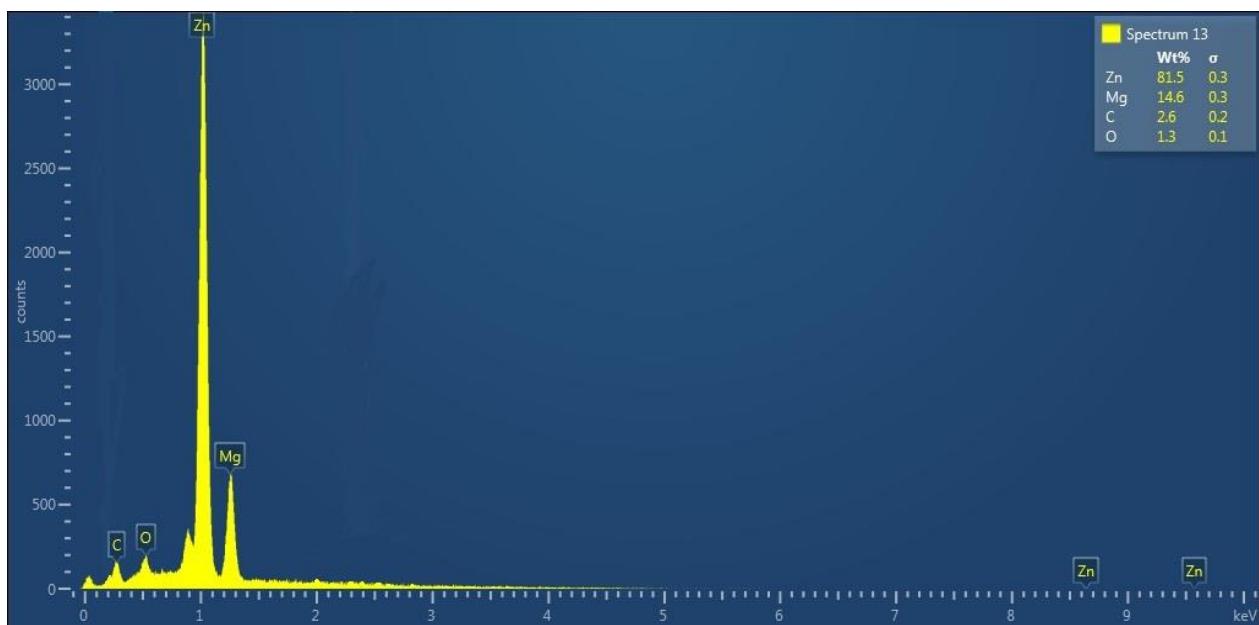


Figure 3-5 Spectre EDS numéro 31 de la Figure 3-4

3.2 Présence d'oxygène

Ainsi que l'a souligné Adrien Bercegol dans son mémoire de maîtrise, le Mg₂Si est un matériau qui a tendance à s'oxyder facilement en présence d'oxygène. L'oxydation est encore plus probable s'il se trouve sous forme de poudre ou lorsque la température est élevée, ce qui est le cas lors d'une extrusion à chaud.

3.2.1 Dans la boîte à gants

Étant donné les résultats de son étude sur l'oxydation du Mg₂Si lors du processus d'extrusion, le laboratoire de thermoélectricité s'est doté d'un détecteur d'oxygène qui permet aujourd'hui de quantifier la présence d'oxygène dans l'atmosphère de la boîte à gants. La présence d'oxydes dans le matériau nuisant gravement à ses propriétés électroniques, il est primordial de la limiter. Par un système de purges répétées, il est possible d'abaisser la quantité d'oxygène dans la boîte à gants à un niveau où l'oxydation de la poudre est limitée. Lors de l'installation du détecteur d'oxygène, il a été possible de déterminer que l'étanchéité de la boîte à gants était très mauvaise. Une surveillance du niveau d'oxygène a été mise en place pendant plusieurs jours afin de quantifier l'évolution de la présence d'oxygène. La Figure 3-6 représente l'évolution de la quantité d'oxygène présente dans la boîte à gants au cours du temps pendant et après une purge à l'argon qui permet de descendre cette quantité d'oxygène en dessous de 50 ppm.

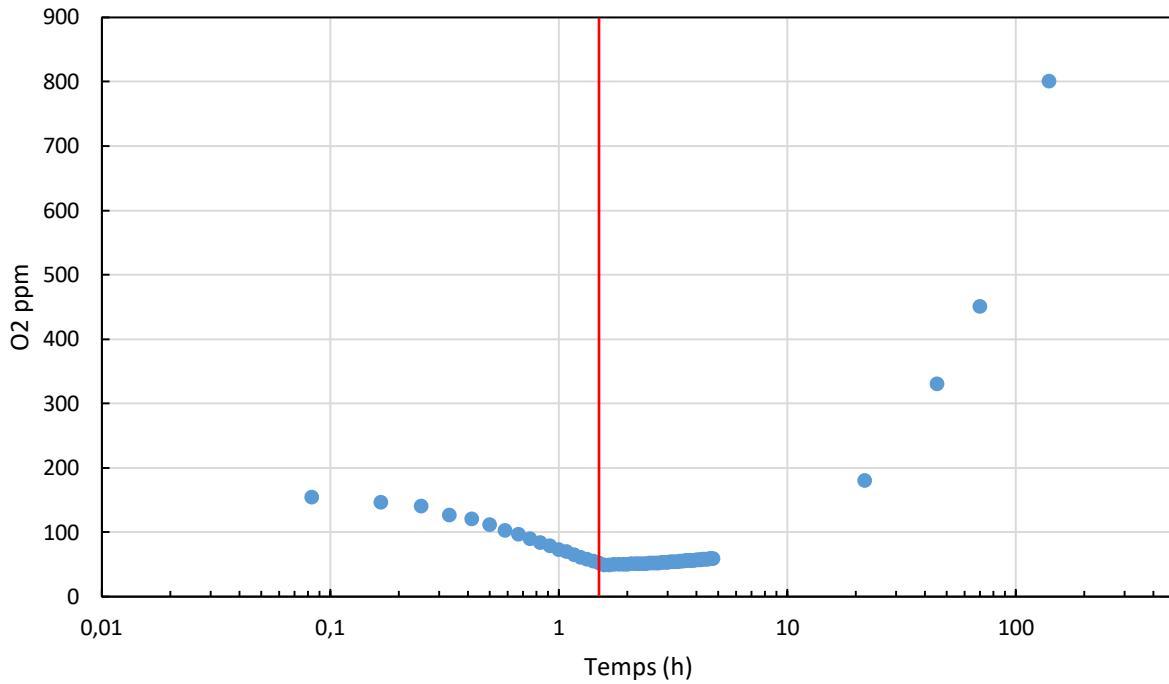


Figure 3-6 Évolution de la quantité d'oxygène dans la boîte à gants au cours du temps. La purge est arrêtée 1h30 après le début des mesures. Cet instant est représenté par un trait vertical rouge

Cette étude permet à la fois de quantifier l'effet d'une purge et la vitesse à laquelle la présence d'oxygène augmente après la fin de cette purge.

Durant la purge mesurée, la quantité d'oxygène est divisée par 2 toutes les 37 minutes environ qui permet de descendre rapidement sous la barre des 50 ppm. Il a été décidé arbitrairement que ce taux d'oxygène inférieur à 50 ppm (moins de 50 molécules d'oxygène sur 1 million de molécules de gaz) était satisfaisant pour réaliser une extrusion. Tous les lots d'extrusion portant un numéro supérieur ou égal à 1706 ont été produits avec une concentration d'oxygène dans la boîte à gants inférieure à 50 ppm. La modélisation de la fuite d'oxygène donne une évolution de la quantité d'oxygène selon une loi puissance de paramètre 0.8. En commençant la purge à 530 ppm et en s'arrêtant à 50 ppm, il suffit donc de 24 h pour que l'oxygène se retrouve en quantité semblable à avant le début de la purge.

L'étape de broyage et le transit du cylindre chargé entre la boîte à gants et la presse sont les deux étapes du protocole expérimental où la probabilité d'oxydation de la poudre est la plus forte, et là où le temps passé en atmosphère non contrôlée doit être minimisé.

3.2.2 Dans le matériau

Après s'être assuré du contrôle de l'atmosphère d'argon de la boîte à gants, des analyses de composition chimique des échantillons sont nécessaires pour déterminer si ce contrôle permet la diminution de la quantité d'oxygène dans le matériau. Cette présence d'oxygène à la surface et à l'intérieur des échantillons est mesurée en microscopie électronique par une analyse EDS. En faisant varier l'énergie d'accélération des électrons, il est possible de déterminer la proportion d'oxygène à différentes profondeurs dans l'échantillon. Un exemple de mesure EDS concernant la présence d'oxygène est fournie par le Tableau 3-1, qui présente la concentration massique d'oxygène de l'échantillon 1718.3 (la description de cet échantillon sera faite au début du chapitre 4) ainsi que la profondeur moyenne atteinte par cette mesure en fonction de l'énergie d'accélération des électrons. La valeur de la profondeur sondée est déterminée par le logiciel CASINO, qui simule des trajectoires d'électrons dans un matériau et les rayons X émis en utilisant la méthode de Monte-Carlo [42].

Tableau 3-1 Concentration massique d'oxygène dans l'échantillon 1718.3 et profondeur moyenne sondée par la technique d'EDS en fonction des différentes énergies d'accélération des électrons.

Énergie des électrons	5 keV	10 keV	15 keV
Concentration massique d'oxygène	3.7 %	2.9 %	2.7 %
Profondeur sondée approximative (nm)	350	1200	2600

La concentration d'oxygène dans le matériau peut également être reliée à la température d'extrusion, dont l'influence sur les différentes propriétés du matériau est étudiée dans la section 3.5. En effet, une température d'extrusion plus élevée implique un risque d'oxydation beaucoup plus important pour le Mg₂Si, malgré le flux d'argon qui traverse le cylindre d'extrusion pendant le processus. La concentration massique d'oxygène en fonction de la température d'extrusion de différents échantillons produits est représentée dans le Tableau 3-2.

Les échantillons 1706 à 1713 ont pu bénéficier de l'atmosphère contrôlée à moins de 50 ppm d'oxygène à l'intérieur de la boîte à gants contrairement à l'échantillon 1704 qui a été produit avec une atmosphère moins maîtrisée. La tendance d'évolution de la concentration massique d'oxygène à l'intérieur de ces échantillons est assez nette, puisqu'elle varie entre 1.3%

pour l'échantillon 1706 extrudé à 530 °C et 3.4% pour l'échantillon 1713 extrudé à 600 °C. L'échantillon 1711 présente un comportement isolé avec une concentration massique d'oxygène de 4.5 %. L'incertitude (non relative) associée à ces mesures est inférieure à 0.1%.

Tableau 3-2 Concentration massique d'oxygène dans les échantillons 1704, 1706 et 1710 à 1713.

Numéro d'extrusion	Température d'extrusion (°C)	Concentration massique d'oxygène à 15 keV
1713	600	3.4 %
1712	585	2.6 %
1711	570	4.5 %
1710	550	1.8 %
1706	530	1.3 %
1704	515	5.8 %

Les valeurs présentes dans le Tableau 3-2 correspondent à une moyenne du signal obtenu en sondant une zone qui peut grossièrement être assimilée à une sphère de 2.5 µm de diamètre. À une échelle plus petite, la répartition locale de l'oxygène dans les échantillons montre un comportement inhomogène. La Figure 3-7 montre un cliché de l'échantillon 1711 pris avec une tension d'accélération de 15 kV et la carte de la répartition d'oxygène correspondante réalisée par une mesure EDS. Cette carte montre que l'oxygène est principalement localisé au niveau des joints inter granulaires pour l'échantillon 1711. Les mesures similaires réalisées sur d'autres échantillons permettent d'affirmer que c'est le cas pour tous les échantillons de Mg₂Si préparés par extrusion à chaud au laboratoire de thermoélectricité.

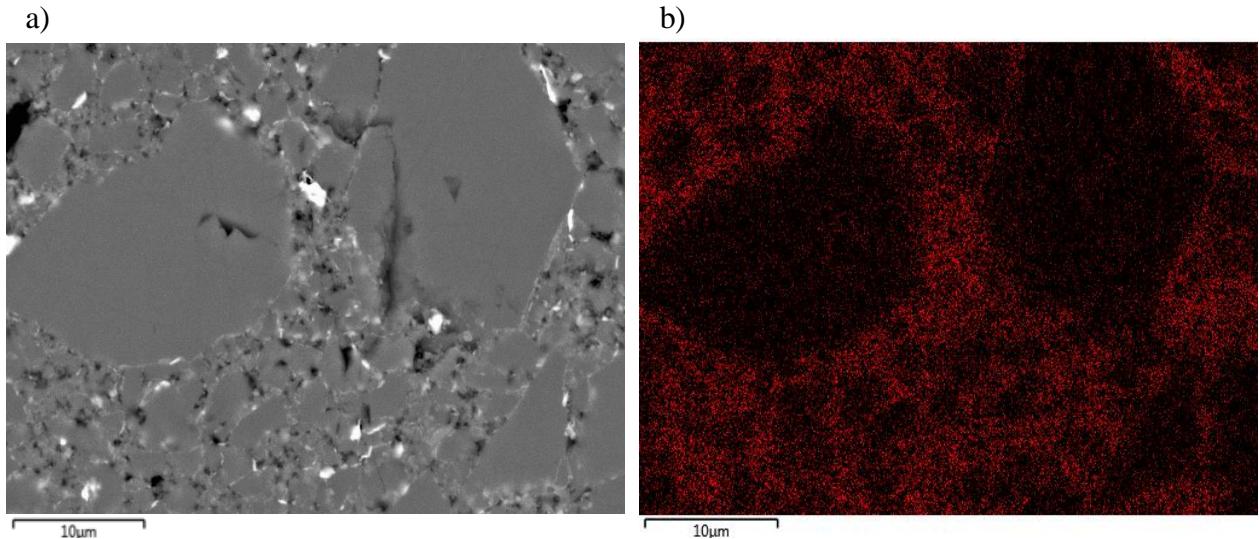


Figure 3-7 Échantillon 1711 : a) Cliché pris à 15kV b) Cartographie EDS indiquant la répartition de l'oxygène le long des joints de grains, dans la même région que a)

Concernant la nature chimique de l'oxyde de surface et de l'oxyde présent en profondeur, la stœchiométrie est encore incertaine. Cependant, en dessous de 710 °C, la présence de MgO est beaucoup plus probable que celle de SiO₂ en raison des différents mécanismes d'oxydation [43].

3.3 Répétabilité du processus d'extrusion

Un des buts de ce projet est de comprendre le fonctionnement du processus d'extrusion à chaud et de l'appliquer au Mg₂Si dans une optique de recherche académique, avec un but industriel certain. Dans ce cadre, la maîtrise de tous les paramètres du processus d'extrusion et sa répétabilité ont une importance capitale. Afin de vérifier que deux extrusions menées avec des paramètres identiques produisent des échantillons avec des propriétés similaires, les extrusions 1713 et 1715 ont été réalisées avec les paramètres suivants :

- 9.62 g de Mg₂Si:Sb (0.5 % at.) + 0.38 g de MoS₂
- Température d'extrusion : 600 °C
- Quantité d'oxygène dans la boîte à gants < 50 ppm
- Vitesse d'extrusion : 0.2 mm/min

Les résultats des différentes mesures thermoélectriques réalisées grâce au ZT-Scanner ainsi que les barres d'incertitude correspondantes sont présentés dans la Figure 3-8. Les valeurs de ZT

des deux échantillons sont très similaires et sont toutes comprises dans le même intervalle d'erreur de mesure. Le comportement en fonction de la température est identique, pour une valeur minimale de 0.02 à température ambiante et une valeur maximale d'environ 0.26 vers 670 K. De la même façon, les valeurs de résistivité électriques mesurées des deux échantillons sont proches autour de 28 $\mu\Omega\text{m}$ et diffèrent de moins de 10%. L'erreur-type liée à la mesure est inférieure à 0.5% de la valeur de la résistivité.

Concernant le coefficient de Seebeck, les deux échantillons présentent un comportement légèrement différent. En effet l'échantillon 1713 présente un coefficient de Seebeck légèrement inférieur au 1715 en valeur absolue, évoluant entre -105 $\mu\text{V/K}$ à température ambiante et -200 $\mu\text{V/K}$ à 700 K contre -115 $\mu\text{V/K}$ à 300 K et -215 $\mu\text{V/K}$ à 700 K pour l'échantillon 1715. Ces deux valeurs correspondent à l'ordre de grandeur habituel des coefficients de Seebeck mesurés au laboratoire pour ce matériau. La différence entre les deux mesures est ici aussi inférieure à 10%.

Les valeurs de conductivité thermique des deux échantillons diminuent classiquement avec la température de mesure et présentent des marges d'erreur plus importantes que les autres paramètres mesurés, ce qui est une conséquence directe de la mesure indirecte de la conductivité thermique. Malgré ces marges d'erreur, la conductivité thermique de l'échantillon 1713 semble être d'environ 20% plus faible que celle de l'échantillon 1715, ce qui est ici aussi directement lié aux mesures des autres paramètres.

