



HAL
open science

Contribution to improving the reliability of thermoelectric modules : development of alternative material solutions

Mostafa Oulfarsi

► **To cite this version:**

Mostafa Oulfarsi. Contribution to improving the reliability of thermoelectric modules : development of alternative material solutions. Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2020. English. NNT : 2020LORR0228 . tel-03254813

HAL Id: tel-03254813

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03254813v1>

Submitted on 22 Feb 2023

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Ecole doctorale C2MP (Chimie, Mécanique, Matériaux, Physique)

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Mention : Sciences des matériaux

Par

Mostafa OULFARSI

Contribution à l'amélioration de la fiabilité de modules thermoélectriques : développement de solutions matériaux alternatives

17 décembre 2020

Membres du jury :

Mme Florence ANSART	Rapporteur	Professeur, Université de Toulouse
Mme Nicole FRETU	Rapporteur	Professeur, Université de Montpellier
M. Henri BUSCAIL	Examineur	Professeur, Université de Clermont-Auvergne
M. Fernando PEDRAZA-DIAZ	Examineur	Professeur, Université de La Rochelle
M. Nicolas DAVID	Directeur de thèse	Maitre de Conférences HDR, Université de Lorraine
Mme Anne DAUSCHER	Co-directeur de thèse	Chargée de Recherche, Institut Jean Lamour, Nancy
M. Hilaire IHOU-MOUKO	Invité	Docteur, Hot Block on Board, Meylan
M. Krunoslav ROMANJEK	Invité	Docteur, CEA, Grenoble

« le meilleur moyen de prévoir le futur c'est de le créer »

Peter Drucker

Dédi caces

Cette thèse est dédiée

A la mémoire de mes grands-parents,

A mes parents,

A mes frères, mes sœurs, et tout le reste de ma famille.

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy dirigé par Monsieur Thierry Belmonte. Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur Nicole Frety et au Professeur Florence Ansart qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs et de juger ce travail. Je leur souhaite une très bonne lecture et me réjouit de bénéficier de leur expérience pour la discussion des résultats. Je remercie également vivement le Professeur Henri Buscail et le Professeur Fernando Pedraza-Diaz d'avoir acceptés d'être examinateurs dans le jury de cette thèse.

Par ces quelques lignes, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements et ma plus grande gratitude à toutes celles et ceux qui m'ont permis de réaliser ces recherches, et pour tout ce qu'ils m'ont apporté, tant d'un point de vue professionnel que personnel.

J'adresse tout d'abord un immense merci à mes parents, mes sœurs et mes frères qui m'ont encouragés et soutenus en toutes circonstances, et depuis de nombreuses années.

En premier lieu je remercie mes directeurs de thèse Anne Dauscher et Nicolas David de m'avoir accueilli à l'IJL et pour leur confiance, leurs conseils, leur soutien et leur bonne humeur, ce fut un véritable plaisir de travailler avec eux. Je les remercie aussi pour le suivi qu'ils ont apporté à mes travaux de recherche, pour leur pédagogie et toute l'attention portée à mon travail. Je tiens à souligner la qualité de leur encadrement scientifique et leur disponibilité qui m'a permis de réaliser ces travaux dans les meilleures conditions possibles.

Je remercie également les membres de l'ANR *RELIALEG* au sein de laquelle cette thèse s'inscrit, pour leurs idées, leur aide, leur soutien et pour les discussions enrichissantes tout au long de ce projet et les bons moments passés ensemble durant toutes les réunions.

Je tiens à remercier tout particulièrement Jean-François Pierson pour sa collaboration dans l'étude des dépôts de titane par pulvérisation magnétron, ainsi que Claude Estournes et Geoffery Chevallier pour m'avoir accueilli, guidé et aidé pour les essais SPS menés dans le cadre de l'étude des interfaces.

Je remercie tous les membres de l'Institut Jean Lamour et plus particulièrement les membres du Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S) pour leur accueil et leur collaboration.

Bien entendu, je remercie tous les membres des équipes 206 et 204 pour leur accueil chaleureux et leur grande sympathie et leur pointe d'humour qui rend le travail nettement plus agréable au sein du laboratoire.

Je souhaite exprimer mes remerciements aux personnels techniques du laboratoire : T. Schweitzer, P-J. Panteix, L. Aranda, D. Bonina, L. Colin, G. Medjahdi, O. Ferry, P. Masschelein, et E. Etienne pour m'avoir fait partager toutes leurs expériences et leurs compétences, et pour leur bonne humeur quotidienne et leurs conseils toujours avisés.

Un grand merci également à tous ceux qui m'ont toujours soutenu et encouragé, à mes compagnons du bureau, mes collègues et mes amis, et à tous les thésards, les post-docs et les stagiaires, pour la bonne ambiance et pour tous ces moments passés.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	7
I.1 Conversion d'énergie par effets thermoélectriques	7
I.1.1 Effets thermoélectriques.....	7
I.1.2 Facteur de mérite adimensionnel ZT	10
I.1.3 Modules et applications.....	13
I.1.3.1 Description des modules.....	13
I.1.3.2 Application des modules	15
I.2 Etat de l'art des matériaux TE et motivation du projet.....	19
I.2.1 Matériaux thermoélectriques conventionnels	19
I.2.2 Les matériaux avancés	22
I.2.3 Motivation du projet.....	25
I.3 Propriétés des matériaux choisis.....	27
I.3.1 $MnSi_{1+x}$	27
I.3.1.1 Diagramme de phase et structure cristalline.....	27
I.3.1.2 Propriétés thermoélectriques de $MnSi_{1+x}$	30
I.3.1.3 Propriétés thermomécaniques.....	33
I.3.1.4 Stabilité thermique de $MnSi_{1+x}$	34
I.3.2 La solution solide $Mg_2(Si,Sn)$	35
I.3.2.1 Structure cristalline et coupe isoplèthe Mg_2Si-Mg_2Sn	35
I.3.2.2 Propriétés physiques de $Mg_2(Si,Sn)$	41
I.3.2.3 Coefficient de dilatation thermique et caractéristiques mécaniques	45
I.3.2.4 Stabilité thermique des composés $Mg_2(Si,Sn)$	46
I.3.2.5 Revêtements des composés $Mg_2(Si,Sn)$	49
I.4 Conclusion	51
I.5 Références bibliographiques.....	52
Chapitre II : Assemblage des modules thermoélectriques et méthodes de	
caractérisation	69
II.1 Fabrication des GTEs (CEA, HBOB)	69
II.1.1 Fabrication des jambes thermoélectriques.....	69
II.1.1.1 Obtention des matériaux thermoélectriques.....	69
II.1.1.2 Densification des matériaux thermoélectriques	70
II.1.1.3 Rectification des galettes.....	72
II.1.1.4 Métallisation des galettes	73

II.1.1.5 Découpe des galettes	74
II.1.2 Qualification des jambes thermoélectriques	75
II.1.2.1 Résistance électrique des jambes $\text{MnSi}_{1,77}$	75
II.1.2.2 Résistance électrique des jambes $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$	77
II.1.3 Procédé d'assemblage des modules thermoélectriques	78
II.2 Techniques de caractérisation.....	80
II.2.1 Diffraction des rayons X.....	80
II.2.1.1 Principe	80
II.2.1.2 Diffraction des rayons X à température ambiante.....	81
II.2.1.3 Diffraction des rayons X in-situ en température	81
II.2.2 Microscopie électronique à balayage.....	82
II.2.2.1 Principe	82
II.2.2.2 Préparation métallographique	83
II.2.2.3 Appareillages utilisés	84
II.2.3 Tomographie X.....	84
II.2.4 Analyses thermogravimétriques (ATG).....	85
II.2.5 Oxydation cyclique	86
II.2.6 Mesure de la dilatation thermique	87
II.3 Conclusion.....	88
II.4 Références bibliographiques	89
Chapitre III : Caractérisation des générateurs thermoélectriques.....	93
III.1 Tests de performance des GTEs.....	93
III.1.1 Qualification des modules fabriqués à température ambiante.....	93
III.1.2 Performance des GTEs sous flux thermique	94
III.1.2.1 Tension en circuit ouvert V_{OC}	97
III.1.2.2 Résistance électrique interne R_{int}	98
III.1.2.3 Puissance électrique maximale	99
III.1.2.4 Rendement thermoélectrique	99
III.1.3 Conclusion.....	102
III.2 Simulation des performances des GTEs	102
III.2.1 Géométrie et propriétés thermoélectriques des matériaux.....	103
III.2.2 Equations décrivant les effets thermoélectriques	105
III.2.3 Conditions aux limites	105
III.2.4 Maillage de la géométrie du module thermoélectrique	106
III.2.5 Résultats et discussion	107

III.2.6 Conclusion	110
III.3 Stabilité des modules.....	110
III.3.1 Résultats des tests de stabilité à gradient de température fixe.....	111
III.3.1.1 Test de stabilité à 250°C sous air.....	111
III.3.1.2 Test de stabilité à 350°C sous air.....	113
III.3.1.3 Test de stabilité à 350°C sous vide primaire.....	114
III.3.1.4 Test de stabilité à 500°C sous air.....	116
III.3.2 Résultats des tests de stabilité à gradient de température variable.....	117
III.3.2.1 Test de stabilité entre 150°C et 250 °C sous air	118
III.3.2.2 Test de stabilité entre 150°C et 350 °C sous vide primaire	119
III.3.2.3 Test de stabilité entre 150°C et 400°C sous vide primaire	120
III.3.3 Conclusion.....	122
III.4 Caractérisation des modules.....	123
III.4.1 Caractérisation du MODREL-27 (brut de fabrication)	124
III.4.2 Caractérisation de MODREL-22 (test de performance à 450°C).....	130
III.4.3 Caractérisation de MODREL-16 (test de performance à 450°C et traitement thermique à 500°C durant 48 h).....	135
III.4.4 Conclusion.....	141
III.5 Conclusion.....	141
III.6 Références bibliographiques	143
Chapitre IV : Stabilité thermique des matériaux thermoélectriques	147
IV.1 Etude de $MnSi_{1,77}$ (HMS).....	147
IV.1.1 Morphologie du matériau initial.....	147
IV.1.2 Coefficient de dilatation thermique linéaire du HMS	149
IV.1.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) sous air.....	150
IV.1.4 Comportement en oxydation cyclique.....	154
IV.2 Etude de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (MGS).....	155
IV.2.1 Morphologie du matériau initial.....	155
IV.2.2 Mesures de dilatation thermique de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$	159
IV.2.3 Essais thermogravimétriques sous air	161
IV.2.4 Suivi de l'oxydation par DRX en température	164
IV.2.5 Suivi de l'oxydation par MEB	166
IV.2.6 Comportement en oxydation cyclique.....	172
IV.3 Etude de $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$	173
IV.3.1 Morphologie du matériau initial.....	173

IV.3.2 Mesures de dilatation thermique de $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$	176
IV.3.3 Essais thermogravimétriques sous air	177
IV.3.4 Suivi de l'oxydation par DRX en température	180
IV.3.5 Comportement en oxydation cyclique.....	182
IV.4 Conclusion	186
IV.5 Références bibliographiques	187
Chapitre V : Elaboration de revêtements protecteurs contre l'oxydation des alliages	
$Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x = 0,1$ et $0,4$)	193
V.1 Dépôt de BN par spray	193
V.2 Etude de la réactivité aux interfaces par frittage SPS	195
V.2.1 Assemblage β - $FeSi_2$ /matériau TE	198
V.2.2 Assemblage $TiSi_2$ /MGS.....	203
V.2.3 Assemblage $CrSi_2$ /MGS	205
V.2.4 Assemblage Ni_2Si /MGS	209
V.2.5 Assemblage Al/MGS.....	214
V.3 Revêtement de Ni par voie électrolytique	217
V.4 Revêtements réalisés par pack cémentation	220
V.4.1 Technique et méthode.....	220
V.4.2 Dépôt d'aluminium.....	222
V.5 Revêtements réalisés par pulvérisation	230
V.5.1 Dépôt d'Al par slurry.....	230
V.5.2 Dépôt de Ti par pulvérisation cathodique magnétron	233
V.5.3 Dépôt de verre	237
V.5.3.1 Dépôt par immersion.....	238
V.5.3.2 Dépôt de verre par <i>slurry</i>	239
V.6 Conclusions	246
V.7 Références bibliographiques	249
Conclusion générale.....	253

Introduction générale

La thermoélectricité, qui permet la production d'électricité à partir d'une différence de température au moyen de l'effet Seebeck, constitue une des voies potentielles de source d'énergie alternative. Cette technologie permet de valoriser toute source de chaleur perdue (émanant par exemple des processus industriels, du secteur des transports, de notre corps, ...) de manière propre, c'est-à-dire sans émission de gaz nocifs pour l'environnement. Un générateur thermoélectrique est un dispositif à l'état solide, exempt de bruit et de vibration en raison de l'absence de pièces mobiles. Malgré ces avantages certains, elle reste encore une technologie de niche pour les applications terrestres, car les puissances surfaciques et les rendements restent faibles (de l'ordre de 1 W/cm^2 et 5-6 %, respectivement). L'amélioration des performances des matériaux thermoélectriques a été nettement significative durant ces trente dernières années avec la découverte de nouvelles familles prometteuses. En revanche, leur intégration dans des générateurs thermoélectriques (GTEs) est encore sujet à caution en raison des verrous technologiques à lever concernant les assemblages des GTEs mais aussi les propriétés intrinsèques des matériaux en terme de stabilité thermique, mécanique et chimique en conditions réelles d'utilisation.

Malgré ces freins, les études de marché positionnent la génération d'électricité par thermoélectricité dans un marché actuel global d'environ 400 Millions d'euros avec une croissance annuelle de 19%. C'est un marché d'avenir dans lequel s'est impliquée en France la société Hot Block OnBoard (HBOB) située près de Grenoble. Elle a choisi de développer des GTEs à faible coût, industrialisables, constitués de matériaux verts, non toxiques, légers et abondants (siliciures à base de magnésium et de manganèse). Des progrès en termes d'optimisation de la performance thermoélectrique des matériaux et de leur production ont déjà été réalisés à travers deux projets précédents. Les matériaux de type p (HMS, $\text{MnSi}_{1.77}$) et de type n ($\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$) présentent des performances élevées dans la plage de température moyenne (500-800 K). Si HBOB a surmonté avec succès bon nombre de difficultés pour concevoir et développer leurs GTEs, des problèmes de fiabilité à long terme ne sont pas encore résolus.

C'est dans ce but que HBOB, le CEA-LITEN à Grenoble, le CIRIMAT à Toulouse et l'IJL à Nancy collaborent au sein du projet ANR RELIATEG (RELIABLE ThermoElectric Generators), qui vise à comprendre les mécanismes de fragilisation des GTEs, par oxydation et/ou par rupture mécanique. L'objectif est également de proposer des solutions alternatives qui permettent

d'augmenter leur durée de vie et de les rendre fiables pour des applications dans la gamme de température 500-800 K.

Notre travail de thèse a consisté à étudier la stabilité thermique sous air des matériaux TES constituant le GTE, et à proposer une amélioration de leur tenue par modification de la composition initiale et/ou par le dépôt d'un revêtement protecteur en surface.

Le chapitre I introduit les notions de base de la thermoélectricité et donne des exemples d'applications montrant leur intérêt dans la réfrigération et la production d'électricité. Puis, une revue bibliographique présente l'état de l'art relatif aux performances des matériaux TES conventionnels et avancés. Les matériaux sélectionnés par HBOB font l'objet d'une présentation détaillée de leurs propriétés cristallographique, thermodynamique, physico-chimique, thermoélectrique et mécanique. Les problématiques liées à la stabilité thermomécanique et chimique dans la gamme de température souhaitée sont soulevées.

Le chapitre II présente les diverses étapes de fabrication des poudres jusqu'aux GTEs à base de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $MnSi_{1,77}$ comprenant la qualification des jambes par des mesures électriques. Une description des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail pour caractériser la microstructure des matériaux (diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), dilatométrie), les GTEs (tomographie X) et leur comportement en oxydation (analyse thermogravimétrique, oxydation cyclique, DRX en température) complète le chapitre.

Le chapitre III rapporte les tests de performance réalisés jusqu'à 450°C, sous un gradient de 400°C, sur des GTEs à quatre jambes sur un banc de mesure du CEA. Les caractéristiques des modules sont relevées en présentant la tension en circuit ouvert, la résistance électrique interne, la puissance électrique maximale produite. Le rendement thermoélectrique a été estimé. La puissance obtenue a été comparée avec des prévisions numériques établies à partir de simulations par éléments finis avec le logiciel Comsol Multiphysics. Des tests de stabilité en température et sous différentes atmosphères ont été effectués pour déterminer la limite maximale d'utilisation des GTEs sans dégradation du module. La caractérisation microstructurale des modules à l'issue de ces tests a été réalisée pour comprendre l'origine de leur défaillance.

Le chapitre IV est consacré à l'étude du comportement en oxydation en conditions sévères d'utilisation (sous air, temps longs, cyclage thermique jusqu'à 500°C) des trois matériaux thermoélectriques pris isolément : $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $MnSi_{1,77}$ auquel est ajouté $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ moins sensible à l'oxydation selon la littérature en raison d'une teneur en étain plus faible. L'analyse combinée des résultats obtenus par des mesures thermogravimétriques, MEB et DRX en

température a conduit à présenter un modèle expliquant le phénomène de peste et la dégradation des matériaux par oxydation.

Dans le chapitre V, en nous appuyant sur la bibliographie et sur les diagrammes de phases des différents systèmes binaires et ternaires disponibles, nous avons développé des revêtements protecteurs à base de céramiques (BN, Al_2O_3), de siliciures métalliques ($FeSi_2$, $TiSi_2$, $CrSi_2$ et Ni_2Si), de métaux (Ni, Al, Ti) et de verres (borosilicatés). Plusieurs voies de dépôt ont été explorées : frittage flash, nickelage électrochimique, pack cémentation, dépôts par pulvérisation (*slurry*, dépôt physique en phase vapeur et *spray*). Les interfaces entre le dépôt et les matériaux TEs ont été caractérisées par MEB. Les matériaux revêtus d'un dépôt adhérent ont été testés en oxydation isotherme et cyclique. La solution la plus prometteuse est dégagée à l'issue d'une discussion.

Une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et rappelle les possibles modes de défaillance des GTEs.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les notions de base de la thermoélectricité, d'exposer un bref état de l'art des matériaux thermoélectriques, et enfin de présenter plus en détail quelques propriétés utiles des deux matériaux siliciures qui sont à la base de ce travail de thèse.

Après un bref historique sur la découverte des phénomènes thermoélectriques, nous nous attarderons dans une première section à introduire les coefficients de transport (conductivités électrique et thermique, coefficient Seebeck) et le facteur de mérite adimensionnel ZT , paramètre clé représentatif de la performance des matériaux. Nous introduirons également dans cette section un descriptif des applications potentielles des modules thermoélectriques.

La deuxième section sera consacrée à l'état de l'art des matériaux thermoélectriques et à une brève revue de leurs propriétés générales. Nous présenterons les objectifs du projet ANR dans lequel mes travaux de thèse s'impliquent et justifierons ainsi le choix des matériaux sélectionnés et utilisés au cours de nos travaux.

Enfin, la troisième section se rapporte à la présentation détaillée des propriétés physico-chimiques des matériaux retenus et à leur stabilité thermique. Cette étude permettra de soulever différentes questions relatives aux problèmes d'oxydation et de revêtements des matériaux et auxquelles nous essaierons d'apporter des éléments de réponse dans ces travaux de thèse.

I.1 Conversion d'énergie par effets thermoélectriques

I.1.1 Effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes physiques caractéristiques de certains matériaux permettant la conversion directe à l'état solide de l'énergie thermique en énergie électrique et réciproquement. Le premier effet thermoélectrique a été découvert par le physicien Alessandro Volta il y a plus de deux siècles, en 1794 [1]. Il a mis en évidence le passage d'un courant électrique dans des jambes de grenouille de par leur contraction quand leurs extrémités, plongées chacune dans une tasse remplie d'eau froide, sont connectées entre elles par un arc de fer dont une extrémité avait été préalablement chauffée par immersion dans de l'eau bouillante (Figure I-1). L'expérience a pu être reproduite plusieurs fois jusqu'à ce que l'extrémité chaude ne le soit plus suffisamment. La découverte de Volta n'a malheureusement pas été retenue par la communauté scientifique de l'époque.