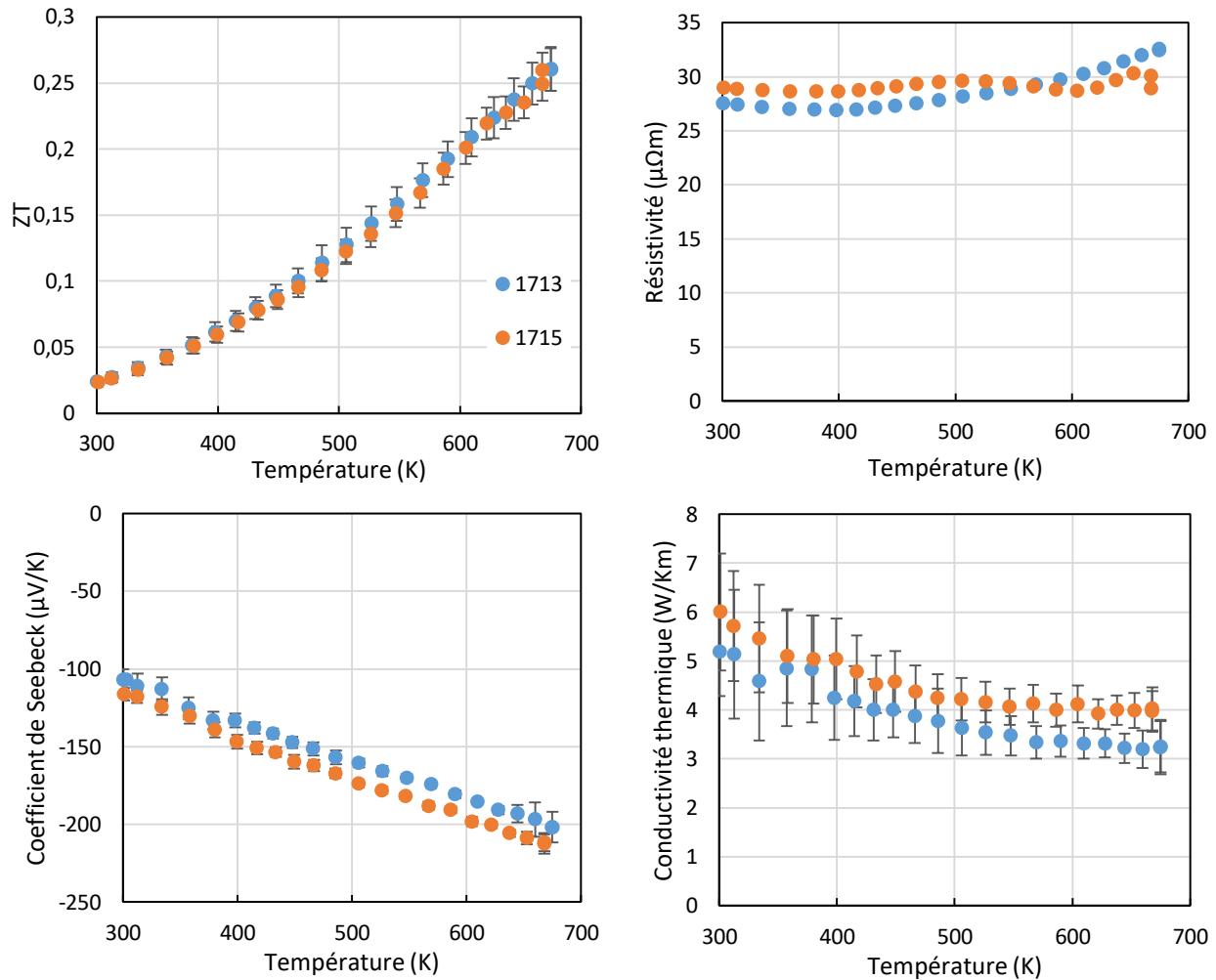


Figure 3-8 Résultats du ZT-Scanner pour les lots d'extrusion 1713 et 1715, obtenus avec les mêmes paramètres d'extrusion

Cette série de mesures permet de mettre en évidence certaines différences entre les propriétés thermoélectriques de deux échantillons extrudés avec le même protocole expérimental. Ces différences pourraient être en partie expliquées par la localisation des échantillons dans la filière à la fin de l'extrusion (choisie en sortie de la filière et au niveau de l'axe central). Il est possible que malgré les précautions prises, les échantillons ne proviennent pas rigoureusement du même endroit. Afin de s'assurer de la répétabilité du processus, il serait judicieux de répéter cette expérience une fois le processus suffisamment maîtrisé pour permettre d'obtenir une tige complètement extrudée. Cependant, si les différences mesurées entre ces deux échantillons ne sont

pas expliquées, elles restent plus faibles que celles observées entre des échantillons dont les paramètres d'extrusion (comme la température d'extrusion) varient.

3.4 Comportement isotrope du matériau

Si la structure cristalline hautement symétrique laisse supposer une forte isotropie des composés de Mg_2Si , il est nécessaire de vérifier que le processus d'extrusion à chaud n'introduit pas de comportement anisotrope. Pour ce faire l'échantillon 1718.3 a été choisi pour subir les tests du ZT-Scanner le long des trois directions géométriques. Les résultats du scan concernant les propriétés thermoélectriques de l'échantillon 1718.3 sont présentés sur la Figure 3-9.

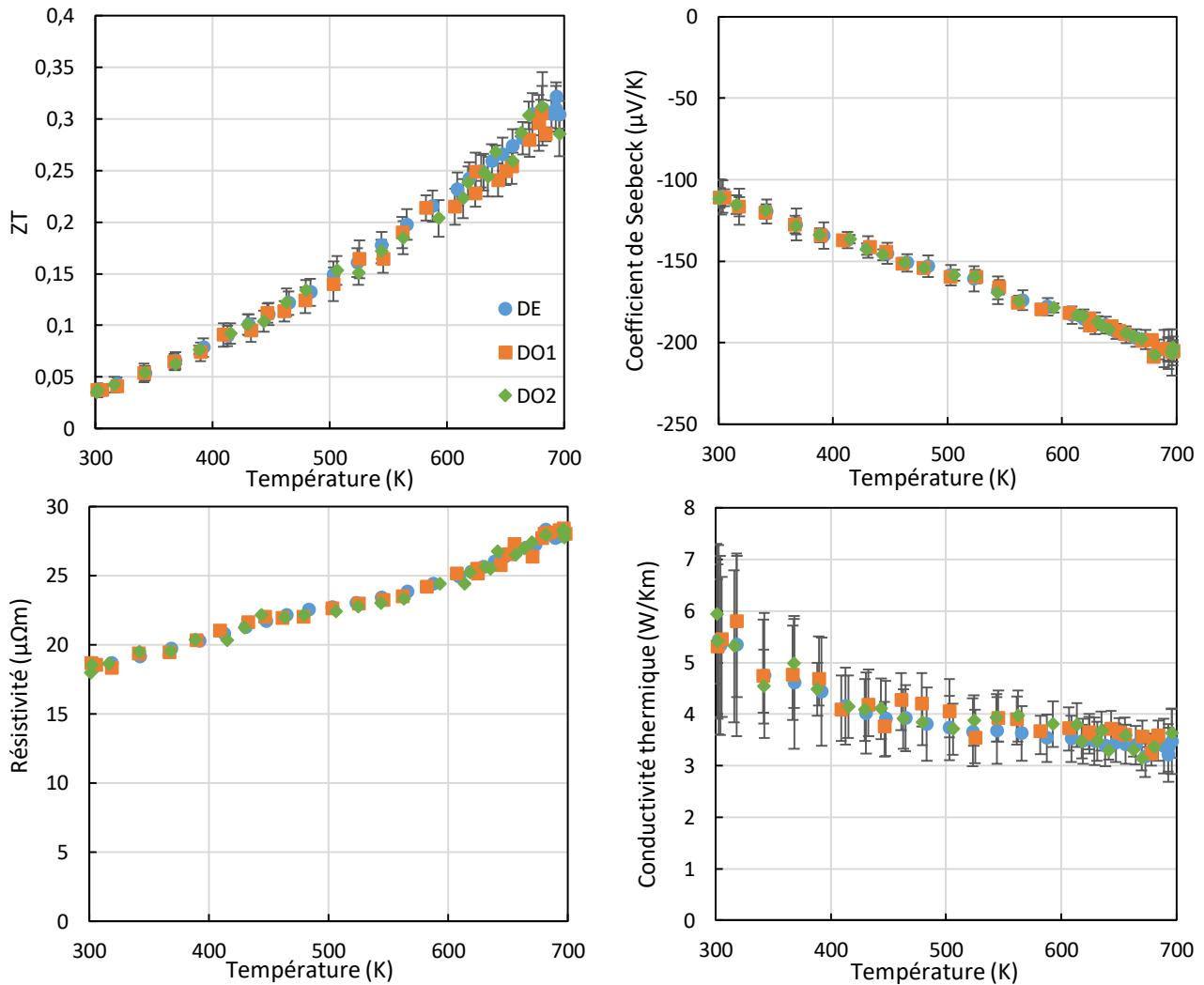


Figure 3-9 Propriétés thermoélectriques de l'échantillon 1718.3 selon la direction d'extrusion DE, et les deux directions orthogonales DO1 et DO2

Tous les paramètres mesurés présentent des valeurs similaires selon les trois directions géométriques, qui sont comprises dans les marges d'erreur des mesures. Cette étude rapide montre que les propriétés thermoélectriques de nos échantillons de Mg₂Si ont un comportement isotrope. Il faut cependant relativiser cette affirmation au regard de la taille (un cube d'environ 5 mm d'arête) et de l'emplacement (au centre et en sortie de la filière d'extrusion) de nos échantillons. Il est possible que les propriétés thermoélectriques du matériau en bord de filière soient différentes entre la direction de l'extrusion et les deux autres directions géométriques.

3.5 Influence de la température d'extrusion

Les paramètres physiques pouvant influencer les propriétés du matériau lors du processus d'extrusion sont nombreux. On peut citer la pression, la température ou bien la vitesse d'extrusion comme paramètres aisément modifiables lors d'une expérience d'extrusion. La géométrie et la composition chimique des pièces nécessaires au processus d'extrusion telles que le cylindre ou la filière d'extrusion ont également une importance primordiale [38]. L'objectif de cette section est de montrer les résultats obtenus quant à l'étude de l'influence de la température d'extrusion sur les propriétés mécaniques et thermoélectriques du Mg₂Si. La motivation de cette étude provient initialement de l'observation d'une valeur de ZT plus grande pour l'échantillon 1705 ayant été extrudé à 530 °C au lieu de 515 °C pour tous les échantillons précédents, découlant principalement d'une résistivité électrique plus faible. Les autres paramètres d'extrusion étant les mêmes, il a été décidé d'étudier quelles pouvait être l'influence de la température d'extrusion sur les propriétés thermoélectriques du Mg₂Si. Dans ce but, une série d'extrusions a été réalisée avec des températures variant de 530 à 600 °C. La quantité d'oxygène présente dans ces échantillons a déjà été présentée dans le Tableau 3-2. Comme indiqué en début de chapitre, tous les échantillons ont été extraits de la zone correspondant à la sortie de la filière et au niveau de l'axe central. Les autres paramètres d'extrusion fixés sont les suivants :

- Vitesse d'extrusion : 0.2 mm/min.
- 9.62g de poudre de Mg₂Si:Sb (0.5 at. %) + 0.38g MoS₂ (2 at. %).
- Force d'extrusion limite de 16 tonnes.

La température de 600 °C est la température la plus haute à laquelle il a été possible de réaliser une extrusion sans endommager l'outillage du laboratoire. L'échantillon 1704,

précédemment extrudé à 515 °C dans ce projet [44] sert de référence à cette série d'extrusions. Il n'a pas bénéficié de l'atmosphère contrôlée de la boîte à gants. Le Tableau 3-3 rassemble les informations importantes sur les paramètres d'extrusion de tous ces échantillons.

Tableau 3-3 Température d'extrusion et quantité d'oxygène dans la boîte à gants avant le début des manipulations pour chaque échantillon de cette étude.

Échantillon	1704	1706	1710	1711	1712	1713
Température d'extrusion (°C)	515	530	550	570	585	600
Concentration en O ₂ ppm	-	49	47	47	48	49

3.5.1 Propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques des différents échantillons obtenus après cette série d'extrusions ont été mesurées grâce au ZT-Scanner. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la Figure 3-10. Pour des raisons de lisibilité, les barres d'erreurs ne sont pas présentées ici mais leurs ordres de grandeurs sont ceux annoncés dans la section 2.2.3, à savoir une erreur quasi-nulle pour la résistivité, une erreur relative de 5% pour le coefficient de Seebeck et la figure de mérite, et une erreur relative de 15% pour la conductivité thermique. La contribution du réseau à la conductivité thermique a été calculée en utilisant la loi de Wiedemann-Franz comme présenté dans la section 1.4.

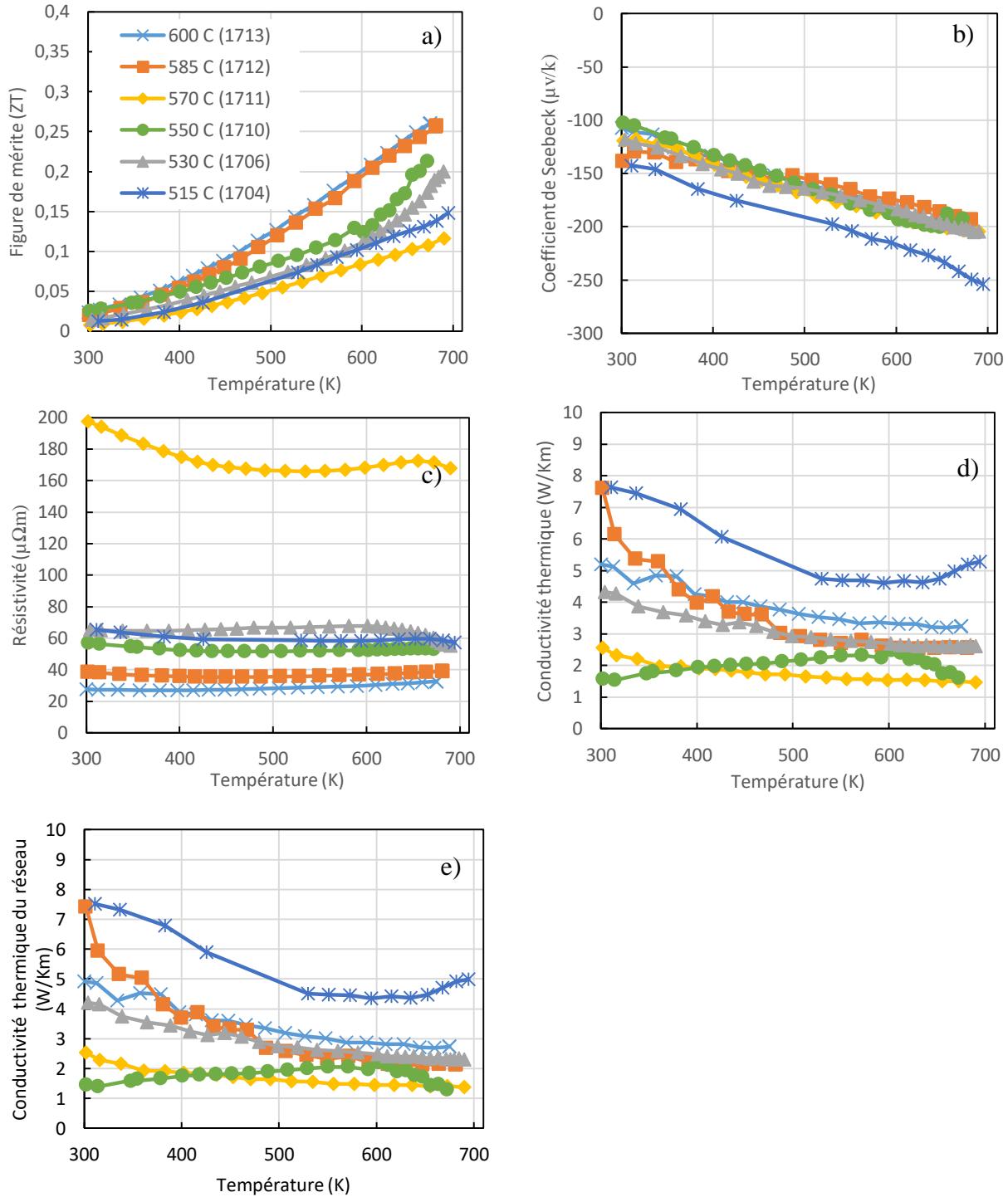


Figure 3-10 Propriétés thermoélectriques des échantillons extrudés à différentes valeurs de température d'extrusion en fonction de la température de mesure : a) Figure de mérite sans dimension (ZT) b) Coefficient de Seebeck c) Résistivité électrique d) Conductivité thermique e) Conductivité thermique du réseau cristallin

Une tendance en fonction de la température peut être observée sur les Figure 3-10 a) et c). La valeur de ZT semble en effet augmenter avec la température d'extrusion, les différences entre les échantillons étant plus importantes à une température de mesure élevée. Les valeurs de figure de mérite maximales obtenues pour des températures comprises entre 675 et 700 K selon les mesures vont de 0.12 à 0.26. L'échantillon 1711 possédant une température d'extrusion de 570 °C montre les valeurs les plus faibles de ZT parmi tous les échantillons mesurés et ne fait pas partie de la tendance globale de hausse de ZT avec la température d'extrusion.

De la même façon, toujours à l'exception de l'échantillon 1711, la résistivité électrique semble également diminuer avec l'augmentation de la température d'extrusion. Ces valeurs mesurées de résistivité électrique sont comprises entre 26 et 65 $\mu\Omega\text{m}$, avec un comportement relativement stable en fonction de la température de mesure.

Concernant le coefficient de Seebeck, tous les échantillons présentent le même comportement avec des valeurs oscillant entre -100 et -140 $\mu\text{V/K}$ à 300 K et entre -190 et -210 $\mu\text{V/K}$ à 700 K, à l'exception de l'échantillon 1704 (température d'extrusion de 515 °C) qui s'écarte de la valeur moyenne de façon inexplicable. Hormis cet échantillon particulier, toutes les autres valeurs correspondent aux mesures typiquement obtenues dans notre laboratoire.

Les valeurs de conductivité thermique ne montrent en revanche aucune tendance nette avec la température d'extrusion et sont très dispersées, évoluant entre 1.6 et 7.6 W/m.K à la température de la pièce et entre 1.5 et 5.3 W/m.K à 700 K. Cependant, si l'on exclut les échantillons 1711 (comportement isolé) et 1704 (n'appartient pas à la série d'extrusions), une légère tendance à la hausse avec la température d'extrusion peut être devinée. Les échantillons 1710 et 1711 (températures d'extrusion respectives de 550 et 570 °C) montrent également des valeurs inférieures à celles observées habituellement pour ce matériau. Concernant la contribution du réseau cristallin à la conductivité thermique, les valeurs sont légèrement inférieures d'environ 10%, ce qui signifie que la contribution des porteurs de charge à la conductivité thermique est très faible. Il faut cependant noter que l'erreur relative relevée pour cette mesure est de 15%, ce qui est élevé au vu des valeurs proches de conductivité thermique à haute température.

3.5.2 Propriétés de transport électronique

Les propriétés de transport électronique des échantillons issus de cette série d'extrusion, à savoir la concentration et la mobilité des porteurs de charge ont été mesurées par effet Hall à la température de la pièce et sont représentées sur la Figure 3-11. Ces valeurs sont en concordance avec la conductivité électrique mesurée par le ZT-Scanner à la température de la pièce, relativement aux incertitudes relatives respectives.

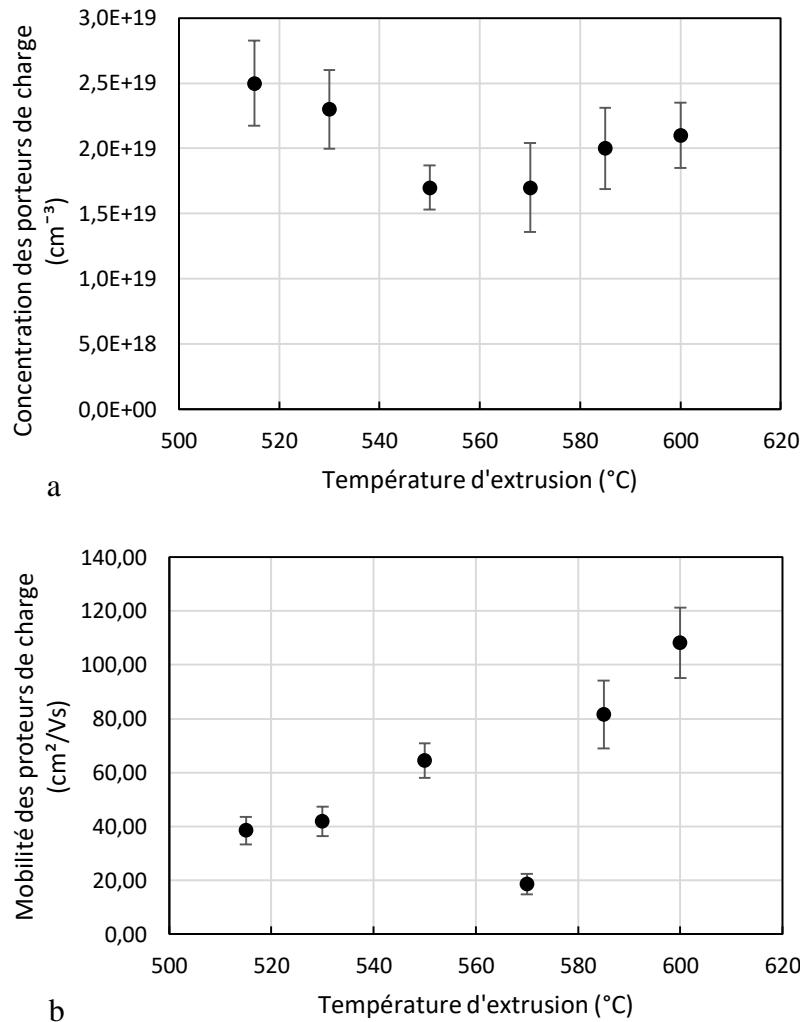


Figure 3-11 Concentration (a) et mobilité (b) des porteurs de charge des échantillons 1704, 1706, et 1710 à 1713 mesurées à 300 K en fonction de la température d'extrusion

Ces mesures présentent des valeurs de concentration de porteurs de charge autour d'une moyenne de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ avec une dispersion importante. La mobilité des porteurs de charge semble en revanche augmenter avec la température d'extrusion de $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une température

d'extrusion de 515 °C jusqu'à 110 cm²/Vs pour une température d'extrusion de 600 °C. L'échantillon 1711 (extrudé à 570 °C) présente ici aussi un comportement isolé s'éloignant de la tendance globale, en accord avec la mesure de résistivité de la Figure 3-10-c.

3.5.3 Microstructure

Différentes propriétés de structure des échantillons produits à différentes températures d'extrusion sont présentées ici.

- La porosité des cinq échantillons a été mesurée en utilisant la méthode d'Archimède, les résultats sont présentés dans la Figure 3-12.

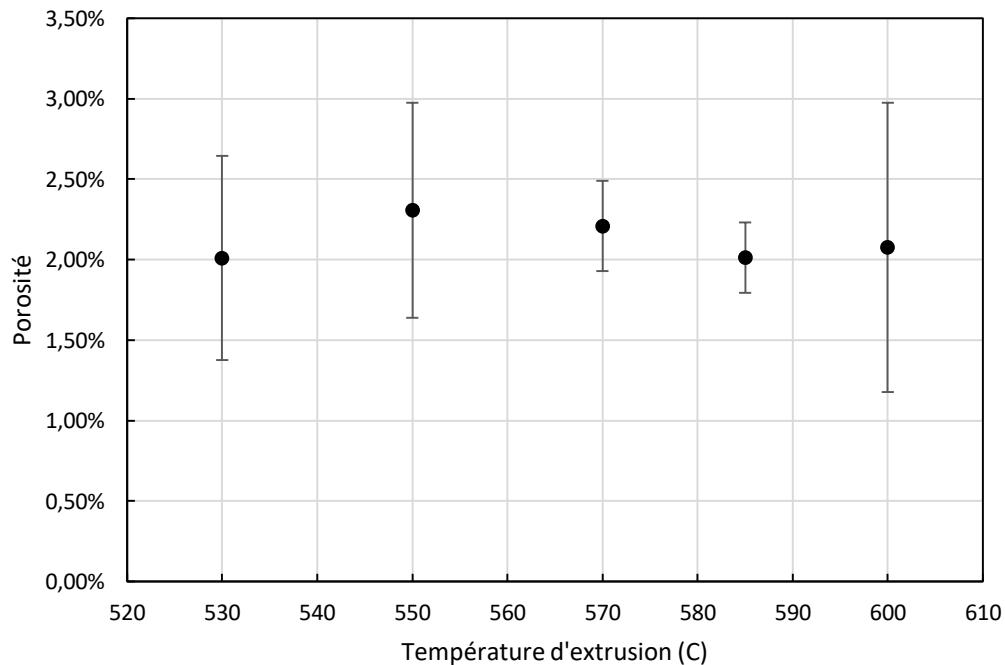


Figure 3-12 Porosité des échantillons 1706, et de 1710 à 1713 déterminée selon la méthode d'Archimède

Selon le poids de l'échantillon testé, l'incertitude de la mesure peut être assez élevée (presque 50 % pour l'échantillon 1713 extrudé à 600 °C). La première observation est le fait que tous les échantillons mesurés présentent une porosité identique par rapport aux marges d'incertitude observées, aux alentours de 2%. Ceci n'est pas étonnant car la même vitesse d'extrusion et la même pression limite, qui sont les deux paramètres qui influent le plus sur la porosité, ont été fixées pour toute la série de mesures.

- Des mesures de XRD ont été réalisées sur les cinq échantillons afin de déceler d'éventuelles différences dans la structure cristallographique. Les échantillons ont tous présenté des résultats similaires, bien en dessous des marges d'erreur associées aux mesures. Le scan θ - 2θ de l'échantillon 1710 est présenté en Figure 3-13, et est représentatif des scans des autres échantillons.

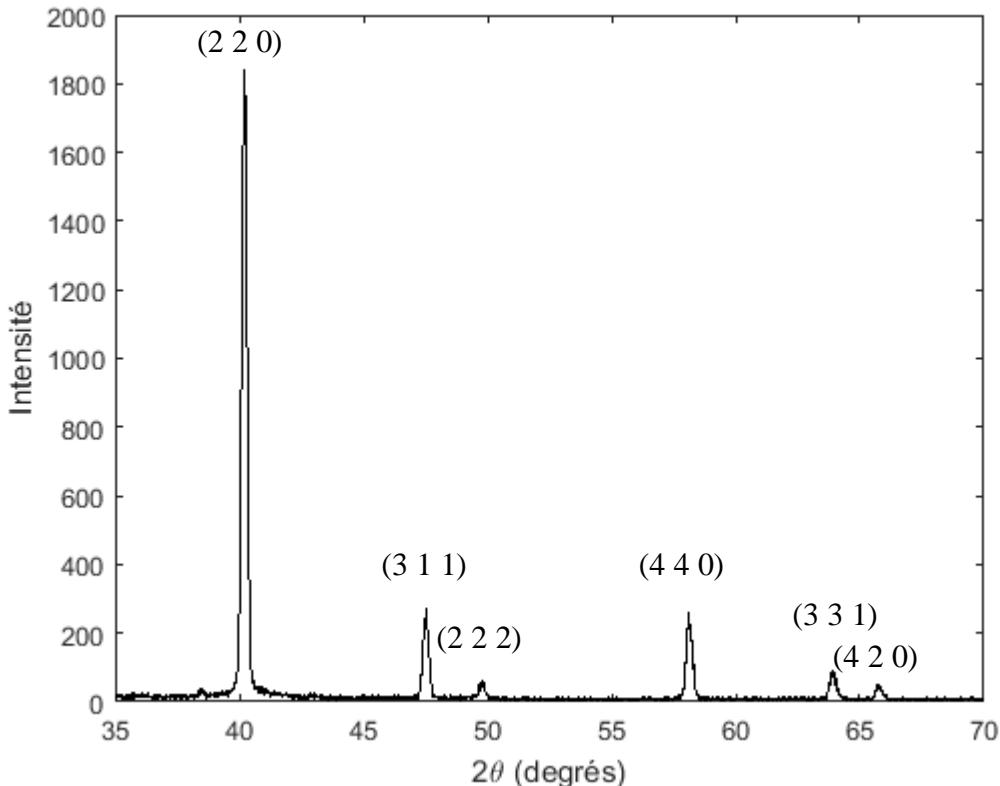


Figure 3-13 Scan θ - 2θ de l'échantillon 1710 entre 35° et 70° . Le pas est de 0.01° pour un temps d'intégration de 0.5 s.

Les scans obtenus montrent une correspondance très forte avec la référence présentée dans la section 2.2.5. De plus, aucune trace d'oxyde n'est visible sur les différents scans.

- Une série d'analyses au MEB a également permis de révéler la microstructure de cinq échantillons parmi les six étudiés dans cette section. L'échantillon 1704 n'a pas pu être observé. Certains des clichés obtenus sont présentés en Annexe A.

L'utilisation du logiciel Clemex Captiva permet de lister les grains visibles dans une image en fonction de la surface qu'ils occupent à l'écran. Une modélisation utilisant la loi de distribution

log-normale est ensuite réalisée et permet de déterminer les tailles moyennes des grains des différents échantillons, qui correspondent aux espérances de leurs distributions respectives. La Figure 3-15 présente un exemple de sélection des grains par leur taille dans le cas de l'analyse de l'échantillon 1706. La Figure 3-16 présente la modélisation log-normale appliquée à la distribution des tailles de grains de l'échantillon 1706. Les valeurs moyennes ainsi que les erreur-types associées sont présentées dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 Tailles moyennes des grains des échantillons 1706 et de 1710 à 1713

Échantillon	Poudre	1706	1710	1711	1712	1713
Température d'extrusion (°C)	-	530	550	570	585	600
Taille moyenne (μm)	5.2	6.2	7.2	6.8	7.7	8.2
Erreur type (μm)	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2

Les modélisations des distributions de tailles de grains des cinq échantillons ainsi que des particules de poudre en utilisant la loi log-normale sont présentées dans la Figure 3-14.

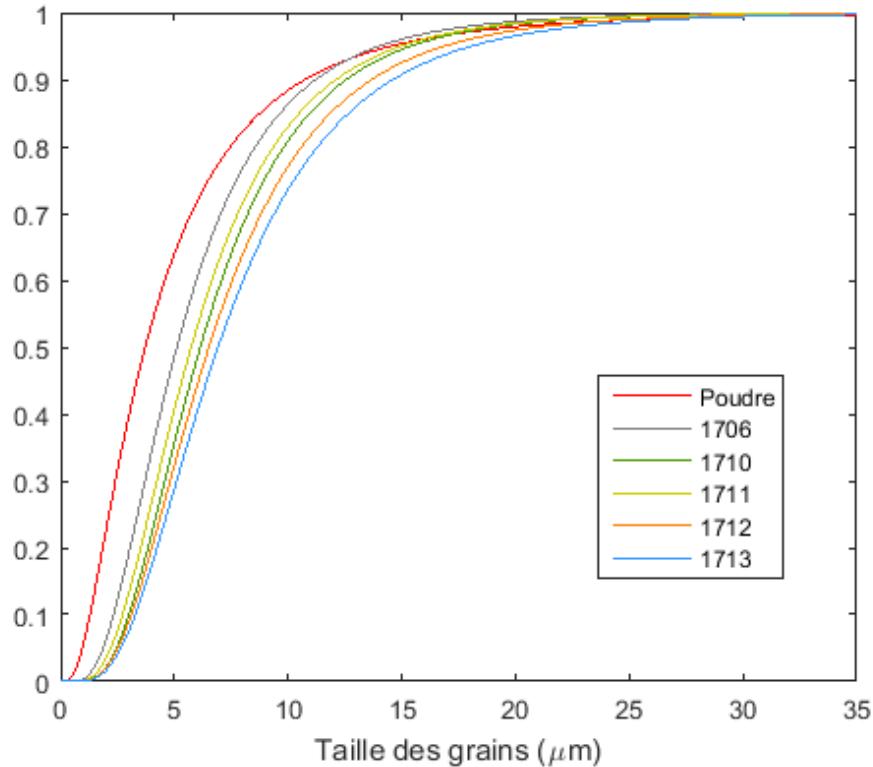


Figure 3-14 Fonction de répartition des distributions de tailles de grains des échantillons 1706 et de 1710 à 1713 ainsi que des particules de poudre

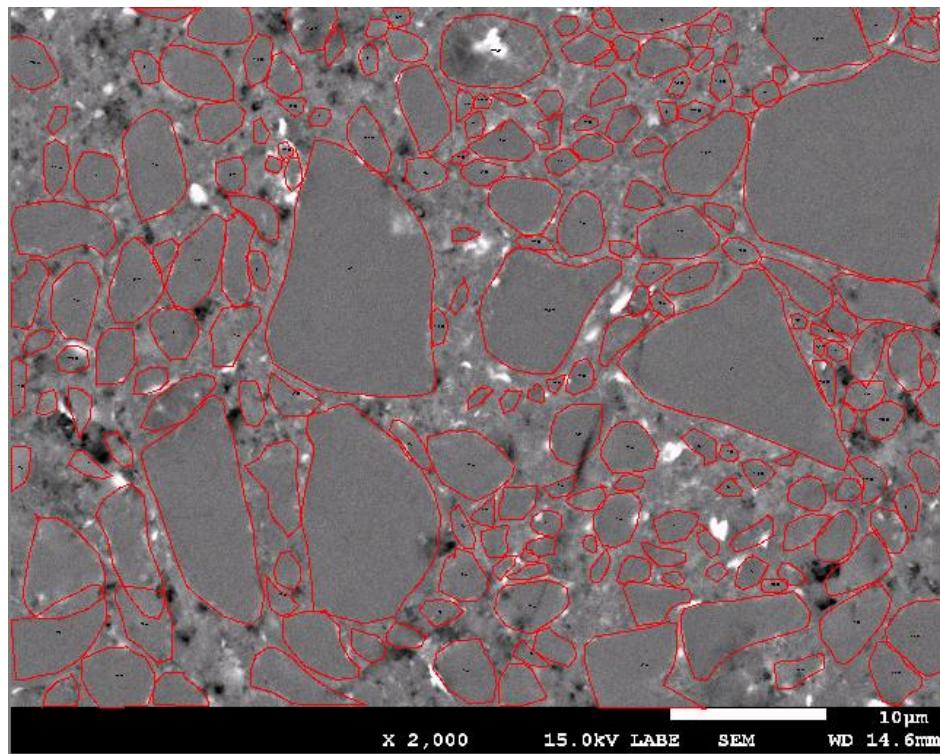


Figure 3-15 Utilisation du logiciel Clemex captiva pour déterminer la distribution de taille de grains pour l'échantillon 1706

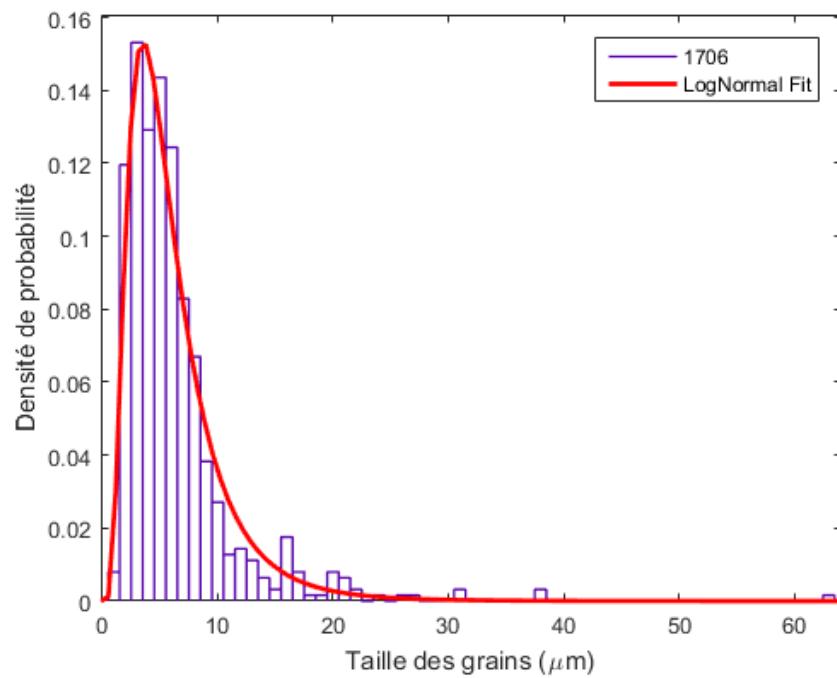


Figure 3-16 Histogramme et modélisation des tailles de grains de l'échantillon 1706 utilisant une loi de distribution log-normale

Les cinq échantillons analysés montrent tous une distribution de tailles de grains supérieure à celle des particules de poudre, ce qui indique qu'un phénomène de croissance des grains a lieu durant le processus d'extrusion. De plus, cette croissance des grains semble être plus importante lorsque la température d'extrusion augmente, comme il est possible de le voir dans l'évolution des tailles moyennes de grains présentée dans le Tableau 3-4. La cinétique de la croissance des grains est donc liée à la température d'extrusion. Tout cela laisse supposer qu'un phénomène de recristallisation ainsi que de croissance des grains se déroule pendant et après la phase de déformation du processus d'extrusion. Une discussion sur ce phénomène sera réalisée dans le chapitre 5 de ce mémoire.

3.6 Cas particulier de l'échantillon 1711

À la lecture de cette section, l'échantillon 1711 présente un comportement anormal par rapport à la tendance d'évolution en fonction de la température d'extrusion observée des autres échantillons étudiés. Cet échantillon présente en effet une résistivité électrique extrêmement élevée et une valeur de ZT plus faible par rapport aux autres échantillons, comme montré dans la Figure 3-10-a et -c. Ces mauvaises propriétés électroniques semblent au premier abord pouvoir être reliées à la quantité d'oxygène dans cet échantillon au vu des valeurs du Tableau 3-2, qui montre une présence d'oxygène plus élevée dans cet échantillon que dans les autres de la même série. L'échantillon 1704 cependant possède une quantité d'oxygène plus importante que le 1711 et montre une résistivité électrique sans commune mesure avec ce dernier, en restant dans le même ordre de grandeur que les autres échantillons. La quantité d'oxygène seule ne peut donc pas expliquer le comportement de l'échantillon 1711. De plus, les mesures de taille de grains montrent une taille moyenne pour le 1711 plus faible que ce que la tendance d'évolution incite à penser. Ceci laisse supposer que le phénomène de recristallisation activé lors du processus d'extrusion s'est déroulé avec une cinétique plus faible dans l'échantillon 1711 que dans les autres échantillons, puisque la taille des grains reste significativement plus grande que celle des particules de poudre, mais plus faible que celle supposée pour une température d'extrusion de 570 °C. La présence de défauts dans la maille cristalline liée à une recristallisation plus lente sera donc plus importante, ce qui pourrait expliquer les propriétés électroniques plus faibles qu'attendues pour cet échantillon, à cause d'une diffusion des électrons plus importante. En représentant la mobilité en fonction de la taille moyenne des grains, on observe un comportement légèrement exponentiel pour l'ensemble

des échantillons excepté le 1711, comme le montre la Figure 3-17. On peut estimer grossièrement à $55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ la mobilité que devrait avoir l'échantillon 1711 pour la taille de grain moyenne mesurée de $6.8 \mu\text{m}$ selon la tendance de cette figure. Cependant la valeur mesurée est de $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ce qui laisse supposer que la mesure de taille moyenne de grains ne peut pas expliquer à elle seule la baisse de mobilité pour l'échantillon 1711.