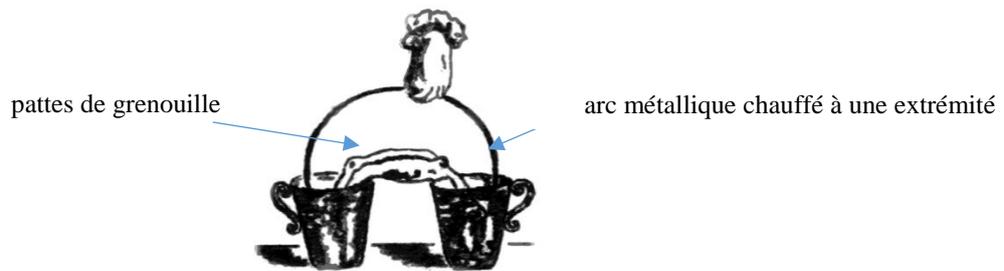


Figure I-1 : Schéma de l'expérience réalisée par Volta, illustrant la possibilité du passage d'un courant électrique sous l'effet de la chaleur [1]

L'histoire a plutôt retenu les observations de Thomas Johann Seebeck : il a montré en 1821 que l'aiguille d'une boussole est déviée lorsqu'elle est placée au voisinage d'un circuit formé de deux conducteurs métalliques différents dont les deux jonctions sont soumises à une température différente (Figure I-2) [2], [3]. Seebeck pensa que cet effet était dû à l'apparition d'un champ magnétique et que celui-ci devait être lié à la présence d'un champ magnétique terrestre. Ce phénomène fut expliqué par la suite par l'apparition d'un courant électrique à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température. La conversion d'énergie thermique en énergie électrique à la jonction entre deux matériaux fut ensuite appelée effet Seebeck. La différence de potentiel ΔV est directement proportionnelle à la différence de température ΔT appliquée. Le coefficient de proportionnalité, noté S , est appelé coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique (exprimé en $V.K^{-1}$), et est défini tel que :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{(I-1)}$$

Le signe du coefficient Seebeck dépend du type de porteurs de charge. Ainsi, dans les semi-conducteurs dont les porteurs de charge sont majoritairement des électrons (type n), le coefficient Seebeck est négatif, tandis que dans les semi-conducteurs dont les porteurs de charge sont majoritairement des trous (type p), le coefficient Seebeck est positif. L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple constitué de deux matériaux différents dont les coefficients Seebeck sont connus.

En 1834, soit treize ans après la découverte de l'effet Seebeck, le physicien français Jean-Charles Athanase Peltier découvrit que la circulation d'un courant électrique peut soit produire soit absorber de la chaleur à la jonction de deux matériaux de nature différente [4]. Ce phénomène, appelé effet Peltier, était considéré comme l'effet inverse de l'effet Seebeck. Cependant, le principe de l'effet Peltier n'a été illustré en détail qu'en 1838 lorsque le physicien russe Heinrich Lenz démontre que l'absorption (refroidissement) ou la génération de chaleur (réchauffement) à une jonction donnée est liée au sens du courant électrique à l'intérieur du

circuit et que la variation de température est proportionnelle à l'intensité du courant [5]. Pour montrer cet effet, il a placé une goutte d'eau au niveau d'une jonction en bismuth-antimoine, et qui, selon le sens de circulation du courant, était soit solide, soit liquide.

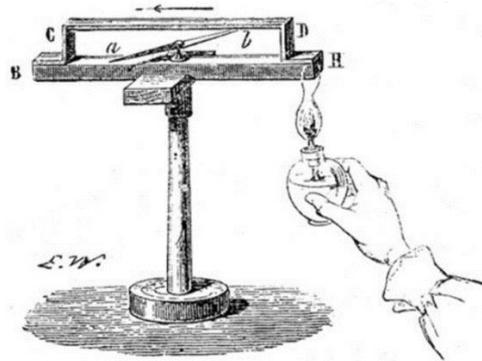


Figure I-2 : Expérience de Thomas Johann Seebeck illustrant la création d'un courant électrique entre deux jonctions métalliques soumises à un gradient de température [2], [3]

Par analogie avec le coefficient Seebeck, le coefficient de proportionnalité appelé coefficient Peltier, noté π , a été introduit et est défini comme le rapport de la quantité de chaleur Q ($J.s^{-1}$) émise par seconde au niveau de la jonction sur le courant appliqué I (A) suivant l'équation I-2 :

$$\pi = \frac{Q}{I} \quad \text{(I-2)}$$

Si un courant électrique entraîne une absorption de chaleur au niveau de la jonction, alors π est positif ; il est négatif quand de la chaleur est dégagée.

La relation entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier n'a été établie qu'en 1851, lorsque William Thomson, aussi connu sous le nom de Lord KELVIN, a établi la connexion théorique entre les effets thermoélectriques à partir d'arguments basés sur la thermodynamique classique. En même temps, il a prédit l'existence d'un troisième effet thermoélectrique, appelé effet Thomson [6]. Lorsqu'un gradient de température est appliqué simultanément à un courant électrique dans un matériau homogène (et non plus une jonction), il est possible de mettre en évidence un échange de chaleur avec le milieu extérieur (absorption ou dégagement de chaleur selon le sens du courant, contrairement à l'effet Joule).

Cette quantité de chaleur Q absorbée ou émise par unité de volume du matériau est directement proportionnelle au gradient thermique $dT(x)/dx$ (où x est une coordonnée spatiale), au courant électrique I et au coefficient Thomson du matériau, noté τ (exprimé en $V.K^{-1}$). Ce dernier est positif quand il s'agit d'un dégagement de chaleur et négatif dans le cas d'une

absorption. Le gradient de chaleur dû à l'effet Thomson dans une configuration monodimensionnelle est donné par l'équation suivante :

$$\frac{\partial Q(x)}{dx} = -\tau \cdot I \cdot \frac{dT(x)}{dx} \quad (\text{I-3})$$

Les trois coefficients de transport décrits précédemment peuvent être reliés entre eux d'une part par les relations de réciprocité d'Onsager énoncées en 1931 et d'autre part par le principe de conservation de l'énergie. Il en résulte les relations dites de Kelvin [7], [8] :

$$S = \frac{\Pi}{T} \quad (\text{I-4})$$

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\tau}{T} \quad (\text{I-5})$$

Nous pouvons remarquer que la connaissance d'un seul coefficient est nécessaire pour accéder aux autres. Expérimentalement, ce sera le coefficient Seebeck qui sera mesuré.

Cependant, ce n'est qu'environ cent ans après la découverte et la compréhension des trois effets thermoélectriques fondamentaux et avec l'avènement des matériaux semiconducteurs, que s'est vraiment développé un nouveau domaine de la science et de l'ingénierie qui étudie et utilise les processus de conversion entre l'énergie thermique et électrique (génération électrique via l'effet Seebeck et production de froid (climatisation) ou de chaud (pompe à chaleur) via l'effet Peltier).

I.1.2 Facteur de mérite adimensionnel ZT

Lord John William Rayleigh peut être considéré comme à l'origine du concept de conversion d'énergie thermique en électricité à partir de l'effet Seebeck [9], malgré les résultats erronés de son travail publié en 1885. En 1909, le physicien allemand Edmund Altenkirch a développé la première théorie correcte (macroscopique) de la conversion d'énergie par effet thermoélectrique. Il a calculé de manière satisfaisante le rendement (le coefficient de performance) maximale d'un générateur (réfrigérateur) thermoélectrique en introduisant les paramètres de transport que sont la résistivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique [10], [11]. Cependant, dans un cas comme dans l'autre, les performances sont quasiment nulles, les matériaux utilisés étant principalement des métaux.

En 1949, le russe Abram Fëdorovič Ioffe a posé les bases de la thermoélectricité moderne en développant une théorie globale (microscopique et macroscopique) de la conversion d'énergie par effets thermoélectriques et a prôné l'utilisation de matériaux semi-conducteurs [12]. Avec ces matériaux, le rendement d'un générateur pouvait atteindre environ 4%, rendant attractifs de tels

dispositifs. Il a notamment introduit le facteur de mérite Z (T^{-1}) qui permet d'évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique. Ce paramètre s'exprime par la relation I-6 :

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{k} \quad (\text{I-6})$$

où le coefficient Seebeck S (V/K) doit être le plus élevé possible pour générer les effets, la conductivité électrique σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}$) doit être la plus élevée (faible résistivité électrique ρ) pour minimiser la dissipation par effet Joule, et où la conductivité thermique κ (W/m.K) doit être la plus faible pour maintenir le gradient thermique.

Une évaluation plus pertinente revient à déterminer le facteur de mérite adimensionnel ZT (T est la température de fonctionnement), puisque les trois paramètres dépendent en général de la température. Il s'exprime par :

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \quad (\text{I-7})$$

Le produit $S^2 \sigma$ est appelé facteur de puissance et ne dépend que des propriétés électriques du matériau. Outre ses propriétés électriques, un bon matériau thermoélectrique est aussi caractérisée par une faible conductivité thermique totale. Dans les solides, le transport de la chaleur se fait essentiellement par les phonons (vibration du réseau cristallin) et les électrons. La conductivité thermique totale κ s'exprime selon la relation :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{\text{ph}} \quad (\text{I-8})$$

où κ_e et κ_{ph} sont les contributions dues aux électrons et aux phonons, respectivement. Dans les métaux, la principale contribution est due aux électrons à cause du grand nombre de porteurs de charge. Selon la loi de Wiedemann-Franz [13], le rapport de la conductivité thermique électronique sur la conductivité électrique est identique pour tous les métaux à une température donnée :

$$\kappa_e = L \sigma T \quad (\text{I-9})$$

où L est le nombre de Lorenz ($L = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ dans le cas d'un gaz d'électrons dégénérés). Cependant, dans beaucoup de matériaux semiconducteurs, la contribution des phonons à la conductivité thermique est significativement plus forte que la contribution électronique, même pour des concentrations de porteurs élevées.

La contribution phononique peut s'exprimer, pour un cristal diélectrique parfait, en fonction de la chaleur spécifique volumique C_v , du libre parcours moyen des phonons l et de la vitesse du son v , selon :

$$\kappa_{\text{ph}} = C_v l v \quad (\text{I-10})$$

Selon l'équation I-7, la valeur de ZT est proportionnelle à $S^2\sigma$ et à l'inverse de κ . La stratégie pour améliorer les performances semble donc simple : maximiser la valeur $S^2\sigma$ tout en contrôlant la conductivité thermique κ , au niveau le plus faible possible. Cependant, les trois propriétés thermoélectriques (S , σ et κ_e) étant toutes dépendantes de la concentration des porteurs de charge (Figure I-3), il est très difficile d'améliorer l'une des propriétés sans en affecter les autres. Seule la contribution phononique à la chaleur pourra être minimisée indépendamment.

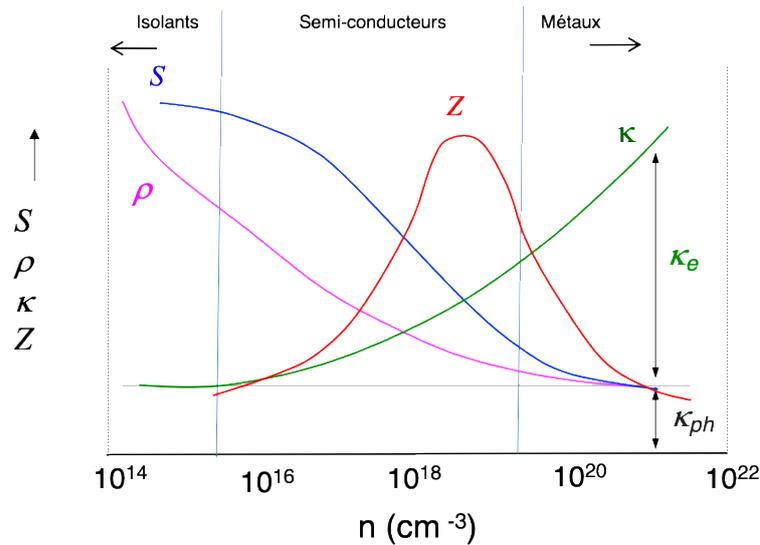


Figure I-3 : Représentation schématique de la variation des coefficients de transport (ρ est ici la résistivité électrique) en fonction de la concentration de porteurs de charge n à la température ambiante [14]

Les matériaux ayant les meilleures propriétés thermoélectriques sont donc principalement des semi-conducteurs fortement dopés, voire des semi-métaux, avec des concentrations de porteurs (n ou p) se situant entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3} et possédant une faible conductivité thermique phononique κ_{ph} . Les isolants possèdent une trop forte résistivité électrique, alors que les métaux, bien que conduisant bien l'électricité, ont de trop faibles coefficients Seebeck.

Parallèlement à l'école russe, la roumaine Maria Telkes a fabriqué aux Etats-Unis un générateur thermoélectrique à partir du couple de matériaux semi-conducteurs PbS/ZnSb. Son rendement de conversion était de 5% sous une différence de température de 400 K entre les deux extrémités [15]. Peu après, en 1954, Goldsmid a montré la possibilité de refroidissement à 273 K en utilisant des dispositifs thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 [16]. Néanmoins, à la fin des années 1960, le rendement des dispositifs thermoélectriques ne dépassait toujours pas 5-7% et les facteurs ZT avoisinaient la valeur maximale de 1, provoquant le quasi arrêt des recherches dans ce domaine. Un regain pour la thermoélectricité a vu le jour dans les années 1990, avec le développement de procédés de production d'énergie électrique verts, alternatifs à l'énergie fossile, pour faire face à la fois aux enjeux économiques et au réchauffement climatique. Sur la

base de nouvelles idées et de nouveaux concepts, deux principaux axes de recherche ont été et sont toujours encore explorés pour tenter de dépasser la valeur critique de 1 pour le facteur ZT . Le premier axe concerne la thermoélectricité des systèmes de basse dimension, soit sous forme de couches minces ou de multi-couches, soit sous forme massive (matériaux nanostructurés). L'objectif est ici d'améliorer le coefficient Seebeck en augmentant les densités d'états des porteurs de charge proches du niveau de Fermi (ingénierie de la structure de bande). Néanmoins, l'amélioration de ZT est en général essentiellement due à une diminution de la conductivité thermique résultant d'une augmentation de la diffusion des phonons aux joints de grains. De nombreuses revues traitent de ces sujets et nous pouvons citer en particulier [17]–[20].

Le second axe concerne l'identification de nouveaux matériaux massifs. Le concept proposé par Slack en 1995 (PGEC : phonon glass/electron crystal, verre de phonons/cristal d'électrons) vise à découpler, au sein d'un matériau, les propriétés électriques des propriétés thermiques et à trouver des matériaux dans lesquels la chaleur serait conduite comme dans un verre et l'électricité comme dans un métal [21] [22]. De nombreuses nouvelles familles de matériaux possédant des structures complexes ont ainsi été explorées (voir par exemple les revues [23]–[31]). Bien que des progrès significatifs en terme de ZT aient été achevés de manière reproductible, avec des valeurs dépassant l'unité, la fabrication de dispositifs thermoélectriques incluant ces nouveaux matériaux est encore aujourd'hui à la traîne, notamment en raison des nombreux challenges à surmonter au niveau des matériaux actifs n et p , de l'assemblage du module et de son intégration dans une application.

Un des nombreux défis pour les années à venir consiste à développer des générateurs thermoélectriques fiables et performants en s'affranchissant des problèmes d'efficacité énergétique et de durabilité. En effet, comme nous le verrons dans ce travail, un bon matériau thermoélectrique doit également avoir une bonne tenue mécanique et une bonne stabilité thermique et chimique, afin d'éviter sa dégradation pendant son utilisation.

I.1.3 Modules et applications

I.1.3.1 Description des modules

Que ce soit pour la réfrigération ou la génération de courant, l'architecture des dispositifs (ou modules) thermoélectriques est similaire. Un dispositif massif classique est composé de nombreux couples thermoélectriques (généralement entre 10 et 100, selon l'usage et la place disponible) connectées électriquement en série par un matériau conducteur et thermiquement en parallèle en étant pris en sandwich entre deux céramiques isolantes électriquement et conductrices thermiquement (Figure I-4c). Chaque couple est constitué d'une branche (ou

jambe) avec un matériau thermoélectrique semi-conducteur de type p ($S > 0$) et d'une autre avec un matériau de type n ($S < 0$).

Dans le cas d'un refroidisseur thermoélectrique, un courant continu fourni par un circuit externe entraîne le déplacement des porteurs de charge d'une face à l'autre (effet Peltier). Les électrons dans le matériau de type n et les trous dans le matériau de type p transportent la chaleur à partir de la jonction supérieure métal-semi-conducteur (côté chaud), ce qui conduit à un refroidissement de la surface supérieure (Figure I-4b). Inversement, si une différence de température ΔT est maintenue entre les deux extrémités des matériaux, les électrons et les trous qui possèdent une énergie supérieure à l'équilibre thermodynamique diffusent vers le côté froid, créant une différence de potentiel ΔV par effet Seebeck. Elle peut être utilisée pour alimenter une charge externe (Figure I-4a).

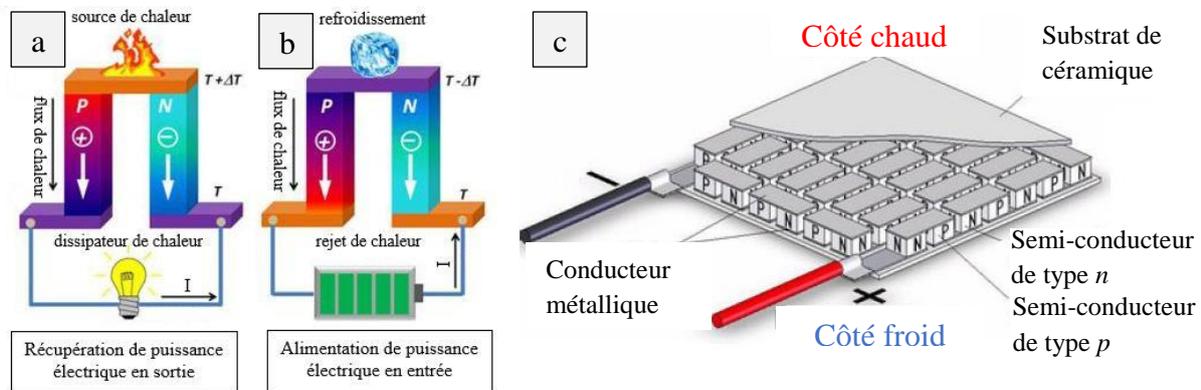


Figure I-4 : Représentation schématique d'un générateur de courant thermoélectrique (a), d'un refroidisseur thermoélectrique (b) et d'un module thermoélectrique (c)

Pour un réfrigérateur thermoélectrique, sa performance est déterminée par son coefficient de performance COP , défini comme le rapport de quantité de chaleur absorbée côté froid Q sur la puissance électrique P_f fournie au module selon (équation I-11) :

$$COP = \frac{Q}{P_f} = \frac{T_c}{T_c - T_f} \times \frac{\sqrt{1 + ZT} - T_c/T_f}{\sqrt{1 + ZT} + 1} \quad (\text{I-11})$$

où T_c et T_f sont les températures des extrémités côtés chaud et froid, respectivement. La température utilisée dans le calcul de ZT est la température moyenne $((T_c - T_f)/2)$ à travers le matériau.

Pour un générateur thermoélectrique (GTE), sa performance est déterminée par son rendement η , défini comme le rapport de la puissance électrique P générée par le module sur la puissance thermique Q_c cédée par la source chaude (équation I-12) :

$$\eta = \frac{P}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \times \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_f/T_c} \quad (\text{I-12})$$

Nous voyons, à travers ces équations, que les performances d'un module thermoélectrique ne dépendent donc que de la différence de température appliquée et des performances des matériaux thermoélectriques au travers du terme ZT que nous avons défini précédemment. La Figure I-5 présente par exemple l'évolution du rendement en fonction de la température de la source chaude lorsque la température de la source froide est supposée égale à la température ambiante.

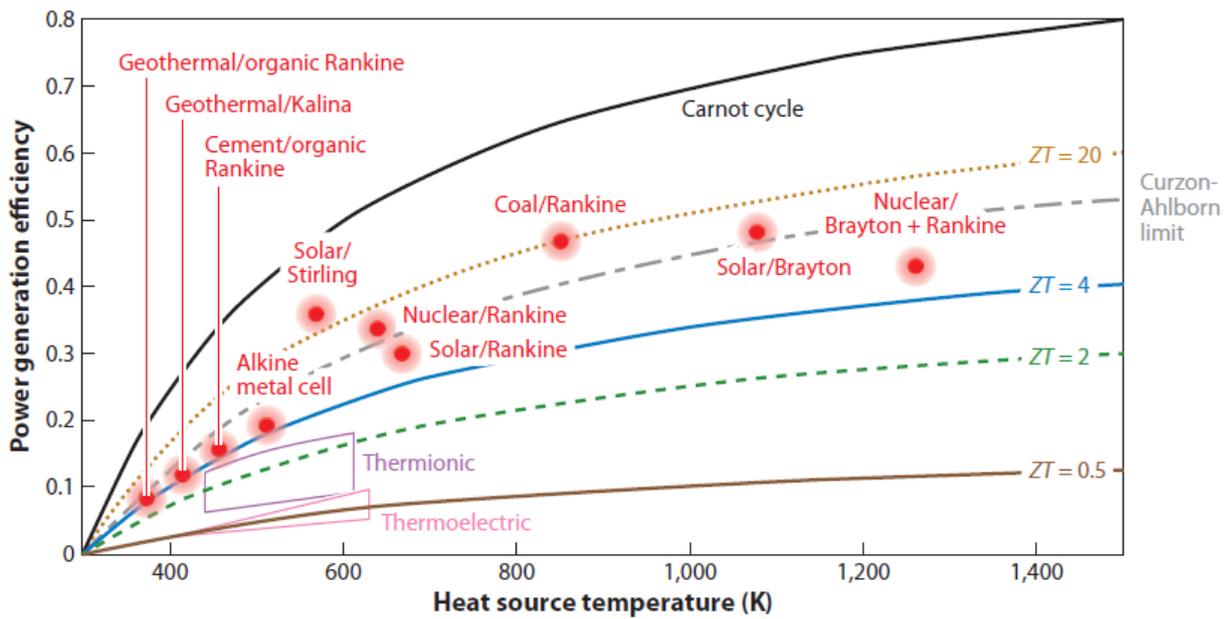


Figure I-5 : Rendement thermoélectrique en fonction de T_c ($T_f = 300$ K) pour différentes valeurs de ZT . L'efficacité des moteurs mécaniques conventionnels ainsi que la limite de Carnot et la limite de Curzon-Ahlborn sont également indiquées [32].

Les performances maximales pour la réfrigération et la génération d'électricité sont toujours inférieures aux performances d'une machine idéale de Carnot et restent aussi inférieures à celles des systèmes mécaniques et solaires existants [32], [33]. En revanche, l'utilisation de la technologie thermoélectrique est pertinente pour la conversion directe de l'énergie thermique en électricité dans la mesure où la source chaude est issue de chaleur perdue.

I.1.3.2 Application des modules

Outre leur capacité à chauffer ou à refroidir, les convertisseurs thermoélectriques sont basés sur une technologie à l'état solide, a priori facile à mettre en œuvre, ce qui leur confère de nombreux avantages comme :

- la non utilisation d'un fluide qui peut être toxique pour l'environnement (absence d'émission de gaz à effet de serre),
- l'absence de parties mobiles conduisant à une utilisation silencieuse, sans vibrations, engendrant une grande fiabilité ainsi qu'une longue durée de vie,

- une faible maintenance, ce qui permet de les utiliser dans des milieux hostiles à l'homme ou peu fréquentés.

Les inconvénients sont peu nombreux, mais de taille : les performances en terme de rendement sont relativement faibles (Figure I.5) et le coût de production des modules reste élevé (coût de certains matériaux, absence de marché de masse) par rapport à d'autres systèmes de production d'énergie verte. Ces inconvénients cantonnent donc actuellement l'usage des modules thermoélectriques plutôt à des marchés de niche, en attendant que le coût du Watt/€ soit plus favorable. Les applications visent essentiellement le refroidissement de petits volumes, le contrôle de température et la fourniture d'électricité aux satellites, aux sondes spatiales, aux aides à la navigation, aux systèmes de communication, aux équipements médicaux et plus généralement aux équipements de mesure. Si les secteurs d'application des générateurs thermoélectriques sont nombreux, chaque secteur a des spécificités et des contraintes qui lui sont propres [34].

Génération d'électricité

Secteur des transports : L'application actuellement la plus prometteuse de production d'énergie par effet thermoélectrique est la récupération de la chaleur perdue des moyens de transport (automobile, ferroviaire, aéronautique et maritime). En effet, dans une voiture, seule 30 % au maximum de l'énergie primaire (essence, diesel, fioul...) des moteurs thermiques sert à produire le travail mécanique, le reste de l'énergie étant perdue sous forme de chaleur [35]. La récupération d'une partie de cette chaleur perdue sous forme d'électricité permettrait de compléter l'alternateur pour alimenter les dispositifs électriques du véhicule non énergivores, et ainsi de réduire la consommation de carburant et de réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère. Les constructeurs automobiles se sont engagés à produire des voitures dont les émissions moyennes sont de 95 g de CO₂/km au lieu de 130 g de CO₂/km actuellement [36].

Récemment, plusieurs projets chez différents constructeurs automobiles ont prouvé que la consommation de carburant pouvait être réduite en récupérant la chaleur perdue au niveau du moteur, du pot d'échappement des gaz ou encore d'autres points chauds d'un poids-lourd [37]–[39] ou d'une voiture [40]–[43]. Comme présenté sur la Figure I-6, BMW a par exemple développé différents prototypes permettant de générer une puissance électrique [33], [44] : en 2003, des modules à base de Bi₂Te₃ ont produit 80 W, puis en 2006, un GTE équipant une berline 535i a produit 200 W. Avec le même véhicule, en 2011, un GTE constitué de modules à base de PbTe a produit 300 W. Plus récemment, en 2011, un prototype refroidi par eau monté sur l'échappement d'un SUV X6 a produit 600 W, avec un gain de carburant de l'ordre de 1,2 %. Néanmoins, ce ne sont que des prototypes et aucun générateur thermoélectrique n'est à ce jour

commerciallement disponible pour une automobile, à cause du coût élevé par rapport au gain apporté (réduction de 1 à 2 g de $\text{CO}_2 \cdot \text{km}^{-1}$).



Figure I-6 : Concept d'une BMW 530i avec un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité à partir de la chaleur perdue au niveau de pot d'échappement [33], [44]

L'industrie aéronautique s'intéresse également aux GTEs pour récupérer la chaleur des gaz chauds rejetés par les réacteurs d'avions et les turbomachines d'hélicoptères. Une étude réalisée par le constructeur Boeing montre que l'utilisation de générateurs thermoélectriques permettrait d'économiser environ 0,5% du carburant [45].

Dans le secteur maritime, l'utilisation de la technologie thermoélectrique sur un moteur Diesel marin paraît intéressante. En effet, à la sortie du turbocompresseur, les gaz d'échappement de moteur sont à des températures avoisinant 400 – 450 °C (correspondant à des températures des matériaux thermoélectriques côté chaud entre 200 et 300 °C). D'autre part, l'eau de mer, présente en abondance à 15 - 20 °C, fournirait aussi une excellente source froide. Plusieurs prototypes ont été réalisés en collaboration entre l'Université Bretagne Loire et le CEA [46] et ont montré le potentiel des GTEs dans ce secteur. D'autre part, les études de Kristiansen et Nielsen [47] ont montré que, sur un vraquier, l'incinérateur serait l'endroit le plus propice pour espérer récupérer une puissance électrique de l'ordre de 10 kW. Le secteur maritime, moins exploré et moins contraignant que le secteur automobile en termes de norme et de contraintes de maintenance et d'espace, semble un créneau prometteur pour la thermoélectricité.

Secteur de l'aérospatiale : Dès les années 1960, l'industrie spatiale et notamment la NASA a utilisé avec succès des générateurs thermoélectriques appelés RTGs (radioisotope thermoelectric generators) pour alimenter les sondes spatiales pour des missions lointaines de longue durée (plus de 40 ans pour certaines missions) éloignées du soleil (Figure I-7a) où la lumière du soleil est insuffisante pour alimenter des panneaux solaires. C'est grâce à ces générateurs que les informations nous parviennent sur Terre. Les RTGs sont des systèmes composés d'un générateur thermoélectrique dont la source chaude provient de la désintégration radioactive naturelle d'atomes de plutonium 238 [48], l'espace étant le dissipateur thermique. Les

RTGs ont été utilisés en raison de leur faible masse et de leur extrême fiabilité. Ils ont été employés avec succès par la NASA dans 28 missions spatiales, avec des puissances atteignant 3 W pour les premières missions jusqu'à presque 300 W pour les dernières. Différents matériaux ont servi au fil des périodes (PbTe, SiGe, TAGS (Te, Sb,Ge,Ag) ...).

Nous pouvons notamment citer leur utilisation dans les sondes Voyager I et II lancées en 1977 et qui fonctionnent toujours (soit plus de 42 ans après), ou plus récemment sur les astromobiles (rover) *Curiosity* lancés sur Mars en 2011 (Figure I-7b) et *Perseverance* de la mission Mars 2020 à venir (Figure I-7c).

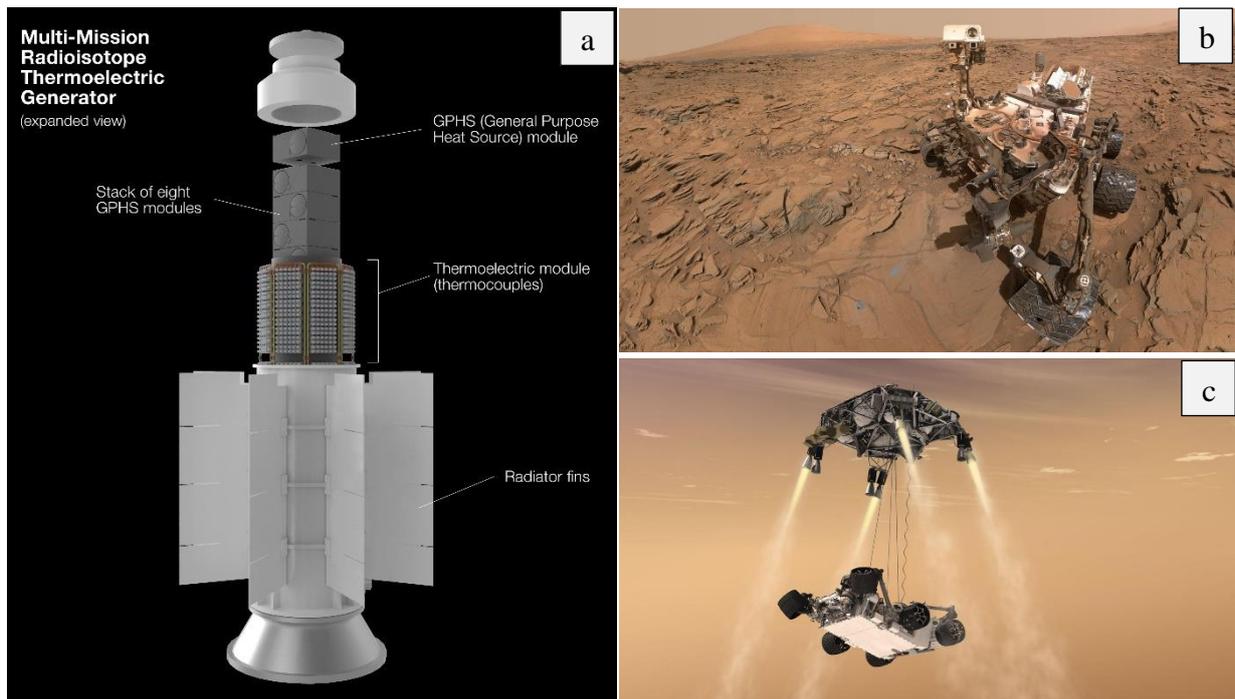


Figure I-7 : Schéma d'un RTG "multi-mission" (a) et photographies des astromobiles *Curiosity* (b) et *Perseverance* (c)

Secteur des capteurs : L'utilisation de la thermoélectricité pour alimenter ou suppléer des batteries classiques de capteurs sans fils ou de tout autre système électronique de faible puissance autonome permettrait de surmonter le problème critique de l'autonomie de ces dispositifs. C'est un marché potentiel de choix. Les recherches sur les μ -générateurs fournissant des puissances de l'ordre de 10 à 100 μ W sont en plein essor et de nombreuses architectures ont été proposées [49]–[52], surtout pour des applications au voisinage de la température ambiante avec de faibles gradients de température (récupération de la chaleur humaine par exemple). La thermoélectricité est aussi utilisée pour alimenter des capteurs pour la transmission de données dans des zones isolées (pipelines, conduites de gaz, ...) [53].

✚ Réfrigération thermoélectrique

Des dispositifs thermoélectriques utilisés directement en tant que refroidisseurs par effet Peltier sont intégrés dans des appareils portables (Figure I-8a) pour remplacer la réfrigération traditionnelle à compresseur, par exemple dans les caves à vin, les mini-réfrigérateurs et les refroidisseurs d'eau de bureau. On les retrouve aussi dans d'autres domaines comme l'électronique et le médical pour le refroidissement de transistors, de microprocesseurs, de détecteurs optoélectroniques et d'enceintes de transport du plasma sanguin [54]–[56].

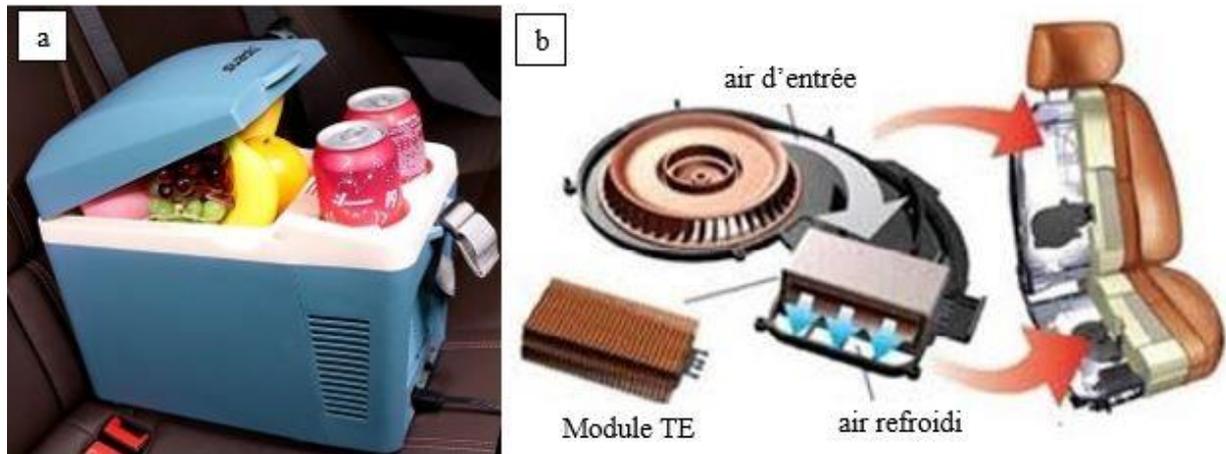


Figure I-8 : Glacière thermoélectrique (a) et schéma de refroidissement d'un siège de voiture (b) [57]

Récemment, des systèmes de contrôle climatique localisé (chauffage/refroidissement) des sièges automobiles ont été développés aux Etats-Unis sur des véhicules haut de gamme (Figure I-9b) [57].

I.2 Etat de l'art des matériaux TE et motivation du projet

De nombreux matériaux ont été considérés et étudiés comme candidats potentiels pour des applications thermoélectriques [29], [57]–[59]. Nous pouvons distinguer les matériaux conventionnels, c'est-à-dire ceux qui sont étudiés depuis le début de la thermoélectricité et qui sont encore utilisés dans les dispositifs actuels, et les nouveaux matériaux dits matériaux avancés apparus ces dernières années suite à la proposition de nouvelles approches pour améliorer les performances thermoélectriques mais aussi suite à la restriction de l'utilisation de certains éléments toxiques comme le plomb [60]. Après avoir introduit ces matériaux, nous allons présenter les motivations du projet *RELIAITEG* et justifier le choix des matériaux qui ont été sélectionnés.

I.2.1 Matériaux thermoélectriques conventionnels

Les matériaux dits conventionnels regroupent principalement les matériaux qui furent développés bien avant les années 1990, à savoir les alliages bismuth-antimoine, les composés

dérivés du tellure de bismuth et de plomb ainsi que les alliages à base de silicium-germanium. Même si leur facteur ZT maximal ne culmine qu'à des valeurs proches de l'unité, ils constituent pourtant toujours encore le cœur des dispositifs de conversion actuels. Ils font encore aujourd'hui l'objet de recherches intensives. Ils sont classés par catégorie, en fonction de la gamme de température optimale dans laquelle ils opèrent (facteur de mérite ZT maximal). La Figure I-9 présente le facteur ZT de ces diverses classes de matériaux massifs conventionnels de type n et de type p en fonction de la température [14]. Ils peuvent être synthétisés soit sous forme de monocristaux permettant de mesurer les propriétés de transport dans différentes directions cristallographiques (intéressant pour un matériau de structure non cubique dont les propriétés peuvent être anisotropes), soit sous forme de polycristaux préparés par des techniques de métallurgie des poudres (bonnes propriétés mécaniques, production à grande échelle).

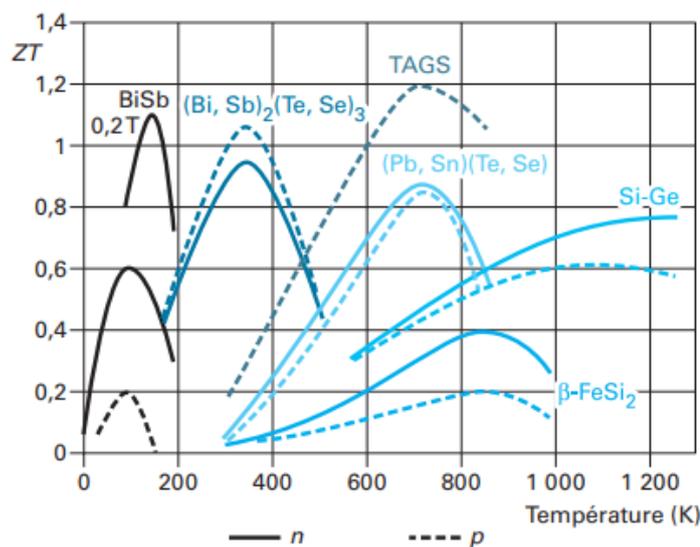


Figure I-9 : Performance TE de matériaux conventionnels en fonction de la température [14]

✚ Les matériaux pour les basses températures (< 200 K)

Pour des températures au voisinage de la température de l'azote liquide (77 K), les alliages de bismuth et d'antimoine ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) sont les matériaux les plus performants. Les matériaux de type n ($ZT = 0,6$ à 60 K [61]) présentent de bien meilleures propriétés que ceux de type p ($ZT = 0,2$ à 100 K [62]) et sont encore plus performants sous champ magnétique ($ZT = 1,2$ [63], [64]). Le développement de modules à base de ces matériaux est fortement limité par les faibles performances des matériaux de type p .

✚ Les matériaux autour de la température ambiante

Les composés à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3) et les solutions solides réalisées avec leurs isomorphes à base de sélénium et d'antimoine (Bi_2Se_3 et Sb_2Te_3) sont les meilleurs candidats pour la gamme de température comprise entre 200 et 450 K. Ils sont les plus utilisés dans les modules commerciaux essentiellement pour des applications de réfrigération. Les

matériaux de type n sont les composés $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ issus de la substitution d'une partie du tellure par du sélénium dans le tellure de bismuth (Bi_2Te_3). Les matériaux de type p sont les composés $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ issus de la substitution d'une partie du bismuth par de l'antimoine. Les meilleurs matériaux de type n et de type p sont respectivement $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_3$ et $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$ [14], grâce notamment à leur faible conductivité thermique de l'ordre de $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Au-delà de 450 K, ces composés ne sont plus stables chimiquement. Grâce aux recherches actuelles, et notamment grâce à l'introduction de la nano-structuration et de différents types de défauts, il est à noter que des ZT plus élevés ont été publiés récemment : 1,86 à 300 K ($\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, de type p) [65] et 1,23 à 480 K ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, de type n) [66].

✚ Les matériaux pour les températures intermédiaires

Plusieurs familles apparaissent dans la gamme de température 400-800 K, comme les matériaux à base de tellure de plomb (PbTe) et les solutions solides $(\text{PbSn})\text{Te}$. Ils ont notamment été utilisés entre 1961 et 1975 dans les RTGs que nous avons décrits dans les applications. Les deux types de conduction p et n peuvent être obtenus avec des propriétés voisines [67], [68]. Bien que ces matériaux restent attractifs, il se pose la question d'une utilisation de composés contenant du plomb.

Dans la même gamme de température, les matériaux dits TAGS (Tellurium Antimony Germanium Silver) qui possèdent une composition chimique $(\text{AgSbTe})_{1-x}(\text{GeTe})_x$ où $x=0,8$ et $0,85$, présentent de bonnes valeurs de ZT [69]. Cependant la stabilité chimique de ces composés n'est pas satisfaisante, comme c'était le cas également pour les matériaux PbTe . Associée à un coût élevé, ces matériaux n'ont été utilisés que pour des applications spatiales.