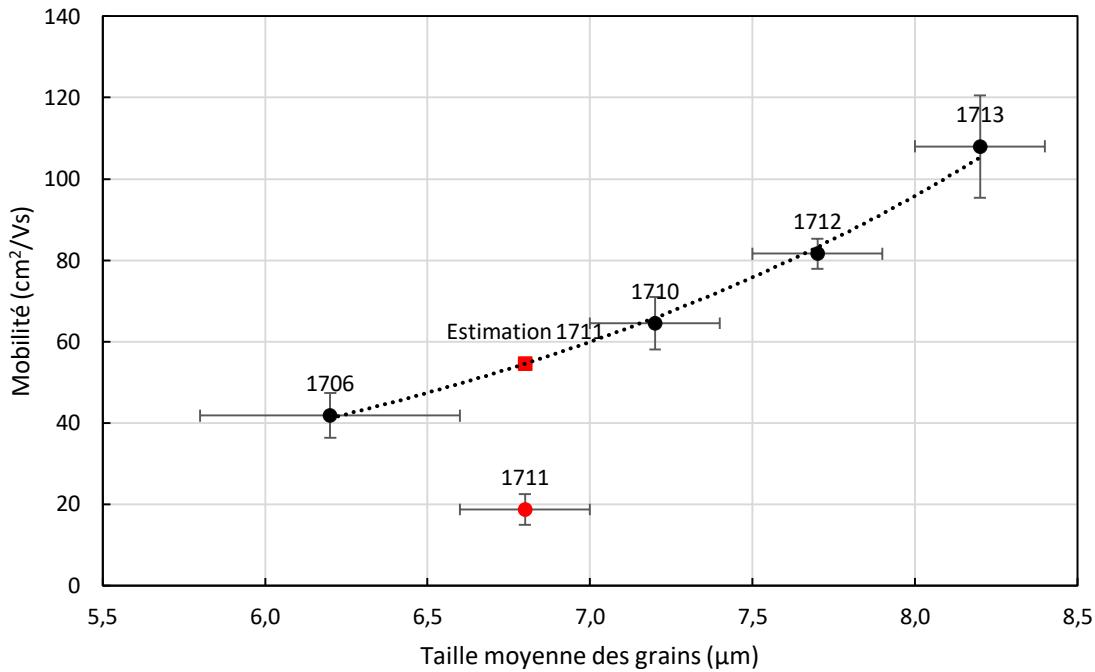


Figure 3-17 Mobilité électrique en fonction de la taille moyenne des grains pour les échantillons 1706, 1710, 1712 et 1713 en noir, et l'échantillon 1711 en rouge à part. La régression est réalisée sur les quatre échantillons en noir.

Le comportement isolé de l'échantillon 1711 ne peut donc pas être expliqué par la présence d'oxygène ni par la taille moyenne des grains. Une étude plus approfondie du phénomène de recristallisation est nécessaire pour comprendre ce comportement. Cette étude sera réalisée dans le chapitre 5.

3.7 Conclusion

À la suite de ces études, il est possible de tirer quelques résultats pour décrire le processus d'extrusion à chaud appliqué au Mg₂Si. Le matériau obtenu est bien homogène et isotrope, avec une distribution de tailles de grains assez étendue, allant du micron à plusieurs dizaines de microns. Les particules de MoS₂, utilisées comme lubrifiant solide et l'oxygène, qui parvient à s'introduire dans le matériau durant le processus malgré les précautions prises, sont localisés au niveau des joints de grains et influent certainement sur les propriétés de transport électronique et thermique. La température d'extrusion joue également un rôle très important puisqu'une évolution significative des propriétés thermoélectriques est observée avec son augmentation. Il a donc été décidé à la suite de cette étude que les lots d'extrusion suivant le numéro 1713 (et en particulier le 1718, qui est au centre du chapitre 4) soient tous réalisés avec une température d'extrusion de 600 °C. Une température d'extrusion supérieure n'est pas compatible avec le matériel présent au laboratoire. L'augmentation de la taille des grains découlant du phénomène de recristallisation peut également influer sur les propriétés de transport. Ces sujets seront traités un peu plus tard dans ce mémoire. La répétabilité du processus d'extrusion a été testée et les résultats montrent qu'il est encore difficile de produire deux échantillons identiques avec les mêmes paramètres d'extrusion à l'heure actuelle même si les différences restent faibles, probablement à cause des effets de la localisation des échantillons dans la filière d'extrusion.

Les objectifs de l'étude réalisée dans l'article présenté dans le chapitre 4 sont triples. Il s'agit dans un premier temps de vérifier que la nouvelle température d'extrusion choisie (600 °C) permet bien de produire des échantillons possédant de meilleures propriétés thermoélectriques (c'est-à-dire une valeur de ZT plus élevée). Il s'agit également de tester si l'utilisation de plus de poudre permet d'obtenir une tige complètement extrudée en sortie de filière. Finalement, et c'est le cœur du sujet de l'article « *Microstructure and thermoelectric properties of hot extruded Sb-doped Mg₂Si using MoS₂ nano-particles as lubricant* », il s'agit de caractériser l'évolution de la structure et des propriétés thermoélectriques du matériau au fur et à mesure qu'il progresse dans la filière pendant le processus d'extrusion. Les résultats correspondant aux deux premiers objectifs ne sont pas présentés dans l'article car ils s'inscrivent plus largement dans le projet du laboratoire d'optimisation du processus d'extrusion appliquée au Mg₂Si. La température d'extrusion de 600 °C semble bien apporter une amélioration aux propriétés thermoélectriques, une valeur de ZT de 0.32

étant obtenue pour l'échantillon 1718. En revanche aucune amélioration n'est à noter concernant l'obtention d'une tige extrudée avec plus de poudre initiale.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 :

**MICROSTRUCTURE AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF
HOT EXTRUDED Sb-DOPED Mg₂Si USING MoS₂ NANO-PARTICLES
AS LUBRICANT**

Cet article a été soumis au *Journal of Electronic Materials* le 17 mars 2018 avec Dimitri Vasilevskiy, Sylvain Turenne et Remo Masut comme co-auteurs. Il présente les évolutions microstructurales subies par le matériau ainsi que les modifications sur ses propriétés thermoélectriques lors de la traversée de la filière d'extrusion. Le lot d'extrusion considéré ici porte le numéro 1718 et a été produit avec les mêmes paramètres d'extrusion que les lots présentés dans le chapitre précédent, avec deux modifications :

- La température d'extrusion est de 600 °C,
- La quantité de poudre initiale (Mg₂Si + MoS₂) est de 12.5 g.

En résumé, trois échantillons sont extraits à différents endroits de la filière, ce qui correspond à différentes étapes dans le processus d'extrusion. Ces échantillons sont numérotés #1, #2 et #3 dans l'article et ont été extraits respectivement à l'entrée, au milieu et à la sortie de la filière. Dans le reste du mémoire, ces mêmes échantillons sont numérotés 1718.1, 1718.2 et 1718.3.

4.1 Abstract

Magnesium silicide is a very promising thermoelectric material for applications in the 500-800 K temperature range, and is of particular interest for large-scale applications because its constituents are non-toxic, inexpensive and very abundant on the earth crust. Although the hot extrusion (HE) method to compact powders has long been considered for thermoelectric applications because it lends itself easily to large-scale industrial applications, advances to obtain Mg₂Si by HE are still difficult to implement. We present the transformations undergone by Mg₂Si powders during the HE as well as the modifications of the structural, thermal and electronic properties of the compacted solid. MoS₂ particles (2 at%) are added to the starting Mg₂Si:Sb (0.5 at.%) powders playing the role of solid lubricant during HE at 873 K. Samples from different stages of extrusion are extracted from the axis of the die and separately characterized. X-ray diffraction reveals the expected structure for all samples without any significant texturing. The

increase in grain size along the HE die towards the exit has been determined from analysis of scanning electron microscopy observations. The thermoelectric properties have been characterized using the Harman method between 300 K and 700 K, giving Seebeck coefficients which vary between $-200 \mu\text{V.K}^{-1}$ and $-215 \mu\text{V.K}^{-1}$ at 700 K. The thermal (λ) and electrical (σ) conductivity decrease as the sample progresses in the extrusion process, and in the case of λ can be accounted for by the increase of sample porosity. The highest figure of merit (ZT) is to be found on the sample extracted from the exit of the die. It increases with temperature reaching a maximum value of 0.32 at 700 K, the highest temperature we could attain experimentally.

4.2 Introduction

The development of modern industry has been made possible in large part due to the mastery of heat induced transformations. However, heat losses are still today a major unavoidable component of any process from combustion in motors to the Joule effect in electronics. Thermoelectric (TE) devices with increased performance are expected to help reduce those losses especially in large-scale waste heat recovery by direct conversion to electricity. A large variety of different materials are being examined for TE applications from Te-based bulk compounds [11] to skutterudites [45] and Half-Heuslers [46] alloys. The efficiency or coefficient of performance of a TE device, depending on its use, is related to the dimensionless figure-of-merit of the material $ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T$, where α , σ , λ and T respectively stand for the Seebeck coefficient, the electrical and thermal conductivity and the absolute temperature. Among the currently studied materials, magnesium silicide (Mg_2Si) alloys are particularly promising because of the relative abundance, low cost and non-toxicity of their constituents. Mg_2Si is a semiconductor with a band gap around 0.78 eV [47], an anti-fluorite cubic structure and a low density of 1.988 g.cm^{-3} , making it a very attractive TE material for automotive and aerospace applications.

Numerous synthesis techniques exist, among which the vertical Bridgeman technique[48], the high-pressure high-temperature method [49] (HPHT) and gas atomisation [32] provide promising results. In our study, the hot extrusion (HE) of powdered *n*-type Mg_2Si is used for shaping and sintering into bulk TE material [5]. This method presents the advantage of bringing materials closer to their industrialisation stage with constant improvements on their TE properties as it has already been shown with other TE alloys [32, 50]. As shown already in Ref [9], the HE method is

advantageously assisted by MoS₂ nanoparticles playing the role of solid lubricant. The incorporation of these particles in Mg₂Si-based alloys also helps to reduce the thermal conductivity of the bulk material via the introduction of phonon scattering centers [5].

The main goal of this work is to characterize the evolution of the material properties and microstructure during the hot extrusion to better understand and evaluate the capability of the process. For this purpose, samples were cut from material left in the extrusion die at locations corresponding to different stages of the process. One of the samples is taken at the exit of the extrusion die, and is expected to be representative of the extruded material. For this sample, a strong decrease in thermal conductivity is observed in the temperature range from 300 to 700 K, which is responsible in large measure for the *ZT* enhancement. The obtained TE properties highlight the potential of the HE process for magnesium silicide alloys.

4.3 Experimental

In order to carry out the extrusion process, chunks of commercialized Mg₂Si doped with 0.5 at.% Sb from the Japanese company Toyota Tsuho were loaded into a vial under controlled argon atmosphere and were mixed with 2 at.% MoS₂ nanoparticles and with 4 steel balls with a total weight of 18.1 g. The weight of the load is 12.5 g. Starting materials were subjected to three 5 minutes cycles of high-energy milling in a SPEX SamplePrep 8000-series machine to obtain fine powder. This powder, maintained under argon atmosphere, was transferred to an extrusion cylinder. Argon is injected from both sides of the cylinder during the process. The cylinder was heated to 623 K under a low pressure and then heated to the previously optimized target temperature of 873 K without any pressure, to prevent the extrusion from happening at an unwanted temperature. The extrusion is finally carried out at the desired temperature by adjusting the pressure to keep the extrusion at the steady pace of 0.2 mm/min. To characterize the transformation of the material during the extrusion process, samples were extracted from three different locations along the extrusion direction in close proximity of the central axis of the extrusion die. Samples were cut with a dicing saw to match the dimension requirements for the various measurements. The die entrance diameter is 1.3 cm and the exit diameter is 1.05 cm, for a length of 2.5 cm. These samples were assigned numbers according to their position in the extrusion die, #1 being located near the entrance of the die (0.4 cm), #2 in the middle (1.2 cm) and #3 at its exit (2 cm). Sample # 3 is expected to be representative of the final hot extruded rod when the process is carried out in a

production setting with sufficient amount of powder to produce long rods.

Mass densities were measured using the Archimedes' method with methanol in order to avoid Mg₂Si chemical reaction with water. Standard deviation values have been calculated for each sample, from which we can obtain the relative uncertainty in porosity values. X-ray diffraction (XRD) measurements have been carried out on the three samples along their three spatial mutually orthogonal directions to obtain the crystallographic structure and to detect possible texture effects of the extruded alloys. The θ - 2θ scans obtained with a Bruker D8 Discover diffractometer, using the Cu-K α radiation at the working point of 40 kV and 40 mA were normalized to calculate the relative intensity of each diffraction plane with respect to the most intense (2 2 0) diffraction peak. Scanning electron microscopy (SEM) observations and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis were realized using a JEOL JSM-7600 TFE microscope to identify the chemical elements present and their location. The CLEMEX Captiva software was used to assess the grain size distribution of the samples. The software ImageJ was used to determine the pore size distribution. Images were obtained on a plane that is perpendicular to the extrusion direction. The surfaces were mechanically polished prior to the observations. The thermoelectric properties of the different samples were measured with a ZT-Scanner equipment (TEMTE Inc.) that uses the Harman's method to directly evaluate the Seebeck coefficient, the electrical conductivity and the figure of merit value in the 300 K – 700 K temperature range [41]. The highest temperature accessible in these experiments (700 K) is limited by our set up. The thermal conductivity λ is then calculated from the above data, and separated into two components using the Franz-Wiedemann's law [9], with the Lorenz constant value $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$. Thus, $\lambda = \lambda_{ph} + L\sigma T$, where λ_{ph} stands for the lattice thermal conductivity depicting heat conduction by phonons. The Hall mobility and the carrier concentration were determined through Hall measurements using the Van der Pauw's method on thin squared samples. The Hall measurements are less accurate (error estimated at 10% maximum) than the ZT-Scanner measurement (errors estimated at less than 2% for the directly measured parameters), causing slight differences between the measured ZT-Scanner and the Hall-calculated electrical conductivity values.

4.4 Results

We proceed with a structural characterization of the 3 samples, before comparing their TE and electrical transport properties as a function of temperature.

4.4.1 Microstructural properties

The θ - 2θ diffraction scans of sample # 3 are presented in Fig. 4-1 for beam incidence on three mutually orthogonal surfaces, perpendicular to the directions labelled as ED, PD1 and PD2, where ED stands for extrusion direction and PD for perpendicular direction. They show the expected cubic structure of Mg₂Si according to the reference (PDF 00-034-0458). The normalized XRD peak intensities have been compared to the reference to detect any possible texture effect between the extrusion direction and any two other orthogonal directions. No significant differences with the reference were observed within 2% accuracy, and similar results were obtained from samples #1 and #2. No signature of sample oxidation was detectable by means of this technique.

Typical microscopy results on surfaces perpendicular to the extrusion direction for the three samples are presented in Fig. 4-2. Grain size is widely distributed (see left hand panel and also Fig. 4-3), ranging from a few microns to more than 100 μm , as corroborated by many observations taken on different regions of the samples surfaces. Numerous voids are visible in Figure 4-2 for samples #2 and #3 respectively, as identified by dark pits. EDS analysis shows the distribution of MoS₂ (see right hand panel) that seems to be not entirely homogenized for samples #1 and #2 where accumulation of particles clustered at some points of the grain boundaries are observed. The MoS₂ presence is identical between the three samples, yet more homogeneously distributed in sample #3. The oxygen presence (not shown) is mostly localized at the grain boundaries and is estimated at 1.4, 2.1 and 2.7 wt.% for samples #1, #2, and #3 respectively, with a standard deviation below 0.1 wt.%.

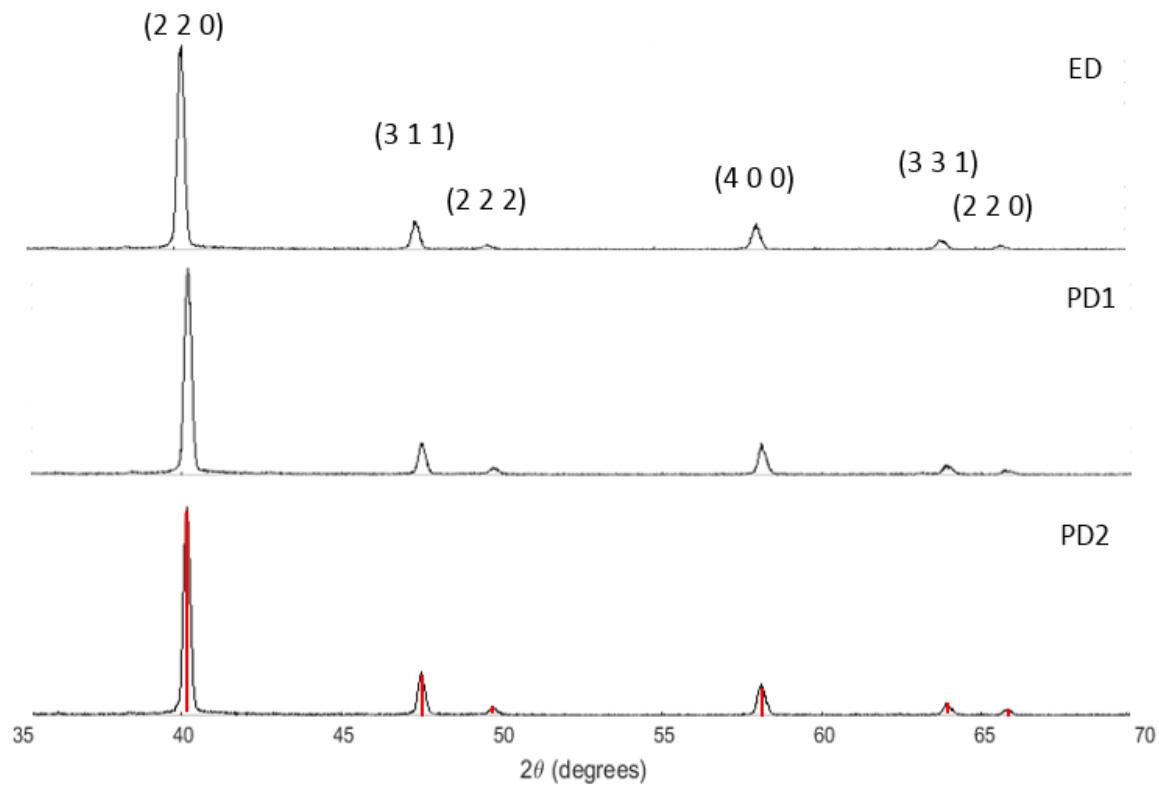


Figure 4-1 θ - 2θ normalized diffraction scan of sample #3 with beam incidence on sample surfaces perpendicular to three mutually orthogonal directions: the extrusion direction (ED) and the two mutually perpendicular directions (PD1 and PD2). Red lines positions and intensities are extracted from PDF 00-034-0458

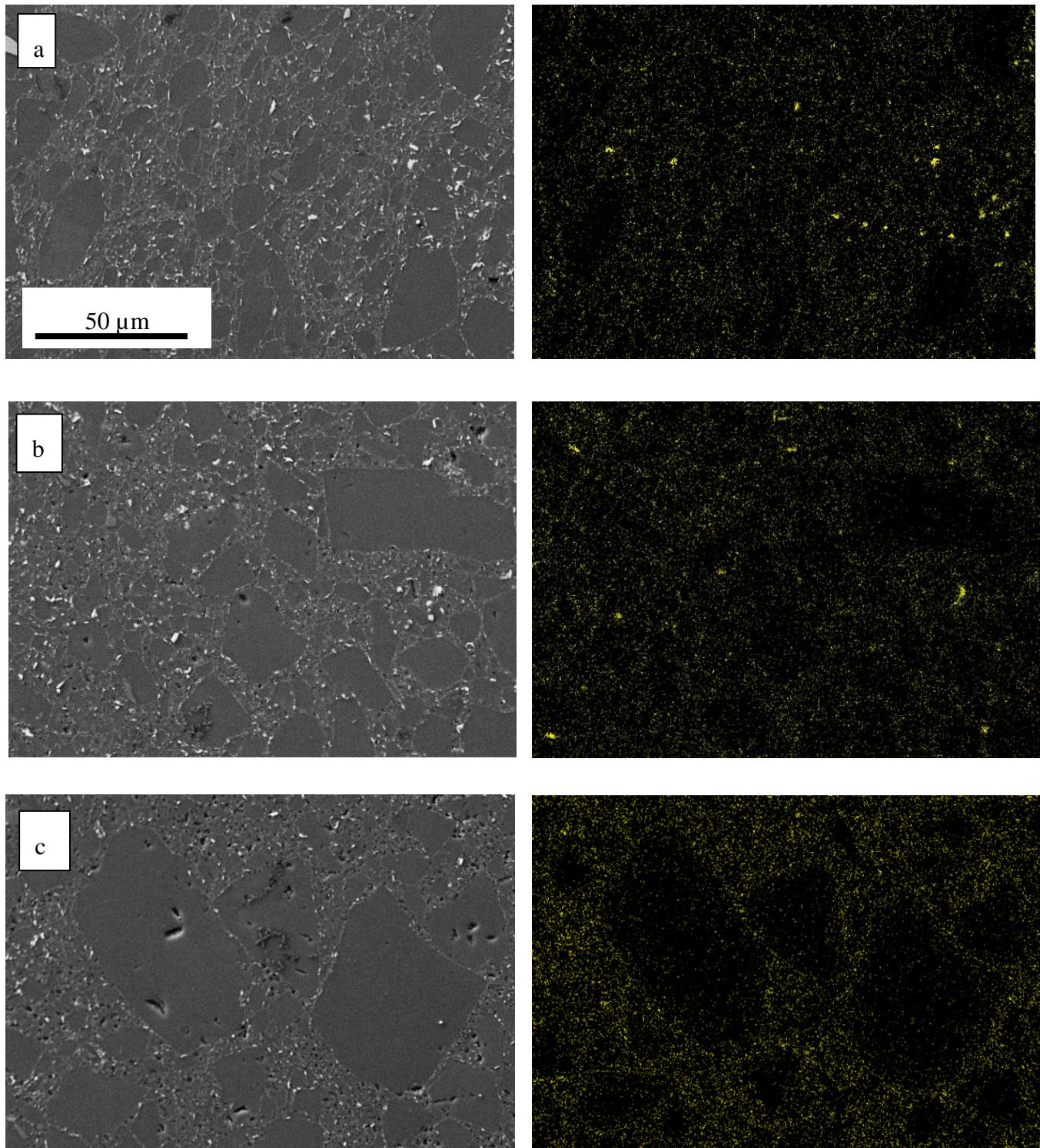


Figure 4-2 SEM secondary electron images (left panel) and Mo distribution EDS images (right panel) on identical areas of samples a) #1, b) #2 and c) #3 obtained with a 15kV excitation beam. The scale is the same for all images

The grain size distributions of the three samples as well as the one of the initial powder particles were determined from SEM images by listing the grain and the particles by their sizes using several random areas of each sample. The results are displayed in Figure 4-3 representing the cumulative density functions of these distributions and show a significant increase in grain size from the powder to the samples #1 to #3. The projected mean values of these distributions are 5, 8, 9 and 14 μm respectively for the powder and the samples #1, #2 and #3.

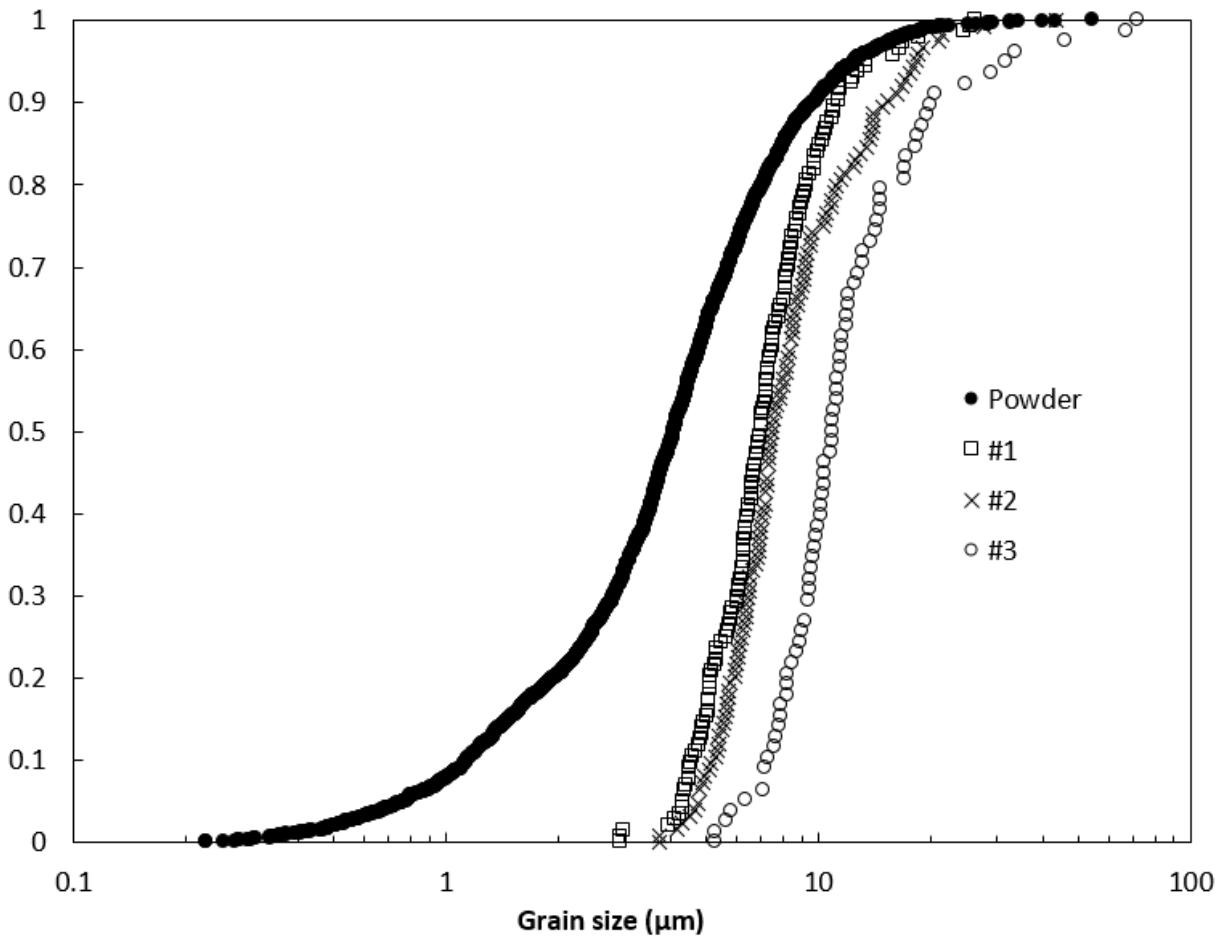


Figure 4-3 Powder size (black dots) and samples #1, #2 and #3 grain size cumulative density function

The porosity values (p) of the samples as determined by Archimedes' method are presented in the first row of Table 4-1. Due to the huge uncertainty (δp) linked to this method, we can also obtain a lower boundary for the porosity (p) by assessing the relative volume of voids (pores) by image analysis from a large number of SEM images. We have obtained the contribution of pores of equivalent diameter (D) larger than 0.1 μm from SEM images of the three samples. The

contribution of pores of equivalent diameter larger than 0.1 μm is shown in the second row of Table 4-1. Sample #3 taken at the exit of the die shows the highest porosity value (2.4%). The third row presents the average pore size R_p of the three samples, when neglecting the contribution from pores whose equivalent diameter D is smaller than 0.1 μm .

Table 4-1 Pores contribution to porosity depending on their size.

Sample	#1	#2	#3
Porosity (%)	0.4 ± 0.4	1.0 ± 0.7	2.4 ± 0.4
Porosity for $D > 0.1 \mu\text{m}$ (%)	0.1 ± 0.01	0.8 ± 0.03	2.3 ± 0.07
Mean pore size for $D > 0.1 \mu\text{m}$ (nm)	350 ± 11	410 ± 7	440 ± 7

4.4.2 Thermoelectric and electrical transport properties

Variations of the main TE properties are displayed in Fig. 4-4 as a function of temperature from 300 K to 700 K for the three samples. The detailed protocol for these measurements, including calibration, was described in reference [11].

Seebeck coefficients (Fig. 4-4.a) demonstrate similar behavior for the three samples increasing in absolute value as a function of temperature. For sample #3, it evolves almost linearly between $-110 \mu\text{V.K}^{-1}$ at room temperature and $-210 \mu\text{V.K}^{-1}$ at 700 K.

The electrical resistivity, shown in Fig. 4-4.b, increases as a function of temperature with a change of slope at around 480 K. Sample #3, having undergone more of the extrusion effects, exhibits the highest resistivity from $18 \mu\Omega\text{m}$ at 300 K to $28 \mu\Omega\text{m}$ at 700 K.

The figure of merit monotonically increases with temperature for the three samples as it is depicted in Fig. 4-4.c. While all samples have the same ZT value at room temperature, their highest value in the measured temperature range is reached at 700 K being 0.26, 0.29 and 0.32 respectively for samples #1, #2 and #3. Notice that the data does not indicate that a peak value of ZT has been reached at 700 K.

The thermal conductivity decreases at different rates as a function of temperature as shown in Fig. 4-4.d. Lattice thermal conductivity values calculated using the Wiedemann-Franz' law for

the electronic contribution are also represented in Fig. 4-4.e. The electronic contribution to the thermal conductivity is less than 20% of the total and has not been displayed.

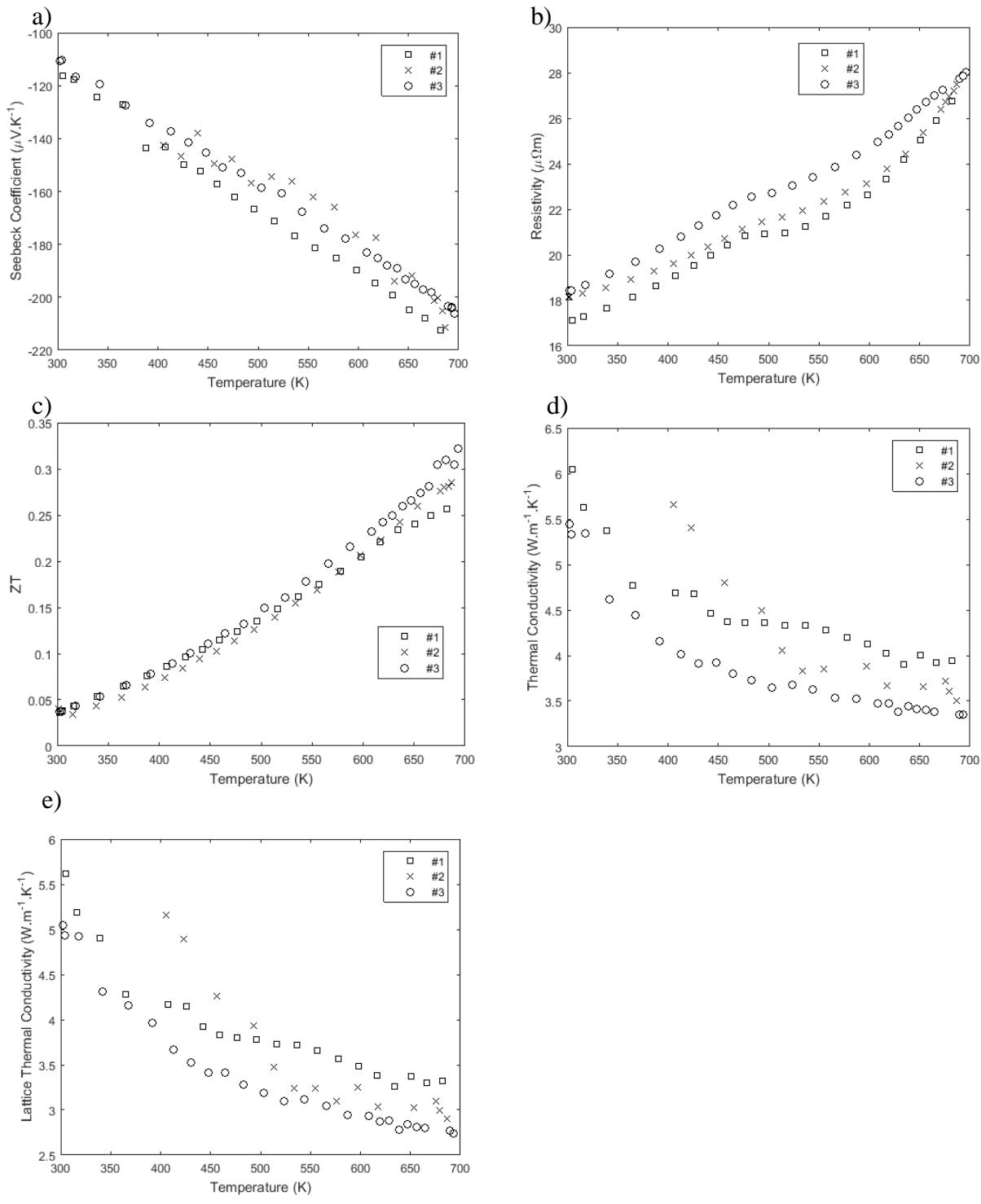


Figure 4-4 Comparison of the thermoelectric properties as a function of temperature : a) Seebeck coefficient b) Electric resistivity c) Figure of merit d) Thermal conductivity e) Lattice thermal conductivity

The electronic transport properties of our samples were also investigated through Hall measurements on a different temperature range between 10 and 450 K. The results of the carrier concentration and the carrier mobility measurements are presented in Fig. 4-5.

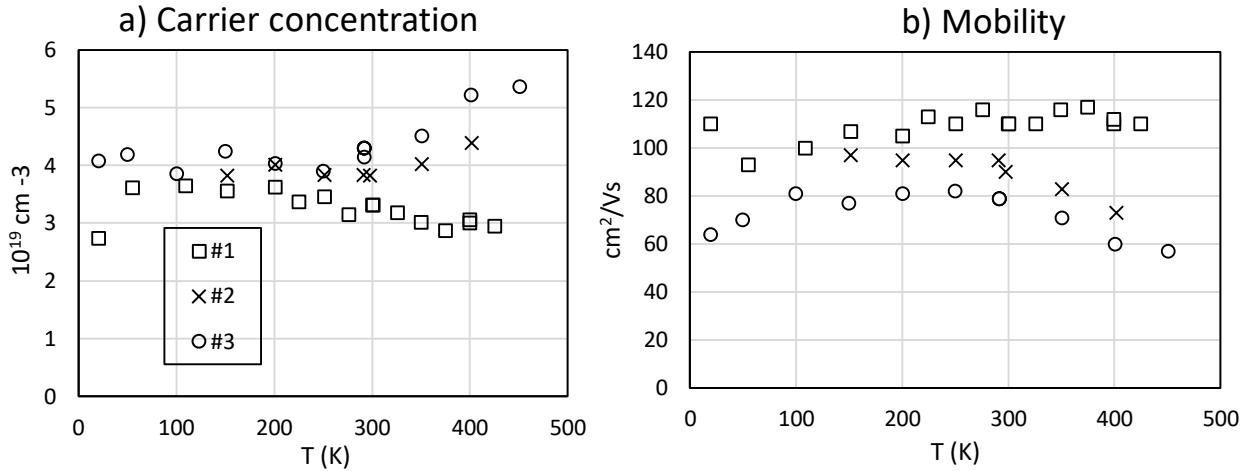


Figure 4-5 Comparison of a) Hall carrier concentration and b) carrier mobility of the 3 samples as a function of temperature

Carrier concentration values for sample #3 are nearly constant at 4×10^{19} up to about 300 K and slightly increase to $5.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ at 450 K. Sample #1 shows the lowest values in the whole temperature range where they were measured. Carrier mobility exhibits room temperature values between 80 (sample #3) and 110 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (sample #1), sample #1 showing the highest and sample #3 the lowest values in the whole range.

4.5 Discussion

According to the XRD results in Figure 4-1, the material presents a cubic anti-fluorite crystallographic structure (Fm3m) at room temperature, as expected for Mg₂Si given that the extrusion pressure is around 125 MPa. It has been reported by first principles calculations by Hao and al. that the transformation to the anti-cotunnite structure occurs for pressure values higher than 12 GPa [51]. As our analysis of the XRD data has shown, no significant texturing is observed which is consistent with the absence of anisotropy of the electric and TE properties. This has been verified by taking several measurements of these properties along three spatial mutually perpendicular directions confirming the isotropic TE behaviour of the three samples.

Fig. 4-3 clearly shows that the mean grain size is larger in the extruded samples than the mean particle size in the initial powder. Sample #3 exhibits a significant increase in grain size compared to samples #2 and #1, as it is also corroborated by the images of Fig. 4-2. The material is exposed to more strain as it goes through the extrusion die, leading to higher defects concentration. Samples that have experienced higher strain level will be more likely to release their internal stored energy by going through recrystallization and grain growth than samples that have only been compacted at the entrance of the extrusion die. Furthermore, the particles smaller than 100 nm present in the powder seem to be absent from the extruded samples, which also links the grain growth to possible Ostwald ripening.

Although the causes have not yet been clearly established, porosity increases the further the material goes through the extrusion process. We think this is probably due to the volume transfer of the (less dense) grain boundary regions into (denser) crystal grains as they grow from sample #1 to sample #3.

In the case of TE materials, density has a strong influence on the electrical and thermal transport properties [52]. This is because pores do not conduct electricity, while they still contribute to heat transport mainly through radiation. Beyond that, the existence of voids is known to lead to a decrease in the mean free path of electrons and phonons and thus to a decrease of the electrical and thermal conductivities.

In the approximate analysis on the influence of porosity that will follow, we have to keep in mind that each of the hypothetical non-porous material that can be associated with our three samples have in principle different transport properties. Thus the use of the same zero porosity property such as the thermal (λ_0) or electrical (σ_0) conductivity may not be appropriate if the values of these properties on the three hypothetical samples are very different. However, if their differences are small in comparison with the impact introduced by sample porosity, the analysis is relevant and may reveal some features of interest for our materials. The latter seems to be the case for the thermal conductivity λ as a function of porosity. We observe a reduction of the thermal conductivity with the increase of porosity, which is more pronounced than that predicted by the Maxwell-Garnett or the percolation models.