La phase β du disiliciure de fer ($\beta\text{-FeSi}_2$) présente des performances plus faibles que les matériaux précédents, mais a cependant deux avantages : elle est plus stable chimiquement et son coût est plus faible. Citons par exemple le facteur ZT de $\text{Fe}_{0,92}\text{Ru}_{0,05}\text{Cr}_{0,03}\text{Si}_2$ de type p (environ 0,26 à 700 K [70]) et de $\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$ de type n (0,4 à 650 K [71]).

✚ Les matériaux pour températures élevées

Les matériaux les plus performants à plus haute température, entre 850 K et 1300 K, sont les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dopés au bore pour le type p ou au phosphore pour le type n [72], [73], là encore pour des applications spatiales où le coût prohibitif du germanium n'entre pas en ligne de compte. Ils peuvent fonctionner jusqu'à 1300 K, sans dégradation notable et ont remplacé depuis 1976 les matériaux PbTe dans les RTGs.

I.2.2 Les matériaux avancés

Les matériaux conventionnels possèdent des valeurs expérimentales de ZT trop faibles (proches de 1) alors qu'il faudrait atteindre des valeurs de l'ordre de 2 à 3 pour concurrencer économiquement les systèmes de refroidissement ou de génération traditionnels. Au cours des trois dernières décennies, beaucoup de progrès dans la performance thermoélectrique ont été indéniablement atteints avec de nouveaux systèmes ou matériaux. Deux principaux axes de recherche sont actuellement explorés et s'intéressent en particulier à la thermoélectricité incluant des systèmes de basse dimension et également aux matériaux possédant des structures cristallines ouvertes et/ou complexes.

Les études théoriques de Hicks et Dresselhaus sur des matériaux thermoélectriques de basse dimension indiquent que les propriétés thermoélectriques d'un matériau massif 3D seraient améliorées si la dimension du système est diminuée : puits quantique (2D), fils quantiques (1D), ou encore plots quantiques (0D). Deux effets seraient à l'origine de ces améliorations, d'une part un effet de confinement quantique des porteurs de charge pouvant augmenter favorablement la densité d'états au niveau de Fermi ayant pour conséquence une augmentation du pouvoir thermoélectrique sans réduction de la conductivité électrique et d'autre part un effet des nombreuses interfaces présentes induisant une forte diffusion des phonons aux interfaces conduisant à une diminution de la conductivité thermique de réseau [17], [18]. D'un point de vue expérimental, différentes études ont été menées, et des ZT exceptionnels ont été rapportés mais ceux-ci n'ont pu être reproduits. Des erreurs de mesure de la conductivité thermique ont aussi été mises en avant. Par exemple, des super-réseaux de plots quantiques de type n et p à base de matériaux conventionnels PbSeTe/PbTe présentent des performances thermoélectriques plus intéressantes que celles de PbTe massif 3D [74], [75]. En effet, grâce à une réduction prononcée de la conductivité thermique de réseau, le facteur ZT s'élève à 1,5 à 300 K et 3,5 à 570 K pour le type n et à 1,1 à 300 K pour le type p . De même, Venkatasubramanian *et al.* ont montré que des super-réseaux de Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ ont des valeurs de ZT de l'ordre de 1,7 à 2,4 pour le type p et de 1,4 pour le type n à température ambiante [76]. Cependant, une autre étude sur cet alliage n'a pas reproduit les mêmes valeurs [77]. Des résultats exceptionnels ont été aussi observés avec des nanofils de silicium, avec une diminution d'un facteur 100 de la conductivité thermique par rapport à du Si massif, conduisant à des ZT de l'ordre de l'unité à 200 K et 0,6 à 300 K [78], [79]. Ces structures, certes prometteuses, se heurtent néanmoins à plusieurs obstacles de taille pour un développement industriel (coût de fabrication élevé, intégration et problèmes de résistance de contact, instabilité en conditions réelles d'utilisation, ...). Pour autant, plusieurs secteurs sont fortement intéressés par ces travaux comme le secteur de la microélectronique ou de l'électrooptique, pour la fabrication de μ -refroidisseurs ou μ -générateurs. C'est en outre ces

études qui ont déclenché les nombreux travaux portant sur les matériaux massifs nanostructurés (matériaux massifs constitués de particules de taille nanométrique ou incluant la présence de nano-objets au sein d'une matrice) avec l'idée d'obtenir une réduction de la conductivité thermique de réseau induite par la présence de nombreuses interfaces. Des progrès significatifs ont été obtenus à la fois avec les matériaux conventionnels et les matériaux avancés que nous décrivons de manière non exhaustive ci-après [80]–[82].

L'identification de nouvelles familles de matériaux performants a visé toutes les gammes de température [14], [28], [29], [58], [80]. Un bref aperçu est montré dans la (Figure I-10). De nombreux travaux ont porté sur l'étude de structures cristallines ouvertes ou complexes reposant en partie sur le concept PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) de Slack [21], [83] (conductivité électrique d'un métal, conductivité thermique d'un verre). Les structures cristallines ouvertes, comme par exemple celle des skutterudites (archétype CoSb_3) [84]–[86] et des clathrates de type I de formule générique X_8E_{46} (X : alcalin ou alcalino-terreux au centre des cages, E : élément du groupe IV)) [87]–[89], opérant à des températures intermédiaires, présentent des "cages" pouvant accueillir des éléments hôtes faiblement liés à leurs proches voisins dans la structure. Ces éléments, oscillant dans leur cage, contribuent à diffuser les phonons et ainsi à réduire la conductivité thermique de réseau. Il est également possible de moduler les propriétés électriques de ces matériaux en jouant sur la nature des éléments remplisseurs ou les substitutions. Les skutterudites optimisées de type n atteignent actuellement un ZT de 1,8 à 550°C dans $(\text{In}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [90] et de 1,3 à 530°C pour le type p dans $\text{DD}_{0,59}\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{1,3}\text{Sb}_{11,8}\text{Sn}_{0,2}$ [91]. Ce sont des matériaux très prometteurs dont l'intégration dans des modules TEs est fortement envisagée [92], [93]. Des problèmes de stabilité thermique et mécanique doivent cependant encore être résolus. Les clathrates $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ont un ZT de l'ordre de 1,2 et 1,4 à 800 K pour les types p et n , respectivement [94]. Néanmoins, certains éléments constitutifs de ces matériaux sont coûteux (germanium, gallium) et les matériaux en eux-mêmes présentent de mauvaises propriétés mécaniques.

Différentes familles de matériaux présentant des structures cristallines complexes ont été évaluées et se sont montrées particulièrement intéressantes. Pour les matériaux opérant aux basses températures (inférieures à la température ambiante), nous pouvons citer les composés CsBi_4Te_6 de type p , dont le ZT avoisine 0,8 à 220 K [95], malheureusement difficiles à synthétiser et sans contrepartie pour le type n . Pour les matériaux opérant au voisinage de la température ambiante, nous pouvons citer les progrès réalisés avec des polymères conducteurs, peu coûteux, légers, flexibles et faciles à préparer. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des polymères de type PDOT/PSS ($ZT = 0,42$), présentant de bons coefficients Seebeck et de

faibles conductivités thermiques mais de faibles conductivités électriques, limitant les performances de ces matériaux [96]. L'ajout de composés inorganiques de type Bi_2Te_3 permet d'améliorer la conductivité électrique, mais les performances restent moindres que pour les matériaux inorganiques [97]. Les phases d'Heusler Fe_2VAl , composés d'éléments peu coûteux et non toxiques commencent elles aussi à émerger ($ZT = 0,2$), mais doivent encore être optimisées [98].

Les recherches les plus importantes concernent les matériaux opérant à températures intermédiaires (500-1000 K) pour des applications en génération d'électricité. De nombreuses familles sont en cours d'investigation. Parmi les matériaux les plus stables, nous pouvons citer les phases de Zintl, comme (Zn_4Sb_3) [24], [99], [100], les composées de type semi-Heusler, de formule générale XYZ (X et Y : métal de transition, Z : métalloïde sp ou métal), qui ont l'avantage de présenter de bonnes performances à la fois pour les types n et p mais dont la conductivité thermique reste à améliorer [101]–[103], les oxychalcogénures à base de BiCuSeCo de type p , encore meilleurs après texturation [104]. L'étude de matériaux sulfurés, généralement dérivés de minéraux naturels, est aussi en pleine expansion (tétraédrites [105], colusites [106], ...). Comme nous pouvons l'observer sur la Figure I-10, un matériau, SnTe semble culminer avec un ZT de 2,4 obtenu avec un monocristal dans une certaine direction cristallographique [107]. Ces résultats suscitent cependant de nombreuses controverses [108]. Enfin, les siliciures sont considérés depuis plusieurs années comme des matériaux thermoélectriques prometteurs d'un point de vue industriel, en particulier les siliciures de magnésium pour le type n et de manganèse pour le type p [109], [110]. Ces matériaux, faisant l'objet de ma thèse, seront présentés plus en détail dans la dernière partie de ce chapitre.

Enfin, concernant les matériaux pour des applications au-delà de 1000 K, nous pouvons trouver les phases de Zintl de type p de formule générique $\text{A}_{14}\text{MX}_{11}$ (A : élément divalent, M : métal de transition, X : pnictogène) telle que $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ [25], [111], [112] qui devraient remplacer les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans les prochaines générations de RTGs. Les oxydes métalliques tels que les cobaltites de type Na_xCoO_2 [113] ou $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [114] ont pendant un temps aussi été considérés comme des matériaux potentiels de type p pour des générateurs thermoélectriques, mais les bons résultats obtenus avec des monocristaux n'ont jamais pu être reproduits dans des polycristaux. Les propriétés d'oxydes de type n , ZnO [115] ou à base de In_2O_3 [116] ont aussi été étudiées, mais leur ZT sont restés limités aux alentours de 0,3 à 1273 K.

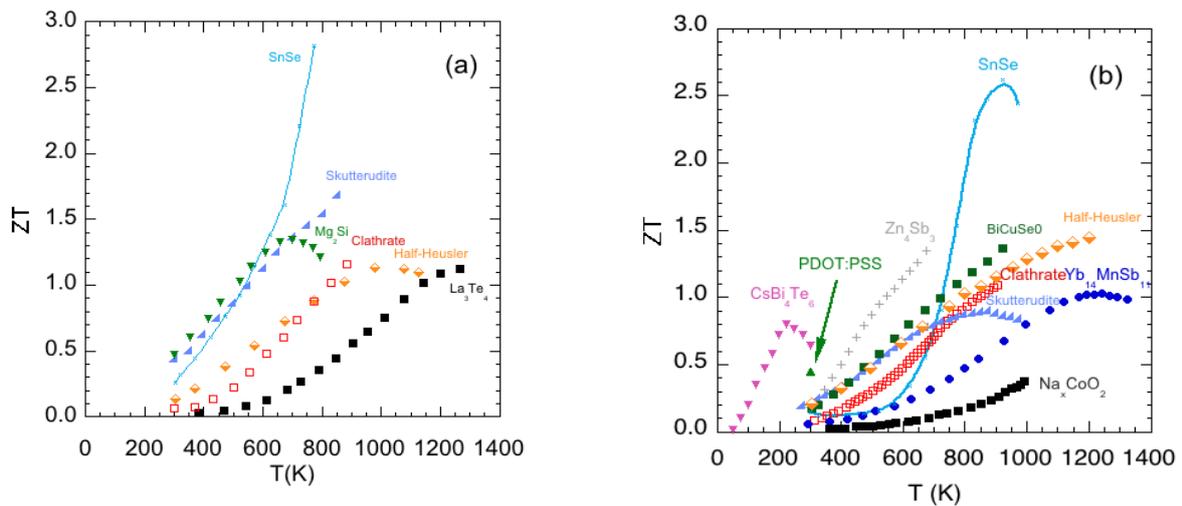


Figure I-10: Dépendance en température du facteur ZT pour les matériaux avancés (a) de type n et (b) de type p [117]

I.2.3 Motivation du projet

Dans la Figure I-10, nous avons vu bon nombre de matériaux émergents dont les performances thermoélectriques sont compatibles avec la fabrication d'un GTE performant. Intéressons-nous maintenant à l'abondance des matériaux qui les composent (Figure I- 11), qui va influencer en grande partie leur coût (Figure I- 12). Parmi les matériaux émergents, ce sont les siliciures de magnésium de type *n* et de manganèse de type *p* qui sont les moins onéreux. Ce sont en outre des matériaux légers (allègement des dispositifs), non toxiques (donc à fort caractère environnemental) et non critiques en terme de ressources. Ces différents critères ont fait que la start-up puis la société HotBlock On Board (HBOB, Meylan) se soit engagée dès les années 2012 dans la fabrication de générateurs thermoélectriques à base de ces matériaux.

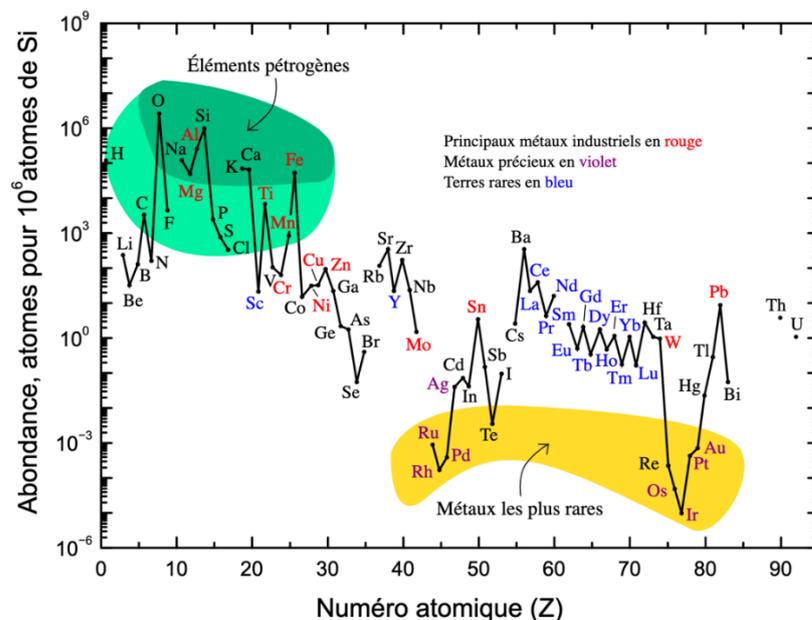


Figure I- 11: Abondance (en fraction atomique, normalisée par rapport au silicium) des éléments chimiques dans la croûte terrestre externe en fonction de leur numéro atomique. Les éléments représentés dans la zone jaune sont les plus rares, dans la zone verte les plus abondants [118].

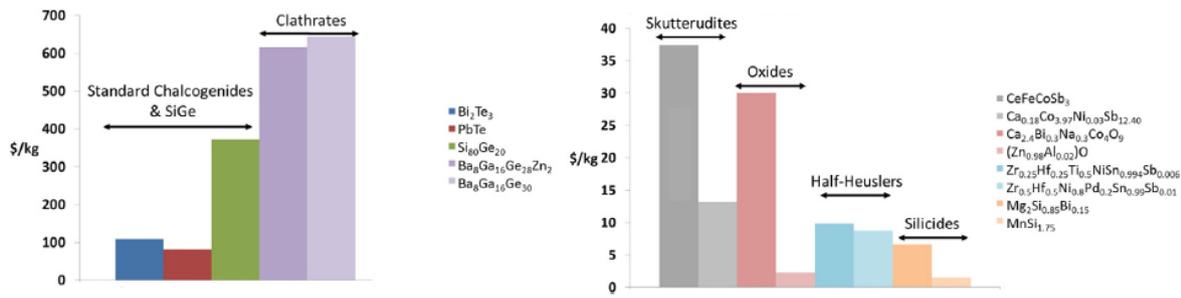


Figure I- 12: Coût (en \$/Kg) de divers matériaux TE basés sur les coûts des éléments purs [119]

Une certaine expérience des modules basés sur $Mg_2Si/MnSi$ avait déjà été acquise dans le cadre du projet européen *THERMOMAG* [120] et des projets FUI *RENTER* (Récupération d'ENergie à l'échappement d'un moteur par ThERmoélectricité) 1 et 2 avec pour objectif leur implémentation sur des véhicules légers ou des poids lourds [34]. Cependant, outre le coût et les performances, la fiabilité à long terme de ces nouveaux générateurs thermoélectriques incluant des matériaux avancés doit aussi être prise en compte. En effet, contrairement à des utilisations à température ambiante, le GTE est soumis à des températures d'opération modérées ou élevées, en général sous air pour des applications terrestres, supposant une bonne stabilité thermique et chimique des matériaux. Ils doivent aussi endurer de très nombreux cycles de refroidissement-chauffage, supposant en plus une grande stabilité mécanique. Ces problèmes de fiabilité, qui peuvent être d'ordre chimique et/ou mécanique doivent être résolus tant au niveau des matériaux eux-mêmes que du générateur complet présentant de nombreuses interfaces avec différents matériaux dont les propriétés sont différentes, avant qu'une application de masse puisse être envisagée. Ainsi, de nombreux verrous technologiques doivent être levés pour fabriquer industriellement des générateurs thermoélectriques matures contenant des matériaux émergents permettant une utilisation fiable à long terme, tout en tenant compte de la protection de l'environnement et des coûts de fabrication. Ces problèmes de fiabilité ont été mis en évidence dans le projet *THERMOMAG* [121] mais n'ont pas été solutionnés. Le projet ANR *RELIA-TEG* (RELIABLE ThermoElectric Generators), débuté en décembre 2016, dans lequel s'inscrit mon travail de thèse, vise à rendre fiables les modules thermoélectriques $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)/MnSi_{1,77}$ fabriqués par HBOB pour une utilisation à long terme pour des applications au voisinage de 400-500°C, en tentant de donner quelques réponses quant aux points de fragilité de ces GTEs et en proposant des solutions pour en améliorer la fiabilité. Les partenaires associés à ce projet sont HBOB, le CEA LITEN (Grenoble), le CIRIMAT (Toulouse) et l'IJL (Nancy). HBOB fabrique les modules et fournit les matériaux, le CEA assure la conformité des jambes avant leur introduction dans les modules et conduit les tests de mesure des performances des modules en conditions réelles, le CIRIMAT détermine et modélise les propriétés thermomécaniques et l'IJL s'intéresse aux mécanismes d'oxydation conduisant à la fragilisation et à la faisabilité de revêtements protecteurs. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons détailler plus

particulièrement diverses propriétés chimiques et physiques des deux matériaux utilisés pour la fabrication des modules HBOB, à savoir les alliages MnSi_{1+x} et $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x(\text{Sb})$.

I.3 Propriétés des matériaux choisis

Les siliciures constituent une large famille de composés dans lesquels le silicium forme des composés stœchiométriques ou des solutions solides avec d'autres éléments. Les premières études sur les siliciures pour applications thermoélectriques ont été réalisées par Nikitin en 1958 [122] en Russie. Ces matériaux ont été largement revisités ces dernières années comme en témoignent différentes revues, notamment en ce qui concerne les siliciures à base de Mg et de Sn (avec leurs solutions solides) et de manganèse, pour lesquels les propriétés thermoélectriques sont les meilleures [123]–[130]. Ils sont en outre constitués d'éléments légers, abondants sur Terre et non toxiques. Les propriétés de quelques siliciures sont résumées dans le *Tableau I-1*.

I.3.1 MnSi_{1+x}

I.3.1.1 Diagramme de phase et structure cristalline

Le diagramme de phase du système binaire Mn-Si a été largement étudié. Une première compilation des données thermodynamiques a été réalisée par Gokhale et Abbaschian en 1990 [162] et a été reprise plus tard par Chevalier *et al.* [163] et Shukla *et al.* [164]. Le diagramme d'équilibre de phases présente six composés stœchiométriques dont un possède une transformation polymorphique (Mn_3Si) (Figure I-13-a).

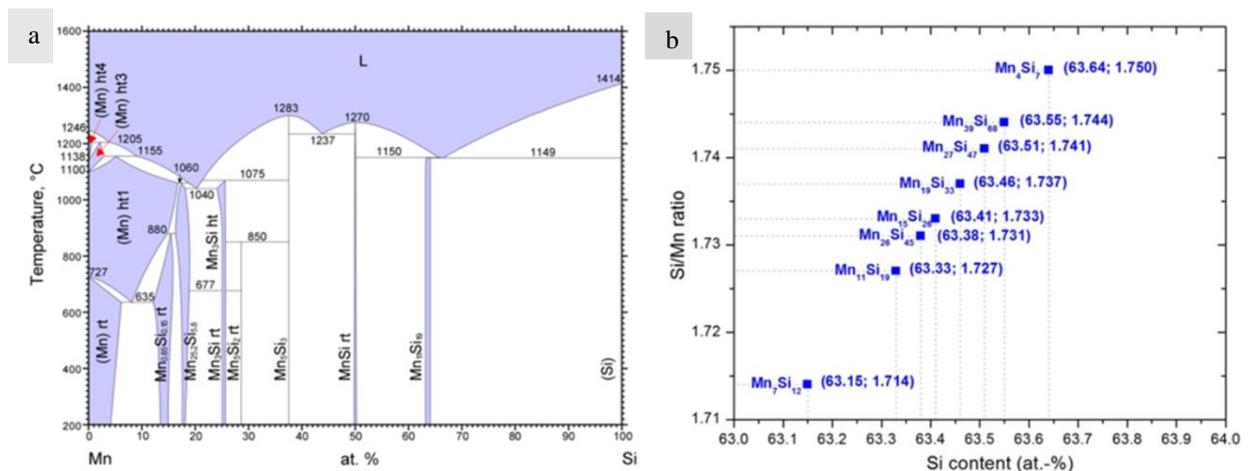


Figure I-13 : (a) Diagramme de phases du système binaire MnSi [164] et (b) zoom des différentes formules structurales de HMS avec les rapports Si/Mn et les teneurs en Si correspondantes (Mn=1) [165]

Tableau I-1: Résumé des propriétés thermoélectriques de quelques siliciures [123]

Matériaux	Type	Structure	Densité	T _{fus} (°C)	Gap (eV)	ZT _{max}	T (K) à ZT _{max}	Référence
Mg ₂ Si	<i>n</i>	Cubique	1,99	1102	0,61– 0,67	0,5–0,6	850	[131]– [133]
Mg ₂ Si	<i>p</i>	Cubique	1,96	1102	0,61– 0,67	0,11	650	[131], [134]
Mg ₂ (Si,Sn)	<i>n</i>	Cubique	—	800	—	1,3	700	[135]
Mg ₂ (Si,Sn)	<i>p</i>	Cubique	—	800	—	0,5	750	[136]
Mg ₂ SiGe	<i>p</i>	Cubique	2,42	—	0,68	0,36	625	[134]
Mg ₂ SiGe	<i>n</i>	Cubique	1,97	—	—	0,74	756	[133]
MnSi _x	<i>p</i>	Tetragonal	5,19– 5,23	1156	0,4–0,7	0,5–0,6	800	[137], [138]
Si _{1-x} Ge _x	<i>p</i>	Diamant	2,33– 5,32	937– 1412	0,66– 1,12	0,95	1173	[139]– [141]
Si _{1-x} Ge _x	<i>n</i>	Diamant	2,33– 5,32	937– 1412	0,66– 1,12	1,2–1,3	1073– 1223	[142]– [144]
ReSi _{1,75}	<i>p</i>	Triclinique	—	1940	0,16	0,7	1060	[145]
Ru ₂ Si ₃	<i>n</i>	Orthorhombique	6,96	1697	0,8–1,1	0,2	900	[146]
URu ₂ Si ₂	<i>p</i>	Tetragonal	—	1800	0,1	0,1	1082	[147]
USi ₃	<i>p</i>	Cubique	—	1600	—	~0,3	1173	[148]
Ir ₃ Si ₅	<i>p</i>	Monoclinique	10,12	1400	1,2	~0,3	1100	[149]
CrSi ₂	<i>p</i>	Hexagonal	4,98	1470	0,32– 0,35	0,25	980	[150]
β-FeSi ₂	<i>p</i>	Orthorhombique	4,93	< 928	0,7– 0,95	0,25	750	[70]
β-FeSi ₂	<i>n</i>	Orthorhombique	4,93	< 928	0,7– 0,95	0,5	890– 1050	[151]
CoSi	<i>p</i>	Cubique	6,58	1450	0–0,04	0,04	300	[152]
CoSi	<i>n</i>	Cubique	6,58	1450	0–0,04	0,35	400	[153]
CoSi _{1-x} Ge _x	<i>n</i>	Cubique	6,58	1450	—	0,1	350	[154]
SrAl ₂ Si ₂	<i>n,p</i>	Hexagonal	2,92	1020	~0,02	0,034	381	[155]
BaSi ₂	<i>n</i>	Orthorhombique	3,54– 3,68	1180	1,13– 1,30	0,07	950	[156]
SrSi ₂	<i>n</i>	Cubique	3,35	1100	0,013– 0,035	0,4	300	[157], [158]
CaSi	<i>n</i>	Orthorhombique	2,31	1324	—	5,1x10 ⁻³	950	[159]
Ca ₅ Si ₃	<i>p</i>	Tetragonal	—	—	—	0,11	950	[150]
CeSi ₂	<i>n</i>	Tetragonal	5,31	1620	—	0,085	240	[160]
LaSi	<i>n</i>	Orthorhombique	—	1620	0,19	0,002	957	[161]

Parmi les différents composés, seuls les siliciures de manganèse dont le rapport Si/Mn est supérieur à l'unité présentent un intérêt en thermoélectricité, car semi-conducteurs (et non métalliques comme les autres composés). Ils sont appelés en anglais *higher manganese silicide* (HMS) et c'est sous ce terme que nous les appellerons aussi par la suite. Leur composition est riche en Si (63-64%) et plusieurs compositions existent dans cet intervalle : Mn_7Si_{12} , $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{26}Si_{45}$, $Mn_{15}Si_{26}$, $Mn_{19}Si_{33}$, $Mn_{27}Si_{47}$, $Mn_{39}Si_{68}$ et Mn_4Si_7 (Figure I-13b) [166]. Les quatre formules les plus courantes sont $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$, $Mn_{27}Si_{47}$ et Mn_4Si_7 pour lesquelles toutes les positions atomiques ont été déterminées expérimentalement, tandis que les autres (Mn_7Si_{12} , $Mn_{19}Si_{33}$, $Mn_{39}Si_{68}$) ont été obtenues uniquement à partir de nanofils ou de nanorubans [167], [168] ou en tant que domaine microscopique dans un échantillon non homogène ($Mn_{26}Si_{45}$, $Mn_{19}Si_{33}$, Mn_7Si_{12} , $Mn_{39}Si_{68}$) [134], [169]. Ces phases commensurables coexistent généralement dans le matériau synthétisé et ne peuvent pas être distinguées par diffraction des rayons X classique. Les conditions pour synthétiser séparément un composé particulier n'ont, à notre connaissance, pas encore été identifiées.

Ces composés HMS adoptent une structure cristallographique dite « en échelle de cheminée » (Nowotny Chimney Ladder, NCL) qui a été mise en évidence par Nowotny [167]. Les phases NCL ont généralement une structure cristalline quadratique fortement anisotrope et sont composées de deux sous-réseaux séparés. Le premier sous-réseau est constitué par une chaîne d'atomes du métal de transition formant une cheminée hélicoïdale (ici Mn). Le second sous-réseau correspond à des atomes semi-métalliques formant une échelle en spirale à l'intérieur de l'hélice métallique (ici Si). Les structures des HMS peuvent aussi s'exprimer par la formule Mn_nSi_{2n-m} , où n est le nombre de sous-réseaux le long de l'axe cristallographique c . Si n et m sont impairs, les composés cristallisent dans le groupe d'espace $P\bar{4}n2$, si n est pair et m impair, dans le groupe $P\bar{4}c2$ et si n est impair et m pair, dans le groupe $I\bar{4}2d$. Sur la Figure I-13, nous montrons par exemple l'assemblage de Mn_4Si_7 , composé de 4 sous-réseaux de Mn et de 7 sous-réseaux de Si, cristallisant dans le groupe d'espace $P\bar{4}c2$ (n pair, $m (= 1)$ impair). Dans la série commensurable Mn_nSi_{2n-m} , le paramètre de maille a est limité par la maille métallique, tandis que le paramètre de maille c dépend de la quantité d'atomes semi-métalliques et peut varier de 17 à 118 Å (Figure I-13). Par exemple, pour Mn_4Si_7 , les paramètres structuraux sont $a = b = 5,5406(7)$ Å et $c = 17,4954(5)$ Å [170].

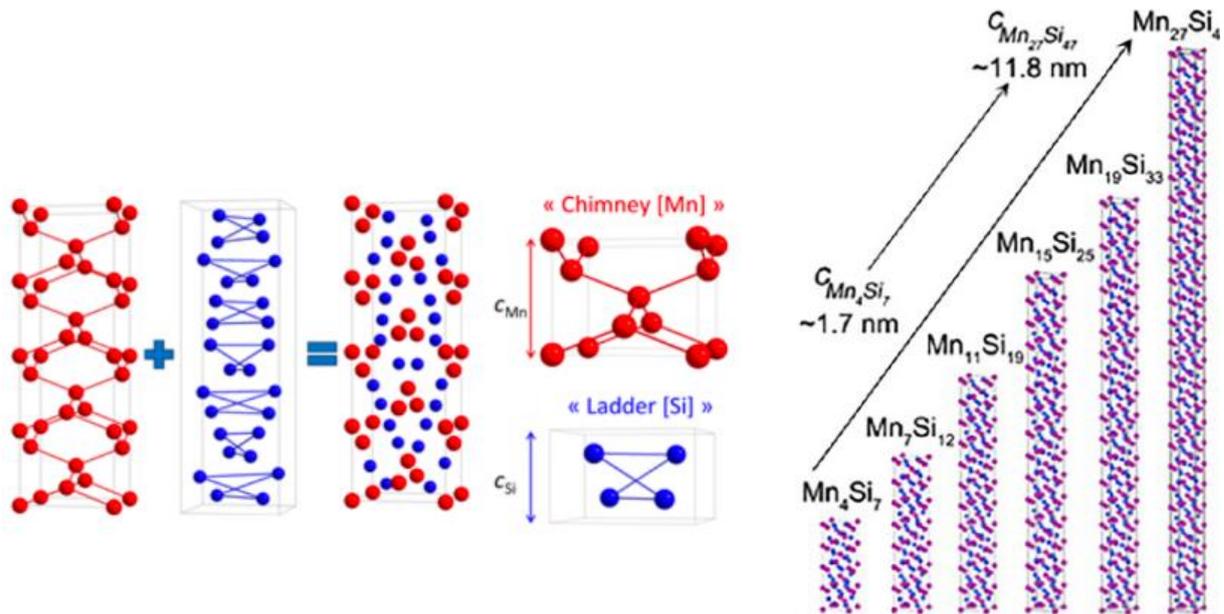


Figure I-13 : A gauche, construction de Mn_4Si_7 à partir de 4 sous-réseaux de Mn (cheminée) et 7 sous-réseaux de Si (échelle). Les atomes de Mn forment un arrangement forme diamant, tandis que les distances entre les atomes de Si sont dilatées en raison de la formation de défauts par rapport à un composé disiliciure. L'expansion du réseau partiel de Si déplace ces atomes hors des plans pour empêcher l'interférence avec les atomes de métal de Mn voisins, ce qui entraîne une formation d'hélice d'atomes de Si dans la direction [001]. A droite, évolution du paramètre de maille c en fonction du rapport Si/Mn. [166]

Pour plus de détails sur ces composés HMS, nous renvoyons le lecteur vers deux excellentes revues [166], [171] couvrant de nombreux aspects, comme les formulations chimiques, la structure cristalline, les méthodes de préparation sous forme monocristalline ou polycristalline, la structure électronique ou encore les propriétés thermoélectriques dont un résumé est donné ci-dessous.

I.3.1.2 Propriétés thermoélectriques de MnSi_{1+x}

La valeur du gap et le type de bande (interdite ou directe) sont encore aujourd'hui sujet à controverse en raison des légères variations structurelles des HMS. De plus, selon le mode de détermination (différentes méthodes théoriques, expérimentales), les valeurs du gap peuvent aussi diverger. Selon Migas *et al.* [172], des calculs *ab initio* ont montré que Mn_4Si_7 présente un caractère semi-conducteur de type p , avec un gap de 0,77 (direct) et 0,79 eV (indirect), alors que $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ et $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ se comportent comme des semi-conducteurs dégénérés. Cette valeur du gap a été confirmée par des calculs DFT [173], en bon accord aussi avec des résultats expérimentaux [174], [175]. Ces mêmes auteurs ont montré qu'il était possible de d'obtenir des HMS de type n par des dopages sur le site du Si par Bi, Sb ou Te ou sur le site du Mn par Ir, Co, Ru ou encore Rh. Le nombre d'électrons apportés par ces éléments est supérieur à l'élément qu'ils remplacent, augmentant le nombre d'électrons de valence qui est de 14 dans la structure de base.

Les propriétés thermoélectriques des HMS ont été largement étudiées [176]–[178]. De nombreuses méthodes de préparation ont été mises en œuvre (*Tableau I-2*). La forme polycristalline est préférable, en raison de la forte anisotropie des propriétés rencontrée dans la forme monocristalline. La présence de phases secondaires de MnSi et Si ont souvent été mises en évidence, en accord avec le diagramme de phase, et peuvent affecter ou non les propriétés thermoélectriques selon les auteurs et les méthodes de préparation. Dans le *Tableau I-2*, nous avons donné les facteurs de mérite ZT obtenus avec divers HMS non dopés synthétisés par différentes techniques. Ce facteur reste toujours inférieur à 1 ($0,3 < ZT < 0,7$), indépendamment des différents rapports atomiques Si/Mn, particulièrement à cause d'une conductivité thermique un peu trop élevée.

Divers travaux expérimentaux visant à améliorer les performances thermoélectriques des composés HMS ont été réalisés via la nanostructuration [204], le dopage par substitution atomique sur les sites occupés par les atomes de Mn (par Cr [205], Mo [206], Re [182], Fe [187] ou Ru [207]) et/ou sur les sites occupés par les atomes de Si (par Al [181], Ge [192]), et l'inclusion de nanoparticules (Ag_2Te et PbTe [180], $\text{Si}_y\text{Ge}_{1-y}$ [193], Yb [208]). Tous ces efforts n'ont malheureusement pas abouti à des avancées spectaculaires, les performances thermoélectriques de ces matériaux restant à un niveau modéré avec un ZT_{max} de l'ordre de 0,7.

Dans ce travail, le matériau de type p choisi est un HMS dont la stœchiométrie visée est $\text{MnSi}_{1,75}$. Sa préparation et sa mise en forme sera décrite dans le chapitre II. Notre partenaire industriel HBOB n'incorpore pas de dopants additionnels. Les propriétés thermoélectriques de notre alliage (ZT_{max} de 0,48 à 785 K) rivalisent avec les meilleures valeurs publiées dans la littérature (Figure I-15), comme celle de Luo *et al.* [181] (ZT_{max} de 0,65 à 800 K) pour un échantillon dopé avec 0,0015 d'Al. Il faut souligner que notre matériau est obtenu par un procédé permettant de fabriquer de grandes quantités (quelques kg) contrairement au matériau étudié par Luo *et al.*, ce qui est un avantage certain en termes de coût et de production de masse, même si la performance est moindre. Il est toujours plus difficile, dans une production à plus grande échelle, de garantir les propriétés optimales obtenues avec des matériaux élaborés en laboratoire.

Tableau I-2 : ZT_{\max} de HMS non dopés et synthétisés par différentes méthodes (broyage mécanique (BM) ; réaction à l'état solide ; pressage à chaud (PC) ; spark plasma sintering (SPS) ; traitement thermique (TTh))

Composition	Méthode de synthèse	ZT_{\max} à T(K)	Référence
Mn₄Si₇	Fusion par induction	0,75 (700)	[179]
	Fusion par induction + PC	0,38 (675)	
Mn₁₅Si₂₆	Fusion par lévitation sous vide + BM + PC	0,3 (793)	[176]
	Fusion par lévitation sous vide + PC	0,45 (793)	[180]
MnSi_{1,85}	BM + PC	0,29 (723)	[177]
MnSi_{1,8}	Fusion par induction + SPS	0,5 (800)	[181]
	Réaction à l'état solide + BM + SPS	0,45 (800)	[182]
	BM + SPS	0,36 (775)	[183]
MnSi_{1,75}	BM rapide + PC	0,55 (873)	[137]
	BM rapide + PC	0,47 (773)	[184]
	BM lent + TTh + PC	0,4 (773)	
MnSi_{1,75}	BM lent + TTh + PC	0,43 (890)	[185]
	Fusion par induction + SPS	0,62 (800)	[186]
	Fusion par induction + Recuit + SPS	0,4 (800)	
	Chauffage Mn dans un liquide Na-Si	0,31 (798)	[187]
	Fusion par induction + SPS	0,42 (800)	[188]
MnSi_{1,74}	Fusion par induction + SPS	0,37 (700)	[189]
	Fusion par induction + SPS	0,41 (850)	[190]
	BM + SPS Broyage manuel + SPS	0,1 (723) 0,4 (723)	[191]
MnSi_{1,733}	Fusion par induction + PC	0,4 (823)	[192], [193]
MnSi_{1,73}	BM + SPS	0,34 (873)	[194]
	Fusion par induction + PC	0,30 (673)	[195]
	Réaction à l'état solide + PC	0,33 (823)	[196], [197]
	BM + Frittage par décharge d'impulsions	0,47 (873)	[198]
	BM + PC	0,28 (823)	[199]
	Fusion à l'arc + SPS	0,4 (723)	[200]
	BM rapide + PC	0,5 (823)	[201]
	Réaction à l'état solide + Transport de vapeur chimique + SPS Réaction à l'état solide + SPS	0,52 (750) 0,45 (750)	[202]
MnSi_{1,72}	Fusion au four + SPS	0,63 (723)	[203]

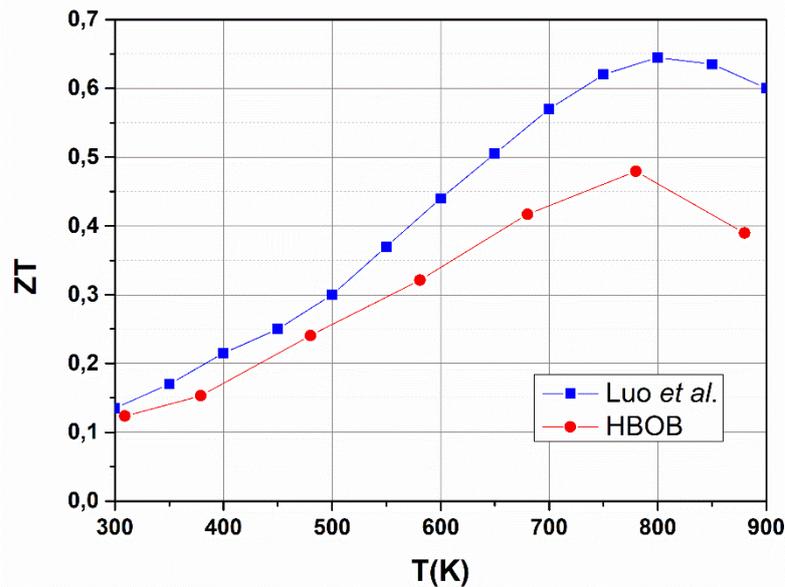


Figure I-15 : Comparaison de l'évolution du ZT de l'alliage HMS $MnSi_{1,77}$ fourni par HBOB avec [181]

I.3.1.3 Propriétés thermomécaniques

Les caractéristiques thermomécaniques sont des critères importants à prendre en compte dans la fabrication d'un module thermoélectrique. Elles vont influencer de manière critique leur stabilité mécanique. Le coefficient de dilatation thermique, α , et les caractéristiques mécaniques, dureté Vickers (H_v), ténacité (K_{IC}), résistance à la compression R_1 , résistance à la flexion R_2 et module d'Young E de différents alliages HMS sont regroupés dans le *Tableau I- 3*. La ténacité, qui caractérise la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure, est un paramètre particulièrement important. Une forte ténacité est souhaitée lorsque les matériaux thermoélectriques subissent des cycles de chauffage et de refroidissement répétitifs afin d'éviter les ruptures dues à la fatigue et aux chocs thermiques. Les coefficients de la référence [205] correspondent aux résultats obtenus par le partenaire CIRIMAT sur les matériaux utilisés dans le cadre de ce projet.

Tableau I- 3: Coefficient de dilatation thermique et caractéristiques mécaniques d'alliages HMS

Propriété	HMS ($MnSi_{1,73}$) [209]	HMS (HBOB) [210]
CET α (K^{-1})	$13 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$
Dureté de Vickers H_v	1200	1600
Ténacité K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)	1,6	$2,5 \pm 0,3$
Résistance à la compression R_1 (MPa)	1083 ± 150	-
Résistance à la flexion R_2 (MPa)	178 ± 10	-
Module d'Young (compression) E (GPa)	160 ± 30	281 à 25°C 263 à 500°C
Module d'Young E (nanoindentation) (GPa)	182	-

I.3.1.4 Stabilité thermique de $MnSi_{1+x}$

La stabilité des différents alliages dont la teneur en Si est comprise entre 62 et 66 at.% a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) *in-situ*. Les alliages ont été synthétisés par fusion à l'arc, recuits pour atteindre l'état d'équilibre à 500°C et 800°C pendant respectivement deux et une semaine, puis trempés dans l'eau à température ambiante [211]. Les résultats montrent que la phase stable de la température ambiante jusqu'à au moins 800°C correspond à une formulation $Mn_{27}Si_{47}$, indépendamment des compositions initiales. À des températures plus élevées, les échantillons étudiés subissent deux transformations de phase qui conduisent consécutivement à la formation de $Mn_{15}Si_{26}$ et $Mn_{11}Si_{19}$.