Sumirat et al. proposed a more elaborate model for porous materials (Eq. 46) including the phonon mean free path (MFP) for zero-porosity L_0 and the pore size R_p [52], λ_0 being the thermal

conductivity of the hypothetical bulk material with no porosity.

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1-p}{1 + \frac{L_0}{R_p} p^{\frac{1}{3}}} \quad (45)$$

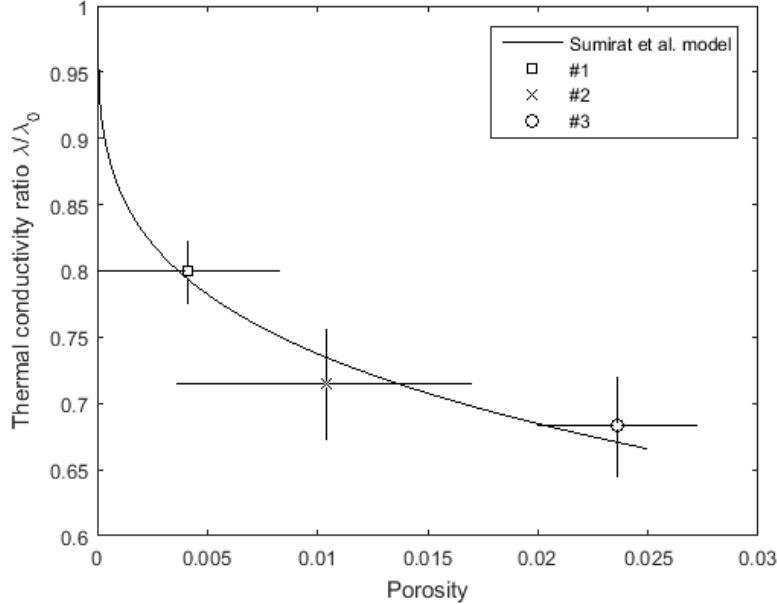


Figure 4-6 Ratio of thermal conductivities at 700 K as a function of the porosity using the model of ref [15], with $L_0/R_p = 1.6$.

The model expressed by Eq. 46 approximately fits the dependence on porosity of the thermal conductivity ratio at 700 K for the three samples with a mean value $L_0/R_p = 1.6$, as shown in Fig. 4-6. It is to be noted that the mean pore size also increases monotonically from sample #1 to #3 as reported in Table 4-1, with R_p values of 350, 410 and 440 nm for samples #1, #2 and #3 respectively, which give approximate mean free path (MFP) values of 560, 656, and 704 nm, respectively. These MFP values are of the same order as that predicted for bulk Mg₂Si at room temperature [53], and their relative proximity justifies the previous hypothesis. The increase in the phonon MFP for a sample comparable to #3 with no porosity seems to indicate a material of better quality for phonon propagation, as we would expect by the elimination of grain boundaries. On the other hand, the overall effect of porosity clearly indicates a strong reduction of the thermal conductivity with respect to the (larger) value of λ_0 that a hypothetical non-porous material would have.

De Boor et al. [35] have observed a similar thermal conductivity decrease in Sb-doped Mg₂Si that can be partially explained by the porosity increase of their samples, but with larger porosity values from 1% to 17%.

The electrical conductivity at 700 K also decreases from sample #1 to sample #3, even if porosity does not seem to be the most dominant effect. The drop in the electrical conductivity we observe is about twice the 3% drop predicted by the Effective Medium Theory (EMT) [54]. The increase of oxygen from 1.4 to 2.7 wt. % from sample #1 to #3, localized at the grain boundaries, combined with porosity, could perhaps offer an explanation to the observed drop in electrical conductivity.

The carrier concentration, as measured by the Hall effect in Figure 4-5, shows values in the range of what is expected for our doping concentration [55]. The Hall mobility behaves like expected for TE materials as it decreases when the porosity and the oxygen presence increase [35, 56] with values slightly weaker than reported values for Sb-doped Mg₂Si [55].

If both the thermal and the electrical conductivity values drop between sample #1 and #3, the relative thermal conductivity decrease (~17%) is much more pronounced than the relative electrical conductivity reduction (~4%). The isolated lattice thermal conductivity decrease follows the same behavior (~19%), as shown in Table 4-2 giving the ratio between the electrical conductivity and the thermal and lattice thermal conductivity at 700 K. This is the main reason behind the figure of merit increase, as the Seebeck coefficient does not vary significantly.

Table 4-2 Ratio of the electrical conductivity divided by the thermal conductivity and the lattice thermal conductivity at 700 K.

Samples	#1	#2	#3
σ/λ (S.K.W ⁻¹)	9480	9770	10610
σ/λ_{ph} (S.K.W ⁻¹)	11260	11670	12880

Another interesting behaviour is the observed tendency of MoS₂ particles, used here as solid lubricant, to locate at the grain boundaries. As can be seen in the EDS images in Figure 4-2, micro-sized clusters of MoS₂ particles are visible in sample #1 but are more homogeneously distributed

within the grain boundaries in sample #3. The concentration of MoS₂ nanoparticles in micro-sized clusters during the compaction could be interpreted as the effect of the attracting defect field stress localized on grain boundaries. The very low shear strength of those particles that assists the extrusion process could be responsible for their larger mobility inside the grain boundaries [57]. A similar tendency of MoS₂ particles to localize at the grain boundaries was observed in reference [58] in the case of hot extrusion of bismuth telluride based material. The recrystallization mechanism that occurs during the extrusion, leading to the increase in grain size, could explain the more homogeneous spatial distribution of MoS₂ particles in sample #3.

4.6 Conclusion

For this study 0.5 at.% Sb doped Mg₂Si samples with incorporated MoS₂ nanoparticles (2 at.%) were extracted from the same hot extrusion lot at different locations along the extrusion direction inside the die, representing different steps in the process. With a similar crystallographic structure, these samples exhibit different micro-structural and TE properties, the most promising ones to be found at the most advanced stage of the extrusion, with a *ZT* value of 0.32 at 700 K, not yet reaching its peak value. Significant crystal growth is observed through the process that leads to MoS₂ particles homogenization inside the grain boundaries. The observed decrease in thermal conductivity among these samples could be explained by the role of porosity. The effective medium theory does not explain the decrease of the electrical conductivity as an effect solely due to porosity, and may be due in part to increased incorporation of oxygen. A stronger decrease in thermal conductivity improves the TE properties at higher temperatures. The TE properties of the extruded material are expected to approach those of the sample #3 close to the exit of the die, and indicate that they may be further improved by further measures to prevent oxidation. This work highlights the fact that the material transformations through the extrusion process strongly affect the TE properties and supports the study of hot extrusion as an effective processing technique.

4.7 Acknowledgements

We acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, and of the Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies (FRQNT) of the province of Québec. We also appreciate the initial support to this project provided by Adrien Bercegol.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Cette section vient apporter des explications supplémentaires concernant les mesures réalisées et les résultats présentés dans les chapitres précédents. Une réflexion sur le phénomène de recristallisation à l'œuvre pendant le processus d'extrusion sera tout d'abord présentée, avant une discussion plus générale sur le processus d'extrusion et les limites et contraintes associées au projet.

5.1 Recristallisation et croissance des grains

Selon les résultats des expériences présentées dans la section 3.5, la présence d'oxygène dans les échantillons est plus importante lorsque la température d'extrusion augmente. Les oxydes qui peuvent se former dans le Mg₂Si, qu'il s'agisse de MgO ou SiO₂, conduisent tous les deux très mal l'électricité [59, 60]. On pourrait donc s'attendre à ce que la résistivité électrique augmente avec la température d'extrusion. Or, c'est la tendance inverse qui est globalement observée dans la Figure 3-10-c, où la résistivité électrique décroît lorsque la température d'extrusion augmente. Cela signifie que la présence d'oxygène, même si elle influe négativement sur les propriétés de transport électronique, n'est pas le phénomène dominant dans cette étude. Le chapitre 3 montre l'existence d'une augmentation de la taille moyenne des grains avec la température d'extrusion, ce qui laisse supposer qu'un phénomène de croissance des grains lié à la recristallisation partielle de l'alliage se produit pendant l'extrusion.

Une augmentation significative de la taille des grains est également visible dans les résultats présentés dans le chapitre 4, entre l'échantillon extrait près de l'entrée de la filière et celui extrait près de la sortie. La recristallisation et la croissance de grains pourraient se produire en parallèle du frittage des particules de poudre, qui augmente avec le niveau de déformation plastique imposé au matériau dans la filière.

5.1.1 Transport électronique

Dans cette section, une réflexion sur les phénomènes de transport électronique dans le Mg₂Si est menée afin de montrer comment la recristallisation du réseau et la croissance de grains associée permettent d'expliquer le comportement des propriétés électriques avec la température d'extrusion observé dans le chapitre 3.

À partir du constat précédent concernant l'oxygène et pour comprendre l'évolution des propriétés électroniques en fonction de la température, il faut regarder plus en détail la résistivité électrique, qui est directement reliée par l'équation (23) à deux paramètres qui sont la concentration n et la mobilité μ des porteurs de charge.

Tout d'abord, et comme on peut le voir sur la Figure 3-11-a, la concentration des porteurs de charge n mesurée à 300 K ne montre pas d'évolution nette en fonction de la température d'extrusion. Cette mesure de n est cohérente avec les résultats présentés dans la Figure 3-10-b, où les coefficients de Seebeck des échantillons testés possèdent tous des valeurs similaires. La concentration des porteurs de charge est en effet directement reliée au coefficient de Seebeck α par l'équation suivante dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré:

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} - \ln \frac{n}{N_c} \right) \quad (46)$$

Avec k_B la constante de Boltzman, e la charge élémentaire et N_c la densité équivalente d'états dans la bande de conduction. N_c peut être estimée avec la formule suivante :

$$N_c \approx 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (47)$$

Avec h la constante de Planck et m^* la masse effective des électrons dans le matériau, dont la valeur est prise égale à $0.9m$ pour du Mg₂Si avec notre niveau de dopage [63]. La valeur approximative de N_c est légèrement supérieure à 2×10^{19} cm⁻³ à 300 K, ce qui peut laisser supposer que ce modèle n'est peut-être pas adapté à notre niveau de dopage. En revanche, l'indépendance de α et de n par rapport à la température d'extrusion mesurée s'explique ici par cette équation puisque ces deux paramètres ne dépendent théoriquement que de la nature du matériau et de son niveau de dopage.

La mobilité des porteurs de charge μ est donc le paramètre qui souligne la baisse de la résistivité, puisqu'elle augmente avec la température d'extrusion, comme représenté dans la Figure 3-11-b, à l'exception de l'échantillon 1711. Les phénomènes physiques qui influent sur μ et qui peuvent expliquer cette tendance sont multiples, mais il en existe deux qui sont prédominants : la diffusion des électrons par les phonons acoustiques et celle par les impuretés présentes dans le matériau.

Un phénomène particulier de diffusion quasi-élastique lié au transport électronique qui se produit à l'intérieur du matériau est la diffusion des électrons par les phonons acoustiques. Pour n'importe quelle température supérieure au zéro absolu, les vibrations des atomes du réseau cristallin (représentées par les phonons) interagissent avec les électrons et les dévient de leur trajectoire. Plus la température est élevée, plus cette diffusion sera importante. L'augmentation de la mobilité électrique pourrait être liée à une diffusion plus faible de la part des phonons dans les échantillons avec une température d'extrusion plus élevée. Ceci serait le signe d'une interaction phonon-électron plus faible dans ces échantillons, puisque le nombre moyen de phonons est seulement fonction de la température de la mesure. Pourtant, nous n'avons pas de raisons valables pour justifier un tel changement dans des matériaux ayant essentiellement la même nature. La structure cristallographique des cinq échantillons testés dans la section 3.5 étant la même (comme les résultats des mesures de XRD le montrent), il apparaît difficilement probable que les modes de vibrations du réseau cristallin soient différents entre ces échantillons. Par conséquent les interactions phonons-électrons n'ont pas de raison d'être différentes. Le mécanisme de diffusion par les phonons, bien que présent, ne permet donc pas d'expliquer la hausse de la mobilité électrique avec la température d'extrusion.

Le deuxième phénomène physique de diffusion des électrons correspond à la présence de défauts dans la maille cristalline. Les impuretés ionisées et non ionisées ainsi que d'autres défauts dans la maille cristalline vont tous participer à la diffusion des électrons. La dépendance en température de mesure du premier mécanisme de diffusion prédominant à haute température, l'interaction électron-phonon, est en $T^{-3/2}$ tandis que celle de la diffusion par les impuretés ionisées, prédominant à basse température, est en $T^{3/2}$ [61], ce qui impliquerait l'existence théorique d'un maximum pour la mobilité en fonction de la température de mesure. Un tel maximum n'est pas nettement observé dans la Figure 4-5-a entre 200 et 300 K pour la mobilité des échantillons 1718.2 et 1718.3. Cette observation indique qu'un autre mécanisme de diffusion d'électrons est prédominant pour ce type de matériau dans la gamme de températures étudiée ($T < 450$ K). Dans un matériau polycristallin, il y a une haute probabilité que les barrières de diffusion associées aux joints de grains constituent le mécanisme limitant la mobilité, surtout quand la taille des grains est faible.

Les mesures réalisées au MEB ont permis de déterminer qu'une augmentation significative de la taille des grains se produit entre les échantillons 1706 et 1713 extrudés aux températures

respectives de 530 et 600 °C, comme cela a été montré dans le chapitre 3. Cette observation indique qu'un phénomène de recristallisation se déroule durant la phase à haute température du processus d'extrusion. Lors de cette étape, les différents défauts présents dans le matériau disparaissent progressivement, ce qui permet au matériau de restituer l'énergie qu'il a emmagasinée lors de la phase de déformation. Ces défauts peuvent être visibles au MEB, comme les impuretés présentes dans les joints de grains ou bien invisibles au MEB, comme des dislocations à l'intérieur même des grains [62]. Le phénomène de recristallisation est thermiquement activé et sa cinétique dépend également très fortement de la température, dans le sens où la recristallisation sera plus rapide à une température élevée. La disparition des défauts tels les joints de grains dont l'effet sur la mobilité a été décrit précédemment permettrait alors d'expliquer l'augmentation de la mobilité électronique avec la température d'extrusion. Parallèlement à la recristallisation se produit le phénomène de croissance des grains, qui à température équivalente possède une cinétique plus lente mais qui devient plus rapide avec la hausse de la température [62]. Lorsque la taille des grains augmente, le volume global des joints de grains diminue, ce qui permet d'améliorer le transport électronique inter-granulaire en éliminant les barrières de potentiel correspondant aux frontières entre les grains.

Un des paramètres fréquemment utilisés pour représenter le transport électronique dans un semi-conducteur polycristallin est le libre parcours moyen (LPM) des électrons, qui correspond à la distance parcourue entre deux collisions (le phénomène de diffusion pouvant être assimilé à une collision). Le LPM (l) s'exprime en fonction de la vitesse d'agitation thermique v_{th} et du temps de relaxation moyen τ_e :

$$l = v_{th} \tau_e \quad (48)$$

La vitesse d'agitation thermique peut s'écrire à la température de 300 K assez simplement :

$$m v_{th}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (49)$$

Où m est la masse de l'électron, k_B la constante de Boltzmann et T la température. La mobilité électrique peut quant à elle s'exprimer en fonction du temps de relaxation moyen :

$$\mu = \frac{q \tau_e}{m^*} \quad (50)$$

Avec m^* la masse effective de l'électron, que nous prendrons égale à $0.9m$ pour du Mg₂Si avec une concentration de porteurs de charge d'environ $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [63].

Le LPM peut finalement s'écrire en fonction de la mobilité électrique :

$$l = \sqrt{\frac{3k_B T}{2m}} \frac{m^*}{q} \mu \quad (51)$$

L'évolution du LPM calculé à 300 K en fonction de la taille moyenne des grains est présentée en Figure 5-1.

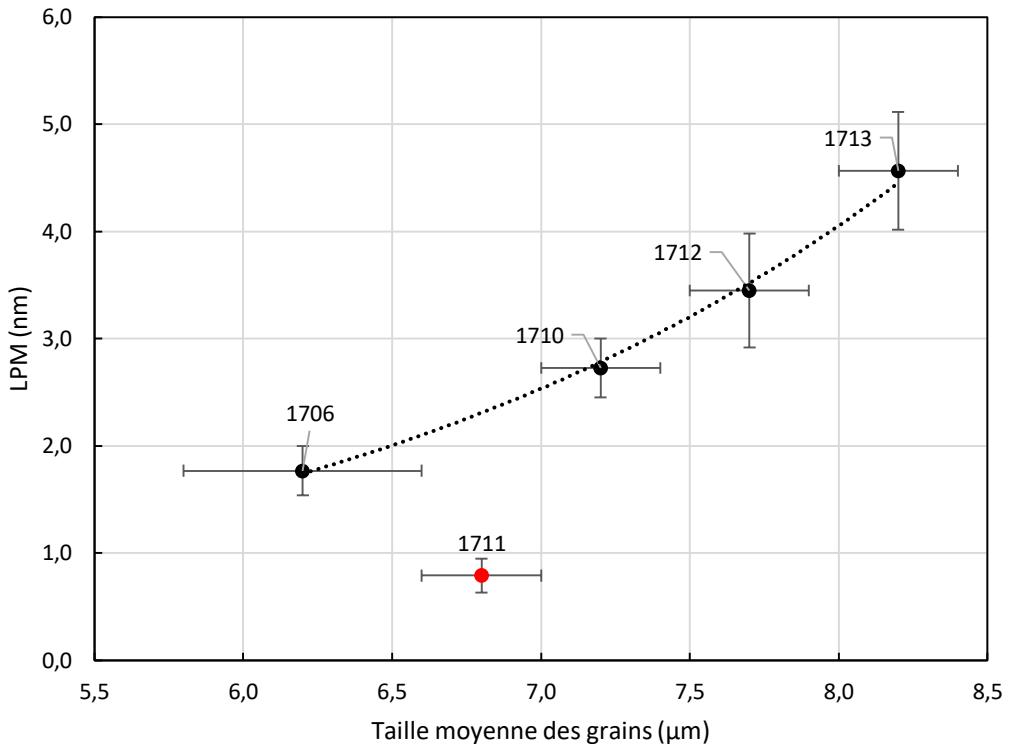


Figure 5-1 Libre parcours moyen des électrons (LPM) à 300 K en fonction de la taille moyenne des grains. La courbe de tendance exponentielle est obtenue par régression avec un coefficient de corrélation de 0.9965.

Les valeurs obtenues de LPM sont comprises entre 1 et 5 nm, ce qui reste dans l'ordre de grandeur des valeurs rapportées pour les composés à base de Mg₂Si [64]. Ces valeurs mettent en évidence le fait que les phénomènes de transport électrique agissent à une échelle nanoscopique,

alors que les observations microstructurales jusqu'à présent ont été réalisées à une échelle microscopique.

Afin de rendre compte de cette différence d'échelle, le libre parcours moyen des électrons est représenté dans la Figure 5-2 en fonction de la proportion de grains de taille inférieure à 1 µm dans chaque échantillon. Cette valeur (présentée en abscisse de la Figure 5-2) est obtenue à partir de la distribution log-normale de la taille des grains. À partir des estimations des paramètres de la distribution, la fonction de répartition F_{LN} fournit directement la proportion de grains de taille inférieure à 1 µm par l'expression $F_{LN,i}(1 \mu\text{m})$ où i est l'échantillon numéro i .

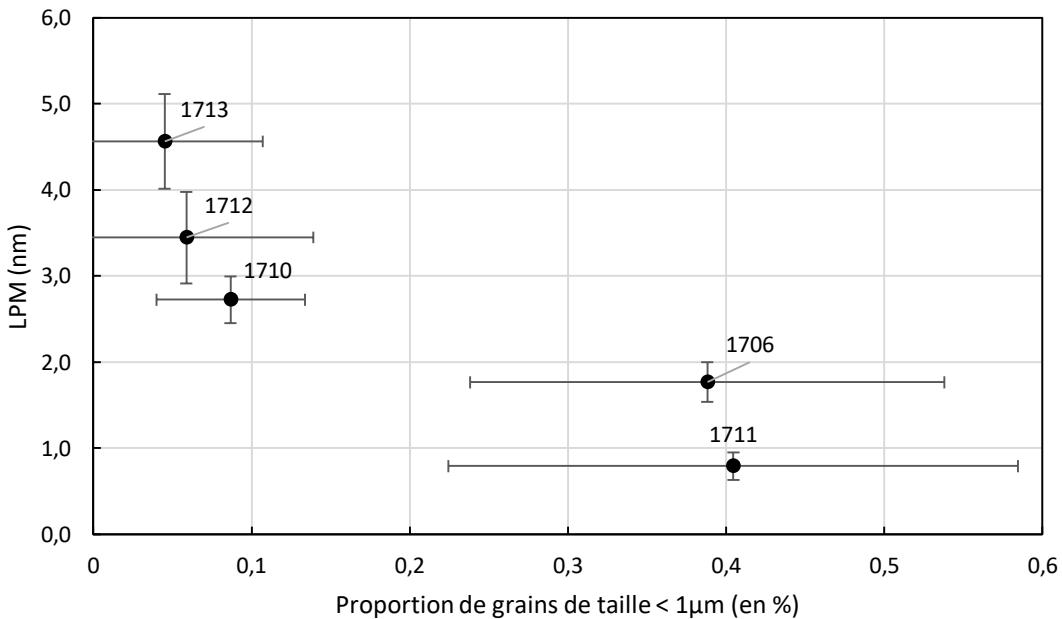


Figure 5-2 Libre parcours moyen des électrons (LPM) à 300 K en fonction du pourcentage de grains de taille inférieure à 1 µm

Plusieurs observations peuvent être faites concernant la Figure 5-2. Tout d'abord, les incertitudes concernant le pourcentage de grains de taille inférieure à 1 µm sont relativement élevées (entre 50 et 100% selon les échantillons), ce qui découle directement de l'incertitude sur les paramètres de la modélisation de la distribution de taille en utilisant la loi log-normale. Cette modélisation, malgré le fait que ce soit la plus adaptée et qu'une dizaine d'images a été analysée

pour chaque échantillon afin d'améliorer la précision, montre ici ses limites lorsque les tailles de grains descendent sous le micromètre.

Deuxièmement, le pourcentage de grains plus petits que 1 µm des cinq échantillons est très bas (moins de 1%) contrairement à celui concernant les particules de poudres plus petites que 1 µm (5.6 %), ce qui implique que les petits grains ont disparu pendant le processus d'extrusion. Ceci est directement lié à la recristallisation et à la croissance des grains, qui se fait en priorité au niveau des petits grains [62].

Finalement, et malgré les incertitudes importantes liées aux mesures, une tendance peut être observée. En effet le libre parcours moyen des électrons semble diminuer lorsque les petits grains (dont la taille est inférieure à 1µm) disparaissent pour tous les échantillons, y compris le 1711. Ceci permet d'avancer l'idée que la disparition des grains dont la taille approche celle du LPM des électrons diminue fortement le phénomène de diffusion des électrons. Malheureusement, il est impossible d'effectuer le même raisonnement que celui effectué dans la Figure 5-2 pour des tailles de grains plus petites à cause des incertitudes liées à modélisation de la distribution des tailles de grains. Néanmoins, ce phénomène nanoscopique permettrait d'expliquer l'augmentation de la mobilité en conciliant l'échantillon 1711 avec les autres échantillons. Le comportement isolé du 1711 pourrait donc correspondre à une plus grande quantité de petits grains, de taille approchant le LPM des électrons et favorisant la diffusion.

Cette discussion révèle que l'augmentation de la taille moyenne de grains, bien que significative, n'est pas un paramètre qui permet d'expliquer complètement les évolutions observées de mobilité électrique. Les phénomènes de transport électronique en jeu agissent à une échelle bien plus petite, qui n'a pas été directement caractérisée durant ce projet de maîtrise. Malgré ce constat, l'observation de l'augmentation de la taille des grains peut être indirectement corrélée avec une décroissance de la fraction de grains de taille sous-micrométrique, ce qui donne une bonne indication de l'impact de la croissance des grains sur la mobilité électronique.

5.1.2 Transport thermique

Les mécanismes de recristallisation et de croissance des grains, par l'élimination des défauts présents dans la maille cristalline et la diminution du volume de joints de grains, vont conduire à une amélioration globale de la qualité du réseau cristallin. Les conséquences sur la conductivité

thermique devraient prendre la forme d'une augmentation avec la température d'extrusion car les défauts peuvent également agir comme centre de diffusion pour les phonons qui transportent l'énergie thermique. La composante électronique de la conductivité thermique devrait également contribuer à cette augmentation mais de manière faible, car elle correspond à moins de 10 % de la conductivité thermique globale. Si une légère tendance générale dans ce sens peut être observée dans la Figure 3-10-d représentant λ et dans la Figure 3-10-e représentant λ_{ph} (en excluant les échantillons 1711 pour son comportement isolé et 1704 provenant d'une autre série), celle-ci reste faible et sujette à des erreurs de mesures (entre 5 et 15%) qui perturbe l'interprétation. Le fait que la tendance de $\lambda(T)$ avec la température d'extrusion ne soit pas nette montre qu'un autre phénomène que la croissance des grains vient perturber la conductivité thermique.

Les facteurs étudiés dans ce projet qui peuvent influencer le transport thermique sont la porosité, la concentration et la répartition des particules de MoS₂ et la concentration d'oxygène. L'étude effectuée sur les échantillons 1718.1/2/3 dans le chapitre 4 montre que la porosité peut jouer énormément sur les propriétés de transport thermique en faisant chuter la conductivité thermique. Cependant la Figure 3-12 montre que ce paramètre ne varie pas entre les échantillons extrudés à différentes températures. Dans la même logique, les particules de MoS₂ peuvent agir comme centre de diffusion pour les phonons, comme cela a été souligné par Adrien Bercegol [5]. Il est donc possible qu'une concentration ou une répartition différente entre les échantillons puisse influer sur les propriétés thermiques. Cependant les analyses EDS réalisées montrent une concentration et une répartition en MoS₂ identiques pour tous les échantillons. Finalement, la présence d'oxygène est un facteur qui influe fortement sur le transport électrique comme thermique et à ce titre son augmentation perturbe les prévisions d'évolution de la conductivité thermique avec la température d'extrusion. De plus, l'erreur importante associée à la mesure indirecte de la conductivité thermique rajoute une incertitude quant à l'observation d'une tendance nette. L'estimation du LPM des phonons dans nos échantillons, estimé à environ 600 nm dans la section 4.5, donne l'échelle approximative dans laquelle les phénomènes de transport thermiques agissent dans le Mg₂Si. De manière analogue à la conclusion de la section précédente, il nous est impossible de vérifier les hypothèses énoncées ici sans des mesures à l'échelle nanométrique, qui n'ont pas pu être réalisées lors de cette maîtrise.

5.1.3 Bilan

Les deux sections précédentes expliquent comment le phénomène de recristallisation et la croissance des grains qui lui est associée influent sur les propriétés de transport électronique et thermique. Si aucune tendance n'est observée pour la conductivité thermique, la résistivité électrique diminue avec la disparition des défauts de la maille cristalline, malgré l'augmentation de la concentration d'oxygène dans le matériau. Le coefficient de Seebeck qui dépend majoritairement de la concentration des porteurs de charge ne montre pas d'évolution avec la température d'extrusion. La figure de mérite qui dépend directement des trois paramètres précédents augmente avec la température d'extrusion dans la gamme de température étudiée.

L'amélioration de la figure de mérite avec la température d'extrusion semble donc bien être due à une amélioration de la qualité de la maille cristalline, liée aux phénomènes de recristallisation et de croissance des grains dont la cinétique augmente avec la température. La vérification de cette hypothèse pourrait compléter le travail réalisé par Adrien Bercegol sur l'influence d'un recuit sous atmosphère protégée des échantillons de Mg_2Si [44], conduisant à une amélioration des propriétés de transport électronique après le recuit. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures supplémentaires à l'échelle nanoscopique seraient nécessaires afin de confirmer l'élimination des petits grains avec la hausse de température, ce qui est supposé réduire la présence nocive des joints de grains et augmenter en conséquence le LPM des électrons. D'autres mesures en microscopie électronique à transmission pourraient également être réalisées afin de détecter et de quantifier les défauts de la maille cristalline comme les dislocations, ce qui n'a pas pu être fait lors de cette maîtrise.

5.2 Processus d'extrusion à chaud

L'étude sur les deux échantillons 1713 et 1715 réalisée dans la section 3.3 a permis de vérifier que pour des paramètres d'extrusion identiques (vitesse et température d'extrusion, quantité de poudre, pression limite), les propriétés thermoélectriques des échantillons produits sont proches. Cependant toutes les expériences réalisées au cours de cette maîtrise montrent que les propriétés thermoélectriques dépendent énormément des paramètres d'extrusion. En effet, des changements de température d'extrusion de l'ordre 15 K entraînent des variations pouvant aller jusqu'à 30% pour la résistivité électrique à la température de la pièce (échantillons 1712 et 1713),

et jusqu'à 17% pour la figure de mérite à 675 K (échantillons 1706 et 1710). De la même façon, l'augmentation de 25% de la quantité de poudre initiale dans le cylindre d'extrusion dans le cas de l'échantillon 1718 a permis l'obtention d'une valeur record pour cette méthode au sein du laboratoire de thermoélectricité de 0.32 pour la figure de mérite. Concernant la vitesse d'extrusion, le travail d'Adrien Bercegol sur l'application du processus d'extrusion à chaud au Mg₂Si [44] permet d'avancer qu'elle influe sur la porosité du matériau. La porosité joue un rôle très important dans la diminution de la conductivité thermique et électrique, comme cela a été montré dans le chapitre 4. On peut également supposer que l'utilisation d'une pression plus importante lors du processus aura une influence probablement significative à la fois sur la microstructure du matériau, mais également sur ses propriétés thermoélectriques, en plus de fournir plus de matière complètement extrudée.

Le coefficient de Seebeck semble être la seule grandeur physique qui ne soit pas fortement affectée par les modifications du protocole d'extrusion pour un dopage donné, comme le montrent les résultats des chapitres 3 et 4, ce qui est en accord avec l'équation (47). Ceci implique que les deux grandeurs physiques sur lesquelles il faut jouer pour améliorer la figure de mérite de notre matériau avec le processus d'extrusion à chaud sont les conductivités électrique et thermique. La difficulté d'influencer l'une sans modifier l'autre, déjà présentée en introduction, se retrouve tout au long de ce mémoire et en particulier dans le chapitre 4, où l'étude sur la porosité montre le lien intrinsèque entre ces deux grandeurs. Ceci reste toujours un des problèmes principaux dans l'étude des matériaux thermoélectriques.

5.3 Limites et contraintes de l'étude

Tous les résultats obtenus dans le cadre de cette maîtrise ont été présentés avec les incertitudes et les erreurs de mesure associées. Dans la plupart des mesures directes (ZT , coefficient de Seebeck, résistivité électrique), les erreurs de mesures sont suffisamment faibles pour pouvoir tirer une analyse et une conclusion fiable sur les phénomènes physiques sous-jacents. Pour quelques paramètres cependant, ces erreurs sont trop grandes pour être négligées. C'est le cas de la mesure indirecte de la conductivité thermique, dont les valeurs de différents échantillons sont indiscernables en prenant en compte les incertitudes de mesure (Figure 3-10-d et –e à 700 K). Les mesures de porosité présentées dans l'article du chapitre 4 sont aussi sujettes à une forte incertitude ce qui, sans gêner le raisonnement global de l'article, empêche d'approfondir certaines pistes de

réflexion. Les incertitudes de mesures très fortes concernant la porosité proviennent du fait que les échantillons sont très peu poreux, que le matériau est naturellement très léger, et que les balances du laboratoire ont une précision limitée (10^{-3} g).

Les autres limites de cette étude proviennent des contraintes matérielles du laboratoire. L'étude sur l'influence de la température d'extrusion sur la microstructure et les propriétés thermoélectriques du Mg₂Si a été limitée à 600 °C lors de cette maîtrise après qu'une extrusion avec une température de 650 °C ait abîmé l'équipement du laboratoire. Il est certain que des extrusions réalisées à des températures plus élevées auraient permis de vérifier et de quantifier les effets de la recristallisation pendant le processus. La deuxième contrainte matérielle concerne les mesures thermoélectriques réalisées grâce au ZT-Scanner. Tous les matériaux possèdent une gamme de température dans laquelle leur valeur de *ZT* est maximale, qui est grossièrement comprise entre 500 et 1000 K pour le Mg₂Si. Dans le cadre de nos échantillons, une simple régression polynomiale montre que la valeur pic de *ZT* n'est pas atteinte dans la gamme de température du ZT-Scanner (300 K – 700 K) mais se situe plus haut en température. La Figure 5-3 représente la courbe de tendance de la figure de mérite de l'échantillon 1718.3, qui possède les meilleures propriétés thermoélectriques parmi tous les échantillons produits avec le même niveau de dopage.

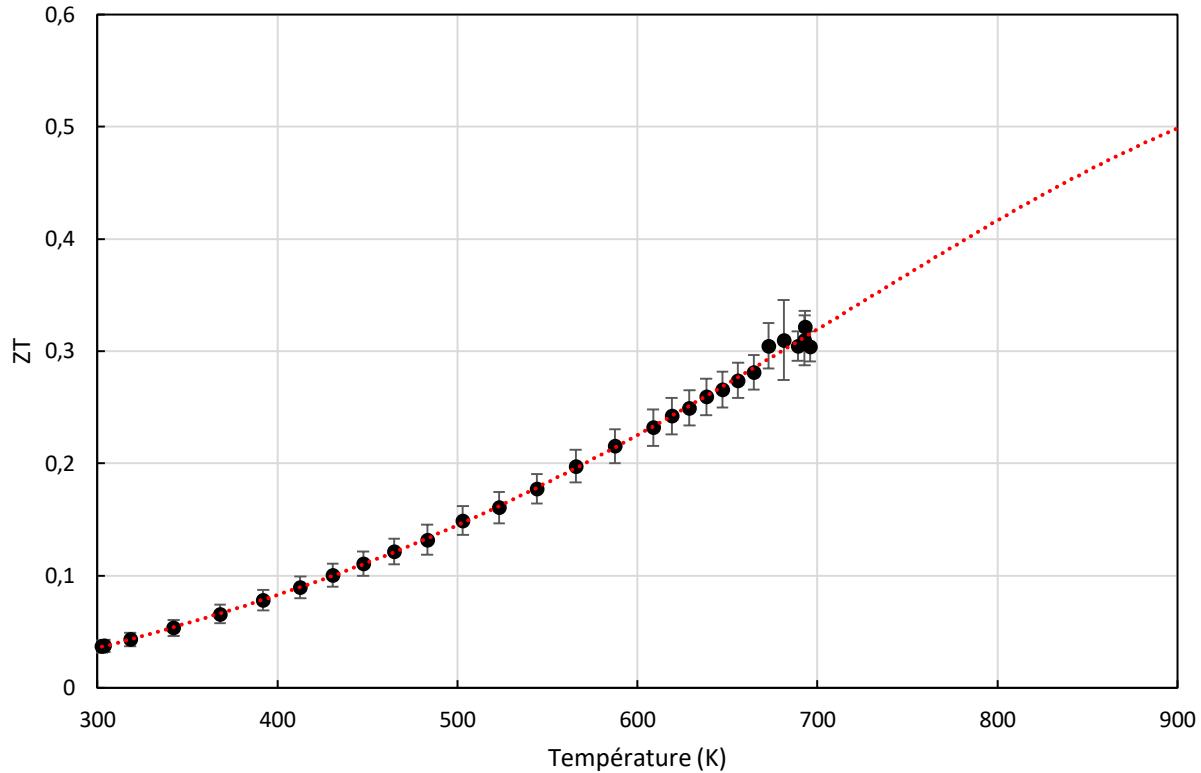


Figure 5-3 Courbe de tendance polynomiale d'ordre 4 de la figure de mérite de l'échantillon 1718.3 en fonction de la température de mesure

Pour l'échantillon 1718.3, un ZT maximum peut être deviné dans la Figure 5-3 à des températures plus élevées. Concernant la valeur record de 0.32 obtenue à 700 K pour cet échantillon de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}$ obtenu par extrusion à chaud, elle est comparable à celles présentées pour le même niveau de dopage en utilisant la méthode haute température et haute pression [49, 65]. En revanche, elle est nettement inférieure aux valeurs annoncées d'environ 0.5 concernant des échantillons de même niveau de dopage au Sb produits par la méthode SPS [35, 66]. Pour des échantillons de Mg_2Si dopés au bismuth, les valeurs sont comparables pour la méthode verticale de Bridgman [30]. Il convient de noter que les valeurs présentées ici ont toutes été déterminées par d'autres méthodes que celle de Harman, c'est-à-dire par des mesures séparées des différents paramètres. À ce titre elles sont à comparer avec circonspection.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Au cours de cette maîtrise, la production de Mg₂Si dopé à l'antimoine et additionné de particules de MoS₂ par extrusion à chaud a été étudiée. Malgré la difficulté de contrôler tous les paramètres du protocole d'extrusion, la répétabilité du processus a été vérifiée. La maîtrise de la présence d'oxygène pendant le déroulement de l'extrusion permet de réduire drastiquement la quantité d'oxygène présente dans le matériau une fois l'extrusion terminée, ce qui permet d'atteindre des valeurs de résistivité électrique inférieures à 20 µΩm à température ambiante. Les analyses au microscope électronique à balayage montrent que l'oxygène restant ainsi que les particules de MoS₂ sont localisés dans les joints de grains. Les échantillons obtenus sont isotropes, ce qui confirme le fait que le processus d'extrusion ne génère pas de comportement anisotrope.