Zhou *et al.* [212] ont étudié les effets de la taille des grains sur la transformation de phase (formation de MnSi) de Mn_4Si_7 en utilisant la technique de DRX à dispersion d'énergie (EDXRD). Des micro-poudres (MPs) et des nano-poudres (NPs) sont obtenues par broyage mécanique d'un lingot initialement fondu par induction. Les auteurs ont constaté que la formation de la phase MnSi se produit plus rapidement dans les NPs que dans les MPs en raison des énergies internes élevées, qui peuvent être évitées en appliquant une pression élevée (Figure I-14).

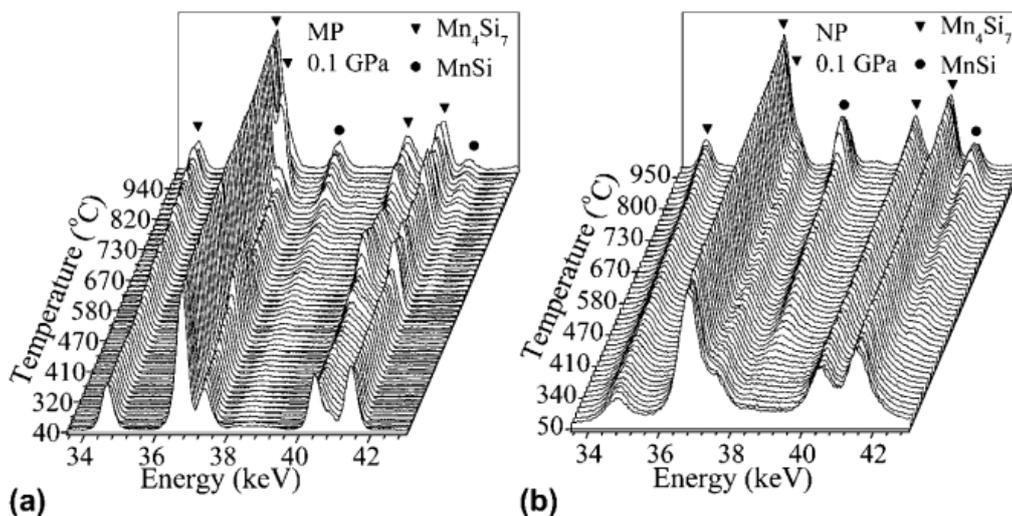


Figure I-14 : Diffraction des rayons X dispersifs en énergie (EDXRD) des HMS (a) MPs et (b) NPs en fonction de la température [212]

Kikuchi *et al.* [213] ont réalisé une étude par DRX à haute température sur des polycristaux $MnSi_7$ synthétisés par fusion à l'arc. Les résultats ont montré que la phase $MnSi_7$ se décompose partiellement en MnSi au-delà de 500°C sous vide. La quantité de MnSi augmente avec l'élévation de la température et diminue au-dessus de 900°C.

Une étude focalisée sur l'oxydation sous air de composés Mn_xSi_y suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) a été menée par Okada *et al.* [214]. Elle a montré que l'oxydation

sous air de Mn_5Si_3 , $MnSi$ et $Mn_{27}Si_{47}$ débute à environ $860^\circ C$, $1060^\circ C$ et $760^\circ C$, respectivement. Dans les cas de Mn_5Si_3 et $Mn_{27}Si_{47}$, les produits d'oxydation ont été identifiés : $MnSiO_3$ (triclinique), MnO (cubique), $\gamma-Mn_2O_3$ (tétraogonal) et SiO_2 (tétraogonal). De même, l'oxydation de $Mn_{15}Si_{26}$ débute à partir d'environ $780^\circ C$, produisant $MnSi$, $\gamma-Mn_2O_3$ et SiO_2 [215].

En conclusion, il demeure beaucoup de questionnement à propos des composés HMS, aussi bien quant à leur composition et au nombre d'atomes présents dans la maille, que quant à leur stabilité en température. Cependant, les composés HMS sont des matériaux potentiels pour constituer les jambes p des modules thermoélectriques car ils sont stables sous vide jusqu'à $830^\circ C$ sans sublimation et sont résistants à l'oxydation dans le domaine de température envisagé.

Des études menées par Salvo *et al.* [216] et Ning *et al.* [217] indiquent que les HMS revêtus d'un revêtement vitrocéramique à base de silice présentent une excellente stabilité après oxydation à $600^\circ C$ sous air pendant 500 h.

I.3.2 La solution solide $Mg_2(Si,Sn)$

Bien que Mg_2Si soit déjà un bon matériau thermoélectrique, la formation d'une solution solide avec Mg_2Sn , $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, présente encore de meilleures performances, notamment grâce à l'effet conjuguée d'une diminution de la conductivité thermique de réseau induite par l'effet d'alliage (augmentation de la diffusion des phonons) [218] et à l'augmentation du coefficient Seebeck résultant de la convergence de deux bandes de conduction [135]. C'est pourquoi nous allons nous intéresser plus particulièrement à ce système.

I.3.2.1 Structure cristalline et coupe isoplèthe Mg_2Si-Mg_2Sn

Dans la maille Mg_2Si cubique à faces centrées de type anti-fluorite ($Fm\bar{3}m$), le silicium occupe les sites cubiques des faces centrées de la maille tandis que le magnésium remplit les centres des tétraèdres de silicium (Figure I-15). Le magnésium est situé dans les positions de Wyckoff $8c(1/4, 1/4, 1/4)$ et le silicium dans les positions $4a(0,0,0)$.

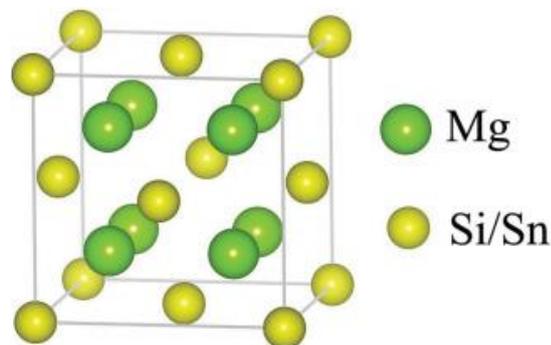


Figure I-15 : Structure cristalline de type anti-fluorite des composés Mg_2Si et Mg_2Sn [219]

Le composé Mg_2Sn cristallise lui aussi dans la même structure, le silicium étant remplacé par l'étain dans la structure. Les structures cristallines étant similaires, une solution solide $Mg_2(Si,Sn)$ peut être formée par substitution réciproque des éléments d'une maille à l'autre. Cette solution solide présente néanmoins un gap de miscibilité, où une séparation de phases a lieu, dont les limites sont encore aujourd'hui largement sujet à discussion, comme nous le verrons un peu plus loin. Le paramètre de maille augmente de manière linéaire (loi de Végard) de 6,37 Å d'après [220] ou 6,35 Å d'après [221] à 6,75 Å d'après [222] ou 6,76 Å d'après [223] entre Mg_2Si et Mg_2Sn . Ces valeurs ont été obtenues à la fois expérimentalement et théoriquement. Une compilation de quelques résultats, extraite du papier récent de de Boor *et al.*, est montrée dans la Figure I- 16 [224].

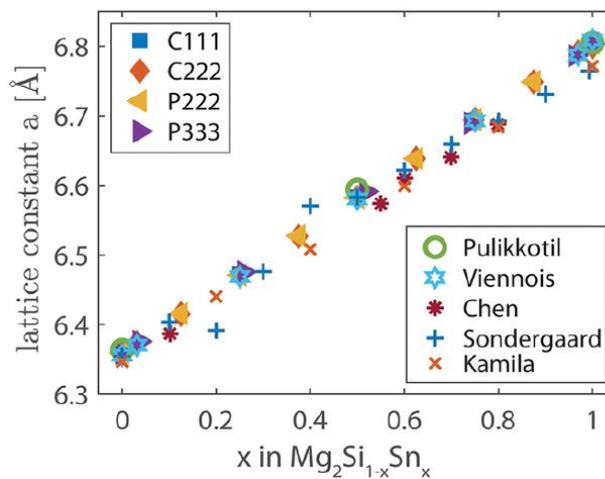


Figure I- 16 : Variation du paramètre de maille a de la structure cubique de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en fonction de x . Les symboles *, + et x correspondent à des résultats expérimentaux, alors que les autres symboles correspondent à des résultats théoriques. Tous les résultats montrent une dépendance linéaire du paramètre de maille avec x [224].

D'après les diagrammes d'équilibre de phases Mg-Si [225] et Mg-Sn [226], Mg_2Si et Mg_2Sn sont les seules phases intermédiaires existantes dans leur système binaire respectif. Ce sont des composés stœchiométriques à fusion congruente. Il est à noter que les températures de fusion des deux composés ne sont pas connues avec précision : $T_{Mg_2Si}^{fusion} = 1078 \pm 8^\circ C$ [225] et $T_{Mg_2Sn}^{fusion} = 776 \pm 4^\circ C$ [227].

Depuis les premières représentations du diagramme de phase du système ternaire Mg-Si-Sn de Nikitin *et al.* en 1968 [228] et Muntyanu *et al.* en 1966 [229], de nombreux auteurs ont revisité et précisé ces diagrammes. Les deux premières versions de la coupe isoplèthe Mg_2Sn - Mg_2Si du diagramme d'équilibre de phases Mg-Si-Sn sont représentées à la Figure I-17.

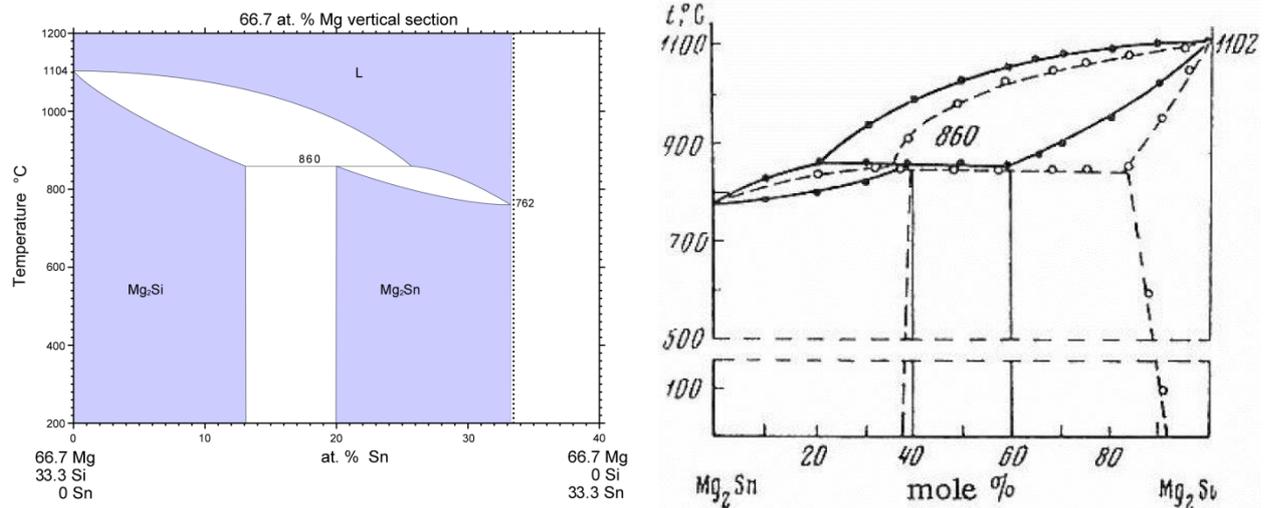


Figure I-17 : Diagramme d'équilibre de phases pseudo-binaire du système Mg_2Sn - Mg_2Si d'après Nikitin *et al.* [228] (à gauche) et Muntyanu *et al.* [229] (à droite, lignes pointillées et ronds, auxquels sont ajoutés les résultats de Nikitin en traits pleins et points noirs)

Les deux études s'accordent sur 3 points : i) les deux composés présentent une solubilité ternaire importante ; ii) les deux solutions solides primaires sont liées par un invariant péritectique à 860°C ; iii) les solidus et solvus délimitant la solution solide Mg_2Sn sont identiques. En revanche, la solubilité en Sn dans Mg_2Si est totalement différente. Ainsi, les limites correspondent aux formulations $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ selon Nikitin *et al.* [228] et $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ d'après Muntyanu *et al.* [229]. Toutefois ces dernières seraient à écarter car les mesures d'analyses thermogravimétriques de Muntyanu *et al.* ont été effectuées sous air ce qui a certainement conduit à l'oxydation des échantillons. De même, dans le cas de Nikitin *et al.*, même si les analyses thermiques ont été réalisées sous argon, un seul cycle de chauffage-refroidissement a été programmé par composition. Le domaine biphasé a été étudié [230]–[232], mais l'intervalle compositionnel est toujours fortement contesté. Par exemple, les travaux de Riffel et Schilz [233] ont rapporté des écarts pour une teneur en Si comprise entre 0,09 et 0,72. Ces divergences proviennent des méthodes de synthèse, des conditions de mise en équilibre et des méthodes de caractérisation.

Jung *et al.* ont réalisé en 2007 [230] une description thermodynamique du diagramme de phases du système ternaire Mg-Si-Sn selon l'approche CALPHAD [234], [235]. Ils se sont basés sur les résultats expérimentaux des analyses thermiques (liquidus et solidus) et microstructurales (limites du domaine biphasé) de Nikitin *et al.* [228] et Muntyanu *et al.* [229]. La coupe isoplèthe Mg_2Si - Mg_2Sn , calculée à partir de la modélisation du système effectuée à l'aide du logiciel d'optimisation thermodynamique Factsage [236], est présentée à la Figure I- 18.

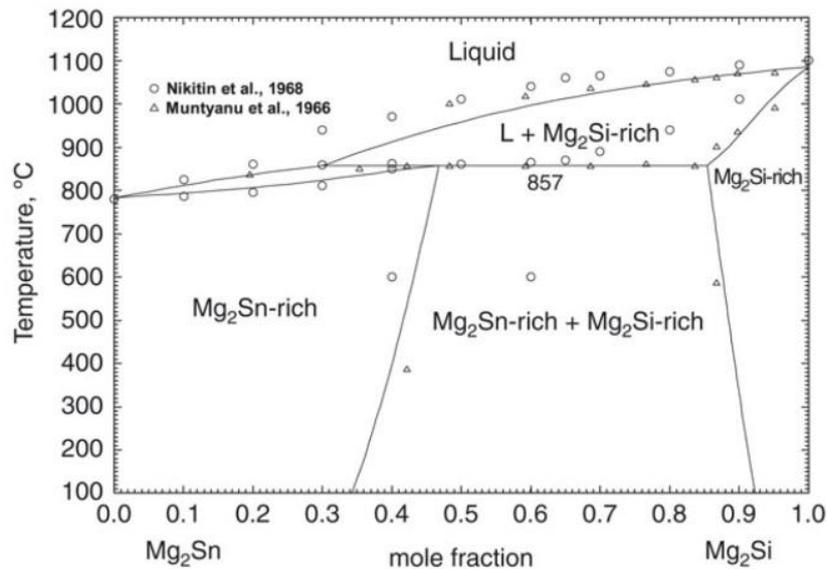


Figure I- 18: Coupe isoplèthe Mg₂Si-Mg₂Sn calculée d'après [230]

La Figure I-19 montre la section isotherme à 400°C du système ternaire Mg-Si-Sn issue de la modélisation de Jung *et al.* [237]. On observe la phase liquide (riche en étain) et les deux solutions solides primaires (Mg) et (Si), ainsi que les deux composés Mg₂Si et Mg₂Sn avec des solubilités ternaires. Les solubilités ternaires des deux phases Mg₂SiSn à cette température sont représentées par une ligne en trait bleu épais. La solubilité en Sn dans Mg₂(Si,Sn) est faible (de l'ordre de 5 % at.) tandis que la solubilité en Si dans Mg₂(Si,Sn) est plus importante (de l'ordre de 15 % at.), ce qui correspond aux travaux de Muntyanu *et al.* [229]. On peut noter la présence d'un domaine biphasé entre les deux solutions solides ternaires Mg₂(Si,Sn) : l'une accepte jusqu'à 3 % de Sn et l'autre accepte jusqu'à 13 % de Si à Mg constant. Si elles sont toutes les deux en équilibre avec les solutions solides primaires (Mg) et (Si), on note également un équilibre à trois phases entre Mg₂(Si,Sn) riche en étain, (Si) et le liquide.

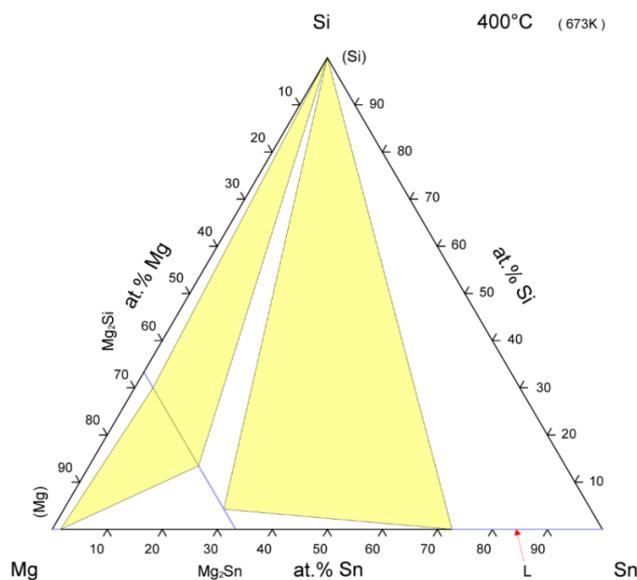


Figure I-19 : Section isotherme à 400°C du système ternaire Mg-Sn-Si calculée par Jung *et al.* [237]

Il faut cependant rappeler que les équilibres calculés à partir de la modélisation ne sont qu'indicatifs. En effet, la modélisation de Jung *et al.* est basée sur les modélisation des trois bordures binaires et sur quelques données expérimentales ternaires d'équilibres. Si les premières sont acceptées, les dernières font non seulement l'objet de débats mais doivent être impérativement complétées par des données thermodynamiques pour garantir une modélisation satisfaisante.

Plus récemment en 2011, Kozlov *et al.* ont publié une autre description thermodynamique du diagramme de phases du système ternaire Mg-Si-Sn selon la même approche [231], mais en utilisant un autre modèle décrivant la phase liquide (solution désordonnée au lieu de quasi-chimique modifiée), et un autre logiciel d'optimisation thermodynamique (Pandata [238], [239]). Ces auteurs se sont basés sur leurs résultats obtenus après synthèse par fusion à l'arc et traitement thermique de quelques échantillons. Leur caractérisation par analyses thermo-différentielle (ATD), calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et microscopie électronique à balayage (MEB) remet en question la température et les compositions en équilibre de l'invariant péritectique (782°C au lieu de 860°C), la ligne liquidus côté Mg₂Sn et les solvus du domaine biphasé Mg₂Si + Mg₂Sn. Sur les thermogrammes ATD/DSC, aucun pic n'a été observé dans l'intervalle de température 840–870°C, contrairement à la présence d'un pic important aux environs de 782°C. La section isoplèthe Mg₂Si-Mg₂Sn calculée à partir des paramètres optimisés par Kozlov *et al.* [231] est tracée à la Figure I- 20.