L'étude sur la température d'extrusion montre que la hausse de la température améliore grandement les propriétés de transport électronique et de façon plus générale la figure de mérite. Le déroulement d'un phénomène de recristallisation et de croissance des grains, favorisé par la hausse de la température d'extrusion, pourrait expliquer cette amélioration par la disparition des défauts de la maille cristalline et la diminution du volume des joints de grains. Malgré les précautions prises, la quantité d'oxygène dans le matériau extrudé augmente avec la température d'extrusion, tout en restant dans des proportions faibles (< 5%).

L'article soumis dans le *Journal of Electronic Materials* présente une réflexion sur les modifications microstructurales subies par le matériau lors du processus d'extrusion à chaud. Cette étude montre que l'apparition d'une porosité faible d'environ 2% dans la plupart des échantillons obtenus durant cette maîtrise, fait diminuer la conductivité thermique de façon beaucoup plus importante que la conductivité électrique, menant à une figure de mérite plus élevée en fin de processus d'extrusion. Cette porosité pourrait provenir de la diminution de volume des joints de grains moins denses lors de la croissance des grains. L'augmentation de la quantité initiale de poudre de 25%, associée au choix de la température d'extrusion de 600 °C, mène à une valeur de figure de mérite de 0.32 à 700 K, comparable à celles présentées dans la littérature pour la méthode haute température haute pression, mais inférieure à celles pour la méthode de SPS d'environ 0.5.

Les travaux réalisés durant cette maîtrise permettent une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui entrent en jeu durant l'extrusion à chaud de composés thermoélectriques à base de Mg₂Si. Des expériences plus poussées, notamment sur l'observation

des défauts de la maille cristalline en microscopie électronique en transmission ou l'utilisation de températures d'extrusion plus élevées pourraient approfondir ces connaissances. Dans le cadre plus général du laboratoire, maintenant que l'intérêt de la méthode d'extrusion à chaud a été montré, la priorité est d'obtenir un matériau complètement extrudé. Les pistes pour y parvenir comprennent la modification de certains paramètres d'extrusion (température d'extrusion plus haute, pression plus importante, ratio d'extrusion différent) qui passeront par l'investissement de nouveaux équipements. La modification chimique du composé et l'ajout de lubrifiant peuvent également être envisagés tant que les propriétés thermoélectriques ne se dégradent pas.

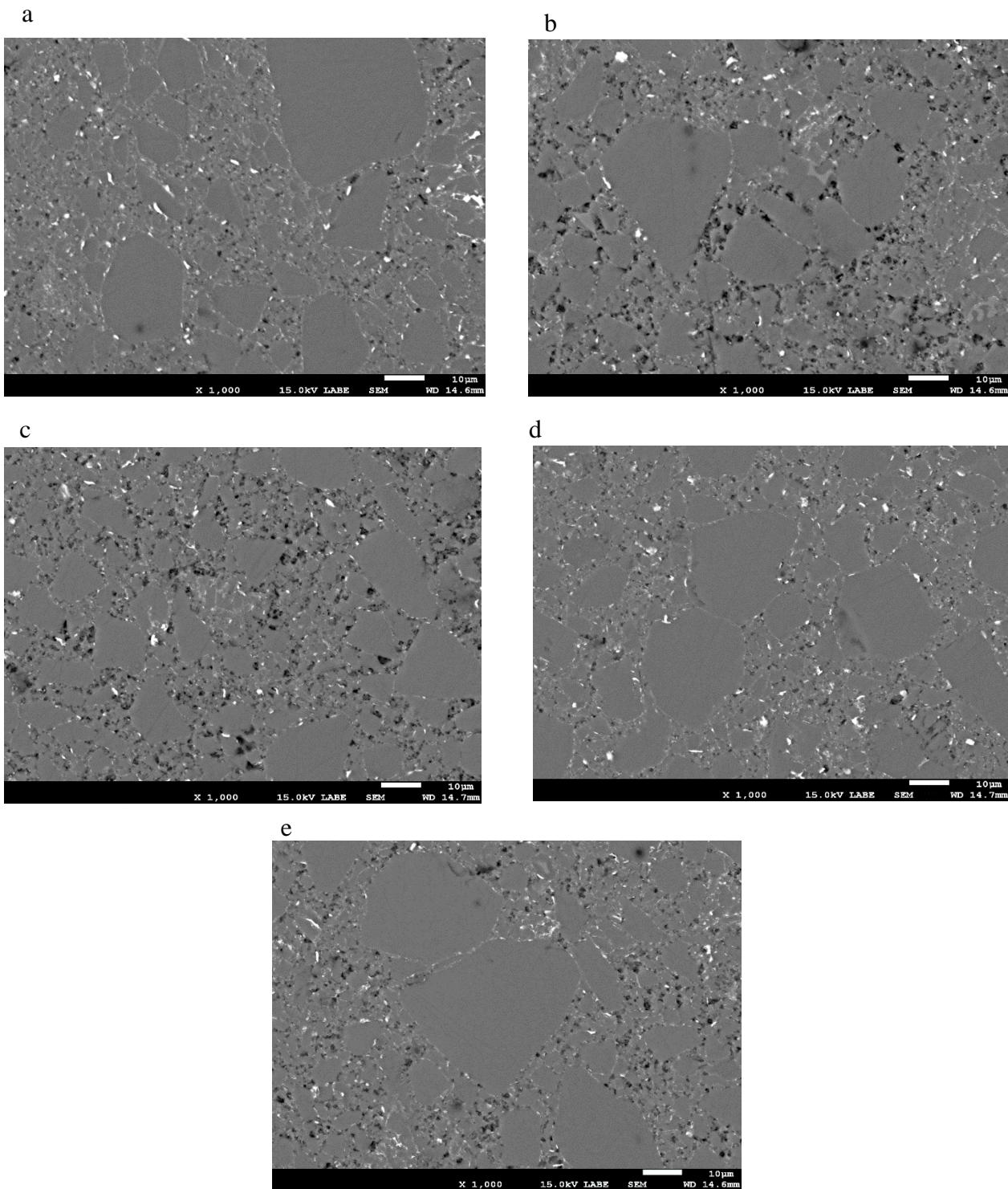
BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. R. Sootsman, D. Y. Chung et M. G. Kanatzidis, "New and Old Concepts in Thermoelectric Materials," *Angew. Chem. Int. Ed.* vol. 48, n°. 46, p. 8616-8639, 2009
- [2] A. Shakouri, "Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials," dans *Ann. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, D. R. Clarke et P. Fratzl, Édit. Palo Alto: Annual Reviews, 2011, p. 399-431.
- [3] Hawkins, *Hawkins Electrical Guide* vol. 1, 1917.
- [4] M. Zebarjadi *et al.*, "Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications," *Energ. Environ. Sci.* vol. 5, n°. 1, p. 5147-5162, 2012
- [5] A. Bercegol *et al.*, "Hot Extruded Polycrystalline Mg₂Si with Embedded XS₂ Nanoparticles (X: Mo, W)," *J. Electron. Mater.*, p. 1-8, 2016
- [6] A. Ioffe, F., *Semiconductor thermoelements and Thermoelectric cooling* 1957.
- [7] D. Kraemer *et al.*, "High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration," *Nat. Mater.* vol. 10, n°. 7, p. 532-538, Jul 2011
- [8] G. L. Benett, "Space Nuclear Power: Opening the Final Frontier," communication présentée à 4th international Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), San Diego, California, 2006.
- [9] G. W. R. Franz, "Über die Wärme Leitungsähigkeit der Metalle," *Ann. Phys.* vol. 165, p. 497-531, 1853
- [10] A. J. Minnich *et al.*, "Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects," *Energ. Environ. Sci.* vol. 2, n°. 5, p. 466-479, 2009
- [11] O. Yamashita, S. Tomiyoshi et K. Makita, "Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit," *J. Appl. Phys.* vol. 93, n°. 1, p. 368-374, 2003
- [12] M. K. Keshavarz *et al.*, "p-Type Bismuth Telluride-Based Composite Thermoelectric Materials Produced by Mechanical Alloying and Hot Extrusion," *J. Electron. Mater.* vol. 42, n°. 7, p. 1429-1435, Jul 2013
- [13] A. D. LaLonde *et al.*, "Lead telluride alloy thermoelectrics," *Mater. Today* vol. 14, n°. 11, p. 526-532, 2011/11/01/ 2011
- [14] Y. Pei *et al.*, "Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics," *Nature* vol. 473, n°. 7345, p. 66-69, 05/05/print 2011
- [15] G. Joshi *et al.*, "Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys," *Nano Lett.* vol. 8, n°. 12, p. 4670-4674, Dec 2008
- [16] X. W. Wang *et al.*, "Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy," *Appl. Phys. Lett.* vol. 93, n°. 19, p. 3, Nov 2008
- [17] D. W. Song *et al.*, "Thermal conductivity of skutterudite thin films and superlattices," *Appl. Phys. Lett.* vol. 77, n°. 23, p. 3854-3856, Dec 2000
- [18] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Phys. Rev. B* vol. 47, n°. 19, p. 12727-12731, 05/15/ 1993
- [19] J. C. B. S. Ghamaty, N.B. Elsner, "Quantum Well thermoelectric devices and applications," communication présentée à IEEE, La Grande Motte, France, 2003.
- [20] C. J. Vineis *et al.*, "Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features," *Adv. Mater.* vol. 22, n°. 36, p. 3970-3980, Nov 2010
- [21] N. V. Morozova *et al.*, "Significant enhancement of thermoelectric properties and metallization of Al-doped Mg₂Si under pressure," *J. Appl. Phys.* vol. 115, n°. 21, p. 213705, 2014

- [22] E. E. Schmid, K. Vonoldenburg et G. Frommeyer, "Microstructure and properties of as-cast intermetallic Mg₂Si-Al alloys," *Z. MetalKD* vol. 81, n°. 11, p. 809-815, Nov 1990
- [23] D. Tamura *et al.*, "Melt growth and characterization of Mg₂Si bulk crystals," *Thin Solid Films* vol. 515, n°. 22, p. 8272-8276, 8/15/ 2007
- [24] X. Cheng, N. Farahi et H. Kleinke, "Mg₂Si-Based Materials for the Thermoelectric Energy Conversion," *Jom* vol. 68, n°. 10, p. 2680-2687, Oct 2016
- [25] K. Kaur et R. Kumar, "Sb Substitution Effect on Thermoelectric Properties of Mg₂Si," *J. Electron. Mater.* vol. 46, n°. 7, p. 4682-4689, July 01 2017
- [26] Y. Oto *et al.*, "Thermoelectric properties and durability at elevated temperatures of impurity doped n-type Mg₂Si," dans *Phys. Status Solidi C*, vol. 10, Y. Maeda et M. Suzuki, Édit. Weinheim: Wiley-V C H Verlag GmbH, 2013, p. 1857-1861.
- [27] K. Kaur et R. Kumar, "Enhancement of figure of merit (ZT) by doping Bi in Mg₂Si for energy harvesting applications," *Prog. Nat. Sci.-Mater.* vol. 26, n°. 6, p. 533-539, 2016
- [28] V. K. Zaitsev *et al.*, "Highly effective Mg₂Si_{1-x}Sn_x," *Phys. Rev. B* vol. 74, n°. 4, p. 045207, 07/14/ 2006
- [29] H. Ihou-Mouko *et al.*, "Thermoelectric properties and electronic structure of p-type Mg₂Si and Mg₂Si_{0.6}Ge_{0.4} compounds doped with Ga," *J. Alloy. Compd.* vol. 509, n°. 23, p. 6503-6508, 2011/06/09/ 2011
- [30] M. Akasaka *et al.*, "The thermoelectric properties of bulk crystalline n- and p-type Mg₂Si prepared by the vertical Bridgman method," *J. Appl. Phys.* vol. 104, n°. 1, p. 013703, 2008
- [31] T. Nemoto *et al.*, "Power Generation Characteristics of Mg₂Si Uni-Leg Thermoelectric Generator," *J. Electron. Mater.* vol. 41, n°. 6, p. 1312-1316, 2012
- [32] D. Vasilevskiy *et al.*, "Bulk Mg₂Si Based n-type Thermoelectric Material Produced by Gas Atomization and Hot Extrusion," *Mater. Today* vol. 2, n°. 2, p. 523-531, 2015
- [33] W. Liu *et al.*, "Optimized Thermoelectric Properties of Sb-Doped Mg_{2(1+z)}Si_{0.5-y}Sn_{0.5}Sb_y through Adjustment of the Mg Content," *Chem. Mater.* vol. 23, n°. 23, p. 5256-5263, 2011/12/13 2011
- [34] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.* vol. 46, n°. 1, p. 1-184, 2001/01/01/ 2001
- [35] J. de Boor *et al.*, "Fabrication parameters for optimized thermoelectric Mg₂Si," *J. Mater. Sci.* vol. 49, n°. 8, p. 3196-3204, April 01 2014
- [36] S. Nakamura, Y. Mori et K. Takarabe, "Analysis of the Microstructure of Mg₂Si Thermoelectric Devices," *J. Electron. Mater.* vol. 43, n°. 6, p. 2174-2178, Jun 2014
- [37] Y. Mito *et al.*, "Influence of Humidity, Volume Density, and MgO Impurity on Mg₂Si Thermoelectric-Leg," *J. Electron. Mater.* vol. 46, n°. 5, p. 3103-3108, May 2017
- [38] K. Laue et H. Stenger, *Extrusion: processes, machinery, tooling*: American Society for Metals, 1981.
- [39] C. Gao *et al.*, "Micromechanics of MoS₂ Lubrication," *Wear* vol. 162, p. 480-491, Apr 1993
- [40] L. J. V. d. Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape" *Philips Res. Rep.* vol. 13, p. 1-9, 1958
- [41] D. Vasilevskiy *et al.*, "System for Simultaneous Harman-Based Measurement of All Thermoelectric Properties, from 240 to 720 K, by Use of a Novel Calibration Procedure," *J. Electron. Mater.* vol. 44, n°. 6, p. 1733-1742, June 01 2015
- [42] H. Demers *et al.*, "Three-dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo software," *Scanning* vol. 33, n°. 3, p. 135-146, 2011

- [43] D. Stathokostopoulos *et al.*, "Oxidation resistance of magnesium silicide under high-temperature air exposure," *J. Therm. Anal. Calorim.* vol. 121, n°. 1, p. 169-175, July 01 2015
- [44] A. Bercegol, "Développement de composites thermoélectriques Mg₂Si / MoS₂ extrudés à chaud," Génie physique, École Polytechnique de Montréal, 2016.
- [45] B. C. Sales, D. Mandrus et R. K. Williams, "Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials," *Science* vol. 272, n°. 5266, p. 1325-1328, May 1996
- [46] J. Yang *et al.*, "Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties," *Adv. Funct. Mater.* vol. 18, n°. 19, p. 2880-2888, Oct 2008
- [47] R. G. Morris, R. D. Redin et G. C. Danielson, "Semiconducting Properties of Mg₂Si Single Crystals," *Phys. Rev.* vol. 109, n°. 6, p. 1909-1915, 1958
- [48] M. Yoshinaga *et al.*, "Bulk crystal growth of Mg₂Si by the vertical Bridgman method," *Thin Solid Films* vol. 461, n°. 1, p. 86-89, 8/2/ 2004
- [49] J. L. Li *et al.*, "Thermoelectric Properties of Mg₂Si_{0.995}Sb_{0.005} Prepared by the High-Pressure High-Temperature Method," *J. Electron. Mater.* vol. 46, n°. 5, p. 2570-2575, May 2017
- [50] D. Vasilevskiy, R. A. Masut et S. Turenne, "Thermoelectric and Mechanical Properties of Novel Hot-Extruded PbTe n-Type Material," *J. Electron. Mater.* vol. 41, n°. 6, p. 1057-1061, Jun 2012
- [51] J.-H. Hao, Z.-G. Guo et Q.-H. Jin, "First principles calculation of structural phase transformation in Mg₂Si at high pressure," *Solid State Commun.* vol. 150, n°. 47, p. 2299-2302, 2010/12/01/ 2010
- [52] I. Sumirat, Y. Ando et S. Shimamura, "Theoretical consideration of the effect of porosity on thermal conductivity of porous materials," *J. Porous Mat.* vol. 13, n°. 3, p. 439-443, August 01 2006
- [53] W. Li *et al.*, "Thermal conductivity of bulk and nanowire Mg₂Si_xSn_{1-x} alloys from first principles," *Phys. Rev. B* vol. 86, p. 174307, 2012
- [54] M. Söderberg et G. Grimvall, "Conductivity of inhomogeneous materials represented by discrete resistor networks," *Journal of Applied Physics* vol. 59, n°. 1, p. 186-190, 1986
- [55] U. Haruhiko *et al.*, "Crystal growth and characterization of Mg₂Si for IR-detectors and thermoelectric applications," *Jpn. Appl. Phys.* vol. 54, n°. 7S2, p. 07JB06, 2015
- [56] J. de Boor *et al.*, "Thermoelectric properties of porous silicon," *Appl. Phys. A* vol. 107, n°. 4, p. 789-794, June 01 2012
- [57] M. Chhowalla et G. Amarantunga, "Thin Films of Fullerene-Like MoS₂ Nanoparticles with Ultra-Low Friction and Wear," *Nature* vol. 407, p. 164-7, 2000
- [58] M. K. Keshavarz *et al.*, "Effect of Suppression of Grain Growth of Hot Extruded (Bi_{0.2}Sb_{0.8})₂Te₃ Thermoelectric Alloys by MoS₂ Nanoparticles," *J. Electron. Mater.* vol. 43, n°. 6, p. 2239-2246, June 01 2014
- [59] S. P. Mitoff, "Electrical Conductivity of Single Crystals of MgO," *J. Chem. Phys.* vol. 31, n°. 5, p. 1261-1269, 1959
- [60] J. K. Srivastava, M. Prasad et J. B. Wagner Jr, "Electrical Conductivity of Silicon Dioxide Thermally Grown on Silicon," *J. Electrochem. Soc.* vol. 132, p. 955-963, 1985
- [61] S. M. Sze, *Semiconductor Devices*, 1958.
- [62] F. J. Humphreys et M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 1995.
- [63] E. C. Stefanaki *et al.*, "Inhomogeneities and Effective Mass in Doped Mg₂Si," *J. Electron. Mater.* vol. 45, n°. 3, p. 1900-1906, March 01 2016

- [64] N. Satyala et D. Vashaee, "The effect of crystallite size on thermoelectric properties of bulk nanostructured magnesium silicide (Mg_2Si) compounds," *Appl. Phys. Lett.* vol. 100, n°. 7, p. 073107, 2012
- [65] Y. Zhu *et al.*, "Thermoelectric properties of $Mg_2Si_{1-x}Sb_x$ ($0 \leq x \leq 0.025$) synthesized by the high-temperature high-pressure method," *J. Mater. Sci.-Mater. El.* vol. 28, n°. 13, p. 9535-9541, July 01 2017
- [66] J.-i. Tani et H. Kido, "Thermoelectric properties of Sb-doped Mg_2Si semiconductors," *Intermetallics* vol. 15, n°. 9, p. 1202-1207, 9// 2007

ANNEXE 1 – CLICHÉS DES ÉCHANTILLONS 1706, ET 1710 À 1713

Microstructure des échantillons a) 1706 b) 1710 c) 1711 d) 1712 e) 1713