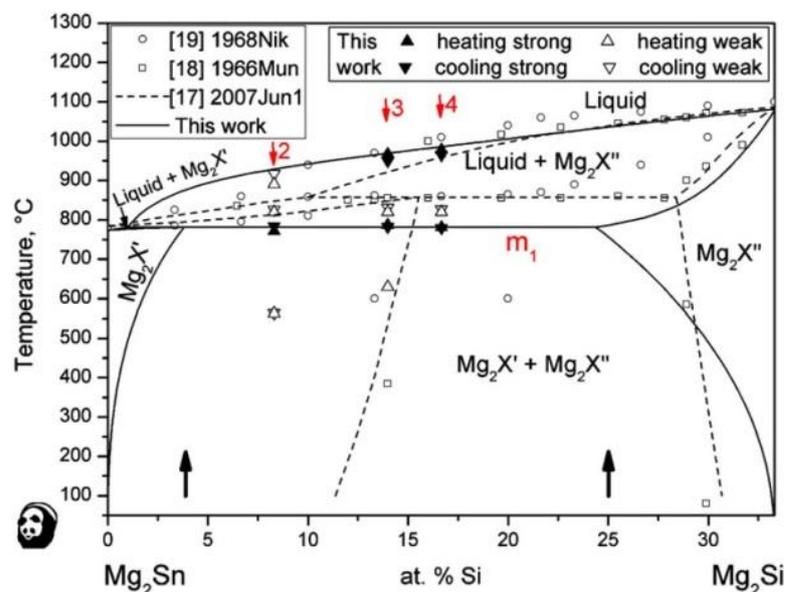


Figure I- 20: Coupe isoplèthe Mg₂Si-Mg₂Sn calculée d'après [231]

Comparativement à la modélisation due à Jung *et al.*[237], les données expérimentales servant à la modélisation thermodynamique du système ternaire par Kozlov *et al.* sont très différentes. Il en résulte que les équilibres ternaires sont très différents. Ainsi, par comparaison avec les solubilités ternaires des deux phases Mg₂(Si,Sn) visibles sur la Figure I- 21, les

solubilités ternaires maximales (*i.e* à la température de l'équilibre invariant péritectique) calculées sont superposées (en trait gris épais) à la nappe liquidus calculée à partir des paramètres optimisés par Kozlov *et al.* [231].

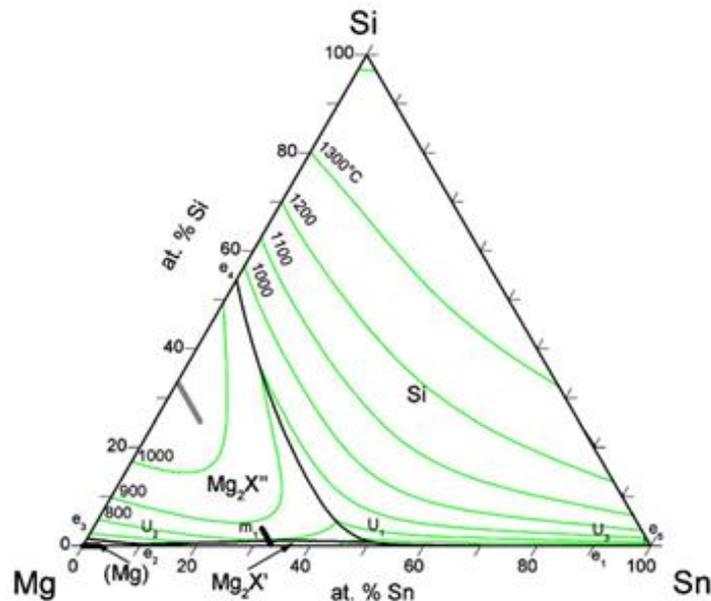


Figure I- 21: Section isotherme à 400°C du système ternaire Mg-Sn-Si calculée par Jung *et al.* [237]

Sizov *et al.* ont synthétisé des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($0,03 \leq x \leq 0,18$) à 780°C par réaction à l'état solide à partir de Mg_2Si et Mg_2Sn , puis recuits à 580°C ou 680°C sous argon hydrogéné [240]. Leur composition a été caractérisée par diffraction des rayons X et affinement par la méthode Rietveld. Les auteurs suggèrent que les compositions des phases en équilibre à 580°C et 680°C dépendent de la vitesse de refroidissement et du mécanisme de formation, binodale (site de nucléation, égalité des potentiels chimiques) ou spinodale (séparation des phases spontanée, état instable). Leurs résultats sont relativement en accord avec ceux des calculs *ab-initio* dus à Viennois *et al.* [241], mais à l'encontre de ceux de Kozlov *et al.* [231].

Très récemment (en 2020), Yasseri *et al.* [242] ont publié une étude spécifique sur les équilibres solide-solide entre 400°C et la température de l'invariant péritectique (860°C). Ces auteurs ont réalisé des synthèses par mécanosynthèse suivies de recuits à différentes températures et durées, ainsi que des couples de diffusion Mg_2Si - Mg_2Sn pressés entre 450 et 600°C et recuits jusqu'à 110 heures. Ils ont notamment montré que la diffusion de Sn dans Mg_2Si était favorisée par rapport à la diffusion de Si dans Mg_2Sn . Leurs résultats sur le seuil de miscibilité sont comparés à ceux de divers auteurs [228], [229], [241], [243]–[245] et mentionnés à la Figure I- 22. Les étoiles vides représentées dans la Figure I- 22 indiquent des compositions de $Mg_2(Si,Sn)$ monophasées et les étoiles bleues indiquent les limites de solubilité. Yasseri *et al.* suggèrent un tracé de la lacune de miscibilité représenté par la ligne noire continue.

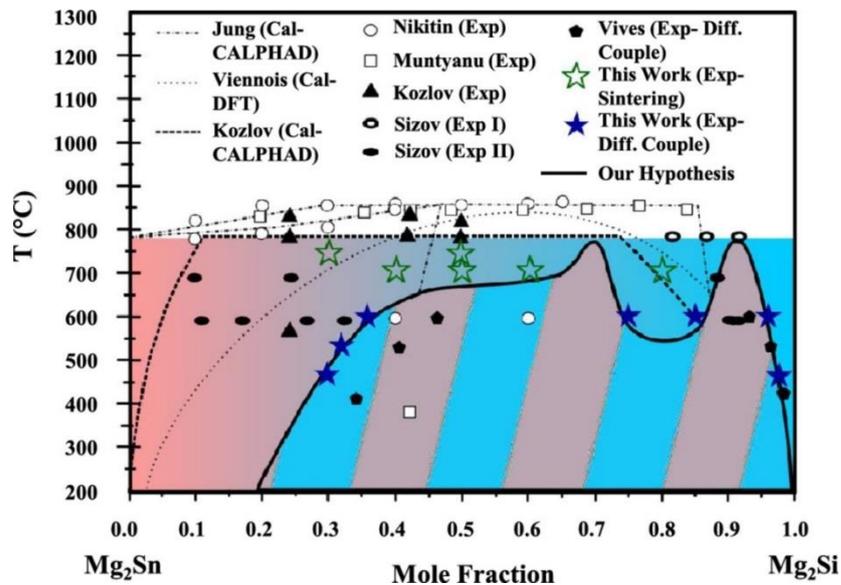


Figure I- 22: Synthèse des limites du domaine biphasé solide dans le système pseudo-binaire Mg_2Si - Mg_2Sn [242]

Ces résultats sont sujet a caution en raison des méthodes de synthèse choisies (broyage planétaire en jarre inox, frittage à chaud en creuset graphite) et de la caractérisation des mélanges obtenus. En effet, ces derniers ne sont pas à l'équilibre du fait de la présence de Mg_2Si . L'exploitation du profil de diffusion en Mg_2Si - Mg_2Sn réalisé à $600^\circ C$ ne permis pas de définir catégoriquement la présence d'une seconde lacune de miscibilité proche de Mg_2Si .

I.3.2.2 Propriétés physiques de $Mg_2(Si,Sn)$

Mg_2Si et Mg_2Sn sont des semi-conducteurs intrinsèques à faible bande interdite indirecte E_g dont les valeurs ont été données à 0,77 eV et 0,35 eV, respectivement dans [246], alors qu'elles sont données à 0,56 et 0,17 eV dans un papier plus récent [247]. Ils présentent tous deux des caractéristiques très similaires de la structure de bande : le bas de la bande de conduction est composée d'une bande de conduction lourde (C_H) et d'une bande de conduction légère (C_L) toutes deux paraboliques et situées au point X de la zone de Brillouin, séparés par un gap E_0 . Pour Mg_2Si , la bande C_L se situe sous la bande C_H , alors que c'est l'inverse pour Mg_2Sn (Figure I- 23).

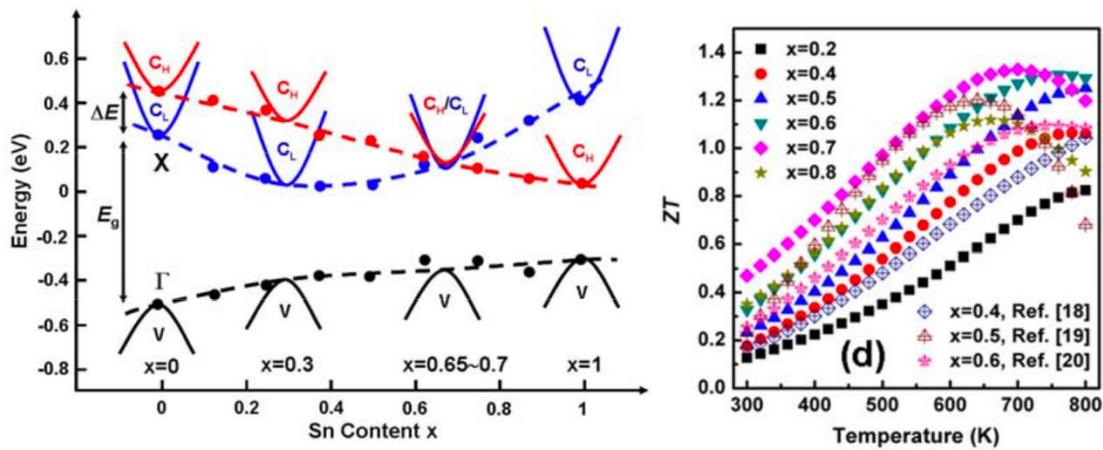


Figure I- 23 : Evolution de la structure de bandes des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en fonction de la teneur en Sn (à gauche) et variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour différentes valeurs de x [135]. La valeur de ZT est maximale quand la convergence des bandes C_H et C_L est observée. Ces échantillons sont dopés avec Sb (0,01 at%) conduisant à une conduction de type n .

En formant les solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, nous assistons donc à un mouvement des bandes, comme cela avait été suggéré par Zaitzev *et al.* [248], pour arriver à une convergence prévue lorsque $x = 0,65-0,70$ (Figure I- 23). Cette convergence a été démontré théoriquement par des calculs de structure de bande et expérimentalement [219], [249]. Cette situation est extrêmement favorable pour augmenter le coefficient Seebeck S , la convergence des deux bandes de conduction conduisant à une augmentation du nombre de vallées dégénérées N_e et, par conséquent, à une augmentation de la masse effective de densité d'états m^* qui est elle-même proportionnelle à S , sans effet négatif sur la mobilité des porteurs de charge. Nous pouvons donc espérer une augmentation importante du facteur de puissance et donc des valeurs du facteur de mérite ZT pour ces valeurs de x . C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement dans les travaux de Liu *et al.* que nous avons représentés dans la Figure I- 23 [135] où ZT_{max} atteint 1,3 à 690 K pour $x = 0,7$. Ce sont néanmoins des matériaux dopés avec de l'antimoine. Sans dopage, Song *et al.*, en étudiant les mélanges $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ avec $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ et 1 ont montré que la meilleure composition est $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ avec un ZT de 0,13 à 654 K [250].

Une des voies pour améliorer les performances des composés $Mg_2(Si,Sn)$ consiste donc à doper le matériau pour atteindre des concentrations de porteurs optimisées de l'ordre de $1,1-1,6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, d'après les calculs théoriques de Kutorasinski *et al.* [249], par rapport à une concentration de 2×10^{18} pour un matériau non dopé [123]–[130]. Les deux principaux dopants sont l'antimoine et le bismuth qui, se substituant au silicium et possédant un électron de valence supplémentaire par rapport au silicium, vont conduire à des matériaux de type n . Les deux éléments augmentent la concentration de porteurs de manière similaire, mais le rayon ionique de Bi^{3-} étant plus gros que celui de Sb^{3-} , la limite de solubilité sera plus faible. Le Tableau I- 4 rassemble quelques valeurs de facteur de mérite ZT obtenues dans la littérature lors de l'ajout d'un élément dopant dans les alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. L'effet d'autres dopants conduisant à des

matériaux de type n , tels que Ca, La ou Al, ont été testés, mais ne se sont pas montrés aussi efficaces que Sb ou Bi [251]–[253].

Il faut aussi noter que Mg peut agir en tant qu'auto-dopant [254] jouant un rôle important sur la performance du matériau. Ainsi, un excès de Mg dans les positions interstitielles va favoriser le ZT , alors qu'une sous-stoechiométrie en Mg va contribuer à former des lacunes qui vont compenser l'effet bénéfique de Sb ou Bi pour conduire à une diminution de la concentration optimale des porteurs de charge.

L'obtention de composés $Mg_2(Si,Sn)$ de type p performants a longtemps été un challenge, ce qui avait conduit à l'utilisation des HMS dans les tests de fabrication de modules thermoélectriques. Cependant, même si la stabilité thermique et chimique des $Mg_2(Si,Sn)$ est moins bonne que celle des HMS, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, il pourrait être avantageux de remplacer ces derniers avec un matériau dont les propriétés mécaniques sont plus compatibles, notamment en terme de coefficient de dilatation thermique, ce qui conduirait à une meilleure tenue mécanique des modules. De nombreux efforts ont donc été déployés ces dix dernières années pour trouver des méthodes de fabrication conduisant à de fortes densités de porteurs et des dopants adéquats. Des dopants tels que Ag, Na Ga ont été testés, mais les résultats les plus significatifs ont été obtenus avec le lithium, avec l'obtention d'un ZT avoisinant les 0,6 à 700 K pour la composition $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$. De plus amples renseignements peuvent être trouvés dans la revue concernant le type p de de Boor *et al.* [127]. Ces valeurs commencent à être intéressantes puisqu'elles rivalisent avec les meilleures valeurs obtenues avec les HMS.

Un autre facteur contribuant à améliorer les performances d'un matériau, est comme nous l'avons vu plus tôt dans ce chapitre, de diminuer la conductivité thermique de réseau. Un des moyens, comme l'avait préconisé Ioffe dès les années 1950 [12], est de former des solutions solides, ce qui est le cas pour les composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Ainsi, les conductivités thermiques de réseau de 7,9 et 5,9 W/m.K de Mg_2Si et Mg_2Sn passent à environ 2 W/m.K dans $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ pour $0,4 \leq x \leq 0,7$ [125], [255]. La diminution provient essentiellement de l'effet d'alliage qui introduit des défauts à l'échelle atomique conduisant à une diffusion efficace des phonons de faible longueur d'onde. La conductivité thermique de réseau peut aussi être manipulée en ajoutant des défauts supplémentaires (alliages quaternaires avec du Ge par exemple, sur ou sous stoechiométrie en Mg). Une autre manière d'agir sur la conductivité thermique de réseau est de modifier la microstructure en ajoutant des défauts nano, micro ou mésoscopiques pour jouer en plus sur la diffusion des phonons de moyenne et de grande longueur d'onde. Tous les effets conjugués, augmentation du facteur de puissance et diminution de la conductivité thermique, tendent à améliorer les performances thermoélectriques des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ pour conduire à des ZT_{max} de l'ordre 1,4 à 700 K (Tableau I- 4).

Tableau I- 4: Facteur de mérite ZT maximal obtenu pour différents alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ de type n

Composition	Méthode de préparation	ZT_{max}	T à ZT_{max} (K)	Élément dopant	Réf.
$Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$	SSR+ SPS	1,0	640	Sb	[256]
$Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$	Fusion directe des composants dans des creusets	1,0	750	Sb	[248]
	Fusion directe des composants	1,1	780	Sb	[204]
	-	1,3	750	Sb	[135]
	Synthèse par flux B_2O_3	1,5	716	Sb	[257]
$Mg_2Si_{0,5}Sn_{0,5}$	Réaction liquide-solide	1,1	620	Sb	[258]
	Synthèse par flux B_2O_3	1,0	760	Sb	[259]
	SSR + SPS	1,25	800	Sb	[254]
$Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$	Induction dans un creuset vitreux	1,4	780	Sb	[260]
	Fusion directe des composants dans des creusets	1,1	750	Sb	[248]
	SSR + SPS	1,1	860	Sb	[261]
	Fusion + SPS	0,65	700	Bi	[262]
	Fusion directe dans four à induction + pressage à chaud	0,8	810	La	[263]
$Mg_2Si_{0,7}Sn_{0,3}$	Synthèse par flux B_2O_3	0,5	650	Sb	[259]
$Mg_2Si_{0,8}Sn_{0,2}$	SSR + SPS	1,2	850	Bi	[264]

SSR : Réaction à l'état solide, SPS : spark plasma sintering,

Pour la fabrication des modules thermoélectriques, notre partenaire industriel HBOB a choisi de travailler avec des matériaux de type n de composition $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ avec un dopage à l'antimoine. Le facteur de mérite obtenu est comparé à celui des matériaux étudiés par Gao *et al.* [257] ($Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ préparé par synthèse par flux) et Liu *et al.* [254] ($Mg_2Si_{0,5}Sn_{0,5}$ préparé par réaction à l'état solide et densifié par frittage flash) (Figure I- 24). Si les valeurs de ZT pour notre alliage sont toujours plus faibles que celles de Gao *et al.* [257] quelle que soit la température, elles sont équivalentes à celles de Liu *et al.* [254]. Il est à noter que la température correspondant au ZT_{max} obtenu pour l'alliage $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ est plus basse que celle correspondant au ZT_{max} obtenu pour les alliages $Mg_2Si_{0,5}Sn_{0,5}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$.

Dans le cadre du projet, des tests ont aussi été réalisés avec la composition $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$, plus stable thermiquement. La baisse de ZT est significative et atteint environ 0,6 à 800 K.

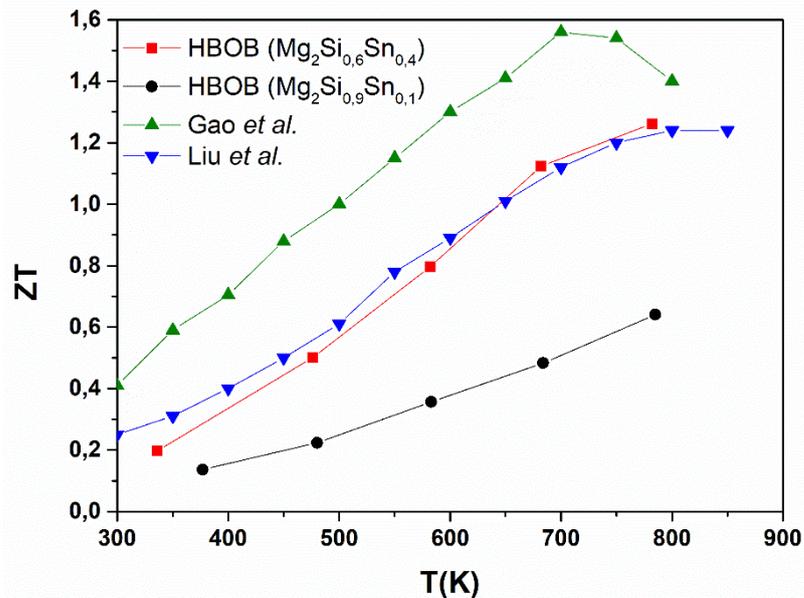


Figure I- 24: Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température des alliages $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ (HBOB), $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ [257] et $Mg_2Si_{0,5}Sn_{0,5}$ [254]

I.3.2.3 Coefficient de dilatation thermique et caractéristiques mécaniques

Le coefficient de dilatation thermique et les caractéristiques mécaniques de quelques alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ observées par différents groupes sont résumées dans le *Tableau I- 5*. Celles de la référence [210] correspondent aux résultats obtenus par le partenaire CIRIMAT sur les matériaux utilisés dans le cadre de ce projet. Nous pouvons noter que le coefficient de dilatation thermique de ces alliages est bien plus élevé que celui des alliages HMS ($\alpha = 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), pouvant entraîner des problèmes de stabilité mécanique des générateurs thermoélectriques fabriqués. La ténacité est aussi plus faible. Castillo-Hernandez *et al.* [265] ont constaté que la valeur du module d'Young diminuait de manière linéaire avec x , sauf pour $x = 4$ qui sort de la dépendance linéaire en présentant une valeur supérieure. Ils ont attribué l'augmentation de la rigidité par la présence de nombreuses phases secondaires pour cette composition.

Les deux matériaux utilisés au cours de cette étude, HMS et $Mg_2(Si,Sn)$ sont donc tous deux fragiles, avec une faible aptitude à la déformation plastique. Comparés aux autres familles de matériaux, leur dureté se situe nettement au-dessus de celle des tellurures (1,7-2 GPa), est comparable à celle des skuttérudites (3-7 GPa) et est bien plus faible que celle des composés semi-Heusler ($> 10 \text{ GPa}$). Leur ténacité est comparable à celle des skuttérudites (0,4-0,8 $\text{MPa m}^{1/2}$) et des tellurures (1,1 $\text{MPa m}^{1/2}$), et est plus faible que celle des composés semi-Heusler (1,8-2 $\text{MPa m}^{1/2}$).

Tableau I- 5: Coefficient de dilatation thermique et caractéristiques mécaniques des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

Propriété	$0,04 \leq x \leq 0,06$ [209]	$x = 0,4$ [210]	$x = 0,4$ [265]
CET α (K^{-1})	17×10^{-6}	17×10^{-6}	
Dureté de Vickers H_v	354	450	520
Ténacité K_{IC} ($MPa\ m^{1/2}$)	0,99	$1,0 \pm 0,1$	0,85
Résistance à la compression R_1 (MPa)	492 ± 80		
Résistance à la flexion R_2 (MPa)	79 ± 10		
Module d'Young (compression) (GPa)	83 ± 25	90 à 25°C 82 à 500°C	103 à 25°C 95 à 350°C
Module d'Young (nanoindentation) (GPa)	58	-	

I.3.2.4 Stabilité thermique des composés $Mg_2(Si,Sn)$

La stabilité thermique et chimique, notamment pour une utilisation d'un GTE sous air, est une issue critique. De plus cette stabilité peut être différente dans le matériau seul ou lorsqu'il est soumis à une pression comme dans un GTE, faisant intervenir en outre les propriétés mécaniques. D'autre part, les modules sont soumis à de nombreux cycles de chauffage/refroidissement, rendant encore plus drastiques les conditions réelles d'utilisation.

Peu d'études ont été publiées dans la littérature sur les mécanismes de dégradation de $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ sous air. Plusieurs groupes ont étudié le comportement à l'oxydation de Mg_2Si par des mesures thermogravimétriques et/ou suivi par diffraction des rayons X [266–270]. Il est généralement admis que 450-500°C constitue la température seuil pour le début de la décomposition sous air de $MgSi_2$ en $MgO + Si$. Le seuil est d'autant plus bas que le matériau étudié est sous forme de poudre ou que le taux de densification du matériau testé sous forme massive est faible. Ce seuil est abrupt. Dans les travaux pionniers de Tani *et al.* [266, 267], ces auteurs suggèrent que le matériau s'oxyde à cœur après la formation d'une couche d'oxyde en surface. Des études plus récentes de Stefanaki *et al.* [271] et Nieroda *et al.* [272] employant outre des méthodes thermogravimétriques, des techniques de caractérisation plus fines telles que la thermoluminescence et l'infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) pour les premiers et l'IRTF, la spectroscopie Raman ou en encore la réflexion diffuse à transformée de Fourier pour les seconds ont montré que la cinétique d'oxydation se faisait plutôt en deux étapes, faible à partir de 300°C suivie d'une plus importante au-delà de 500°C. La première correspondrait à une oxydation lente en surface avec formation de MgO , qui formerait même une couche protectrice. Au-delà de 500°C, cette couche se fissurerait, conduisant à une oxydation brutale avec la

décomposition en MgO et Si. Stefanaki *et al.*, en poursuivant l'étude d'oxydation jusqu'à 1000°C ont montré la présence de SiO₂ dès 600°C et la présence de Mg₂SiO₄ dès 800°C. Le faible taux de MgO présent dans le matériau pristine n'aurait pas d'influence sur la dégradation future du matériau. Cette conclusion est en accord avec les résultats de Mito *et al.* [273], dans la mesure où le matériau est dense, qui ont en plus testé l'ajout volontaire de différents pourcentages de MgO dans le matériau initial. Ils ont confirmé le rôle protecteur de MgO jusqu'à 700°C même si cette couche ne fait qu'1 µm d'épaisseur, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans MgO étant très faible ($4,5 \pm 1 \times 10^{23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 1000°C pour [274] et $2 \times 10^{24} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 700°C pour [275]).

Bourgeois *et al.* [247] ont étudié la stabilité thermique sous argon des alliages Mg₂Si_{1-x}Sn_x ($x = 0 ; 0,25 ; 0,4 ; 0,75 ; 1$) par diffraction des rayons X in situ en température de l'ambiante à 500°C. Ils ont montré que les matériaux commencent à se transformer dès 357°C d'abord avec l'apparition d'une autre composition Mg₂Si_{1-x}Sn_x, puis de Si et finalement de MgO, quelle que soit la valeur de x , en accord avec les études précédentes. Il est à noter que le diffractogramme pris à température ambiante après le cycle de chauffage montre la présence de Sn (point de fusion de 227°C), signifiant son expulsion du matériau et sa cristallisation lors du refroidissement. Les mêmes études, réalisées sur poudres et sur des matériaux densifiés, montrent que les matériaux denses se décomposent à un rythme beaucoup plus lent que les poudres en raison de leur plus faible surface spécifique, même si la température à laquelle les matériaux commencent à se décomposer est la même. Cette étude étant effectuée sous argon, contenant certainement des traces d'oxygène, le matériau n'est pas totalement décomposé comme il pourrait l'être après un traitement sous air à 500°C, et seule la surface est affectée.

Sondergaard *et al.* [276] ont étudié la stabilité thermique sous air entre l'ambiante et 437°C des composés Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6}(Sb) et Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb) sous deux formes de poudres ayant des tailles de grains dans une large gamme (de quelques nm à quelques µm), l'une résultant d'un lingot brut de fabrication (poudres 1), l'autre résultant du lingot brut, broyé et mis en forme par spark plasma sintering (SPS) (poudres 2) par diffraction des rayons X sur synchrotron. Comme observé par Bourgeois *et al.* [247], il apparaît en premier une phase Mg₂Si_{1-x}Sn_x identifiée comme étant riche en Sn. Celle-ci apparaît dès 357°C pour l'alliage le plus riche en étain, et seulement dès 437°C pour l'alliage le plus pauvre en étain. A 437°C, cette phase riche en étain est beaucoup plus importante dans les poudres 1 que dans les poudres 2. Elle atteint 15 et 25 % dans les poudres 1 Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4} et Mg₂Si_{0,4}Sn_{0,6}, respectivement, alors ces valeurs ne sont que de 3 et 12 % dans les poudres 2. Ils affirment que la différence proviendrait du fait de la plus grande surface spécifique des poudres 1 par rapport au matériau densifié mais les analyses en température ont toutes été faites sur des poudres ! Nous pouvons peut-être plutôt invoquer un

changement de microstructure et/ou d'homogénéisation de phase lors du traitement SPS et peut-être effectivement une croissance des grains conduisant à une plus grande stabilité du matériau. D'infimes pics de Sn et Si ont aussi été trouvés dans les diffractogrammes.

Yin *et al* [277] ont comparé la stabilité thermique de $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}(Sb)$ sous vide et sous air : par analyse des diagrammes de diffraction après traitement, ils ont observé que l'alliage $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}(Sb)$ subit une perte importante de Mg et de Sn au-delà de $500^\circ C$ sous vide alors que sous air, l'alliage massif est complètement réduit en poudre après 720 heures, mais non au bout de 360 heures.

Zhang *et al.* [278] ont étudié la stabilité thermique de cubes densifiés de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}(Sb)$ sous air et sous azote (O_2 ou $H_2O < 20$ ppm) par analyses thermogravimétriques, diffraction des rayons X et analyses par microscopie électronique à balayage (MEB). Sous air comme sous N_2 , le matériau commence à prendre du poids aux alentours de $330^\circ C$, pour s'emballer sous air à $430^\circ C$, la réaction étant plus lente sous N_2 en raison la faible teneur en oxygène. Ils ont aussi observé qu'un traitement sous flux d'argon (99,999 %) à $550^\circ C$ durant 12 heures conduisait à une décomposition totale du matériau en MgO, Si et Sn. Le cube traité sous air présente de nombreuses fissures et est devenu fragile. L'analyse MEB de la surface suggère que durant le traitement thermique, le Mg du volume a tendance à migrer à la surface et réagit avec l'oxygène, ce qui entraîne une déficience de Mg en volume. De plus, la concentration en magnésium est plus élevée dans des "piliers" riches en Sn présents dans certaines zones que dans le volume riche en Si. Les phases riches en Sn peuvent se liquéfier à des températures élevées, ce qui facilitera encore plus la migration du Mg du volume vers la surface. Ces observations vont dans le sens de celles de Skomedal *et al.* [279], [280] qui ont certainement réalisé l'étude qualitative la plus complète sur les réactions d'oxydation sous air de composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,6$) avec pour certaines compositions des synthèses différentes. Par des analyses thermogravimétriques, en chauffage continu ou en isotherme à des températures données, ils ont montré que la température du début d'oxydation et la cinétique d'oxydation étaient fonction de la teneur en Sn. Ils ont mis en évidence que plus la phase est riche en Sn, plus elle se décompose rapidement et à des températures plus basses (Figure I- 25). Par des analyses DRX et MEB des phases formées après oxydation, ces auteurs ont également suggéré le mécanisme d'oxydation pour expliquer la transition depuis l'oxydation passive vers l'oxydation active (oxidation breakaway) des mélanges de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Un film réalisé dans un microscope environnemental durant le chauffage de l'échantillon le plus riche en Sn montre clairement l'évolution et la dégradation du matériau [281]. Dans un premier temps, l'oxydation sélective du matériau formant MgO conduit à l'appauvrissement en Mg à l'interface alliage-oxyde, libérant du Si et du

Sn. Le Sn va s'oxyder en SnO₂ (alors que pour le Si il faut monter à plus haute température) ou devenir liquide sous la surface de MgO à une certaine température qui sera celle du breakaway. Cette formation de Sn liquide, associée à l'accumulation de contraintes entre l'alliage résiduel et les oxydes conduisant à des fissures seraient les deux principaux mécanismes de dégradation des composés Mg₂(Si,Sn). La présence de défauts et/ou d'inhomogénéités de phases, qui peuvent être plus ou moins présents selon de la méthode de préparation, sont aussi des facteurs influençant les températures auxquelles les phénomènes de dégradation commencent à apparaître.

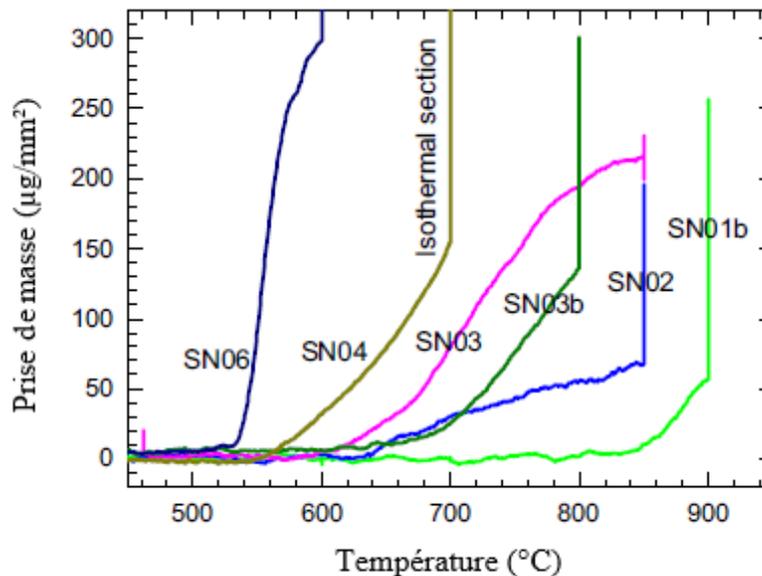


Figure I- 25: Courbes thermogravimétriques des échantillons de Mg₂Si_{1-x}Sn_x sous atmosphère oxydante : chauffage à une vitesse constante (1K/min) au-dessus de la température de début de l'oxydation suivie d'un traitement isotherme jusqu'à complète oxydation [258]

I.3.2.5 Revêtements des composés Mg₂(Si,Sn)

Comme nous venons de le voir, les alliages Mg₂(Si,Sn) présentent de gros problèmes de stabilité thermique, que ce soit sous vide, sous gaz neutre et sous air. Divers moyens de protection ont été envisagés, souvent par les mêmes auteurs que ceux qui ont traité des problèmes de stabilité. Ces revêtements doivent avoir comme propriétés, outre celles d'éviter l'oxydation et la sublimation des éléments, de faibles conductivités électrique et thermique, des coefficients de dilatation thermique proches de celui du matériau thermoélectrique, une bonne adhésion au matériau et une inertie chimique. Nous allons détailler ci-dessous quelques-uns des moyens de protection testés.

Pour améliorer la résistance à l'oxydation de Mg₂Si₂, Tani *et al.* [266] ont déposé un film de β-FeSi₂ de 0,7 µm d'épaisseur (une couche d'épaisseur supérieure à 1 µm se fissure à cause de la différence de coefficient de dilatation thermique entre Mg₂Si et β-FeSi₂) sur une pastille de Mg₂Si par pulvérisation cathodique magnétron RF (RF PVD) à température ambiante suivi d'un recuit d'une heure à 600°C sous vide. Selon les auteurs, la couche de β-FeSi₂ a efficacement

empêché la diffusion de l'oxygène lors d'un traitement à 600°C sous air (durée maximale testée : 3 h) et amélioré la résistance à l'oxydation de Mg_2Si , pour lequel sans revêtement une couche de MgO de l'ordre 8 μm d'épaisseur s'était formée. Battiston *et al.* [282] ont testé le dépôt de couches minces de $MoSi_2$ de 2,5 μm d'épaisseur sur des pastilles de Mg_2Si par RF PVD. Après un traitement de 2 h à 600°C sous air, une couche de MoO_3+SiO_2 s'est formée en surface, montrant le rôle protecteur de $MoSi_2$. Dans les mêmes conditions, une pastille de Mg_2Si sans revêtement montrait un excès d'oxygène en surface. Nieroda *et al.* [272] ont testé le rôle protecteur d'un revêtement amorphe à base de silane ($SiOC$ - oxycarbure de silicium) sur Mg_2Si déposé par la méthode d'enduction par immersion (dip coating). Des recuits de 30 min ont ensuite été appliqués sous Ar entre 400 et 550°C. Le revêtement est continu et adhérent jusqu'à 450°C ; au-delà, il commence à se fissurer, ne pouvant plus jouer de rôle protecteur. Une seule immersion semble aussi conduire à de meilleurs résultats, la seconde conduisant à des craquelures. Skomedal *et al.* [280] ont rapporté qu'un revêtement d' Al_2O_3 de 20 μm protège efficacement $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ contre l'oxydation sous air à 400°C durant 24 h, alors que l'échantillon non revêtu est à moitié décomposé, cette décomposition semblant partir d'une extrémité de l'échantillon pour se propager ensuite sur la surface. Cependant, les conditions de préparation du revêtement Al_2O_3 ne sont pas publiées. De même, Zhang *et al.* [278] ont démontré qu'un revêtement de 18 nm d'épaisseur d' Al_2O_3 déposé par le procédé ALD (Atomic Layer Deposition) peut protéger efficacement $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ d'une dégradation sous argon à 550 K durant 12 h. Yin *et al.* [277] ont appliqué un revêtement BN de 0,5 mm sur $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$ par spray, assurant une bonne protection sous air de l'échantillon à 500°C durant 720 h. L'application d'une résine par pinceau sur $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ a été testée par Gucci *et al.* [283]. Ces revêtements, bien que des imperfections soient présentes (adhésion non totale, présence de quelques fissures), montrent une fonction protectrice sous air testée à 500°C durant 120 h.

Ces résultats, certes probant pour protéger le matériau $Mg_2(Si,Sn)$, ne le sont que dans des conditions restreintes et non représentatives de ce que le matériau devrait endurer dans sa vie de module thermoélectrique (longue durée de vie, cyclages thermiques). Il faut aussi que la méthode soit facile à appliquer.

En conclusion, les résultats de la littérature montrent que l'utilisation du matériau $Mg_2(Si,Sn)$ dans les applications thermoélectriques est délicate au-delà d'une certaine température en raison d'une stabilité thermique limitée. Il faudra donc trouver un compromis entre bonnes propriétés thermoélectriques, obtenues pour des matériaux plutôt riches en Sn ($x = 0,6-0,7$) et bonne stabilité thermique, obtenue pour les matériaux les plus pauvres en Sn.

I.4 Conclusion

Si la thermoélectricité n'est pas un phénomène nouveau, elle a connu un regain d'intérêt depuis maintenant environ trente ans. Dans ce contexte, nous avons rappelé dans la première partie de ce chapitre les principaux effets thermoélectriques avec l'introduction du facteur de mérite ZT , facteur matériau clé à optimiser. Nous avons aussi présenté les modules thermoélectriques, leurs intérêts et leurs applications actuelles dans différents domaines.

Ce chapitre de synthèse bibliographique a établi également un bref état de l'art des familles de matériaux thermoélectriques, conventionnels ou avancés, connues à ce jour. Nous nous sommes plus particulièrement étendus sur les propriétés des siliciures de manganèse *HMS* de type p et des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x(Sb)$ de type n qui présentent toutes les bonnes caractéristiques pour composer des générateurs thermoélectriques : bonnes performances thermoélectriques, matériaux composés d'éléments légers, abondants sur Terre, non coûteux et non toxiques, bonne stabilité chimique et thermique pour les HMS. Malheureusement, ce dernier point fait défaut pour la famille des $Mg_2(Si,Sn)$, particulièrement ceux présentant un fort taux d'étain.

La société française HBOB commercialise depuis quelques années des modules à base de ces matériaux. Elle rencontre néanmoins quelques problèmes dans leur fiabilité sur le long terme, d'où l'idée de proposer une ANR (acceptée en 2016) pour tenter de détecter les mécanismes responsables des défaillances rencontrées et de proposer des solutions alternatives. Comme nous l'avons vu par les résultats de la littérature, les problèmes d'oxydation et de revêtement sont encore loin d'être élucidés et applicables. Notre rôle sera de caractériser les modules défaillants, d'effectuer une étude approfondie expérimentale des mécanismes d'oxydation et de la cinétique de dégradation des matériaux (qui peut cependant être différente dans le cas des modules car des contraintes supplémentaires sont appliquées) et de tester différents revêtements pour la protection du matériau.

I.5 Références bibliographiques

- [1] L. I. Anatyshuk, « On the discovery of thermoelectricity by Volta », *Journal of Thermoelectricity*, n° 2, p. 7, 2004.
- [2] T. J. Seebeck, « Ueber den Magnetismus der galvanische Kette », *Abh. K. Akad. Wiss*, Berlin, 1821.
- [3] T. J. Seebeck, « Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz », *Annalen der Physik*, vol. 82, n° 3, 1826.
- [4] J. C. Peltier, « Nouvelles expériences sur la calorité des courants électrique », *Ann. Chim. Phys*, vol. 56, n° 371, p. 371-386, 1834.
- [5] E. Lenz, « Einige Versuche im Gebiete des Galvanismus », *Ann. Phys. Chem.*, vol. 120, n° 6, p. 342-349, 1838.
- [6] W. Thomson, « On a mechanical theory of thermo-electric currents », *Proc. R. Soc. Edinb.*, vol. 3, p. 91-98, 1857.
- [7] L. Onsager, « Reciprocal relations in irreversible processes. I. », *Phys. Rev.*, vol. 37, n° 4, p. 405-426, 1931.
- [8] L. Onsager, « Reciprocal relations in irreversible processes. II. », *Phys. Rev.*, vol. 38, n° 12, p. 2265-2279, 1931.
- [9] Lord Rayleigh, « XLIII. On the thermodynamic efficiency of the thermopile », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 20, n° 125, p. 361-363, 1885.
- [10] V. E. Altenkirch, « Über den Nutzeffekt der Thermosäule », *Physikalische Zeitschrift*, vol. 10, p. 560, 1909.
- [11] E. Altenkirch, « Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung », *Physikalische Zeitschrift*, vol. 12, p. 920-924, 1911.
- [12] A. F. Loffe, *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*, Infosearch, London, 1957.
- [13] H.J. Goldsmid, « *Thermoelectric Refrigeration* », Plenum Press, New York, 1964.
- [14] B. Lenoir, J-P. Michenaud, et A. Dauscher, « Thermoélectricité : des principes aux applications », *Techniques de l'Ingénieur*, p. 24, 2010.
- [15] M. Telkes, « The Efficiency of thermoelectric generators », *J. Appl. Phys.*, vol. 18, n° 12, p. 1116-1127, 1947.
- [16] H. J. Goldsmid et R. W. Douglas, « The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration », *British Journal of Applied Physics*, vol. 5(11), p. 386-390, 1954.
- [17] 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, 1993.
- [18] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, « Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 24, p. 16631-16634, 1993.
- [19] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, et M. S. Dresselhaus, « Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit », *Phys. Rev. B*, vol. 53, n° 16, p. 4, 1996.
- [20] J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli, et M-C. Wu, « Thermoelectric power of bismuth nanocomposites », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 21, p. 216801, 2002.
- [21] G. A. Slack, « The thermal conductivity of nonmetallic crystals », *Solid State Physics*, vol. 34, p. 1-71, 1979.
- [22] Y. Pei, H. Wang, et G. J. Snyder, « Band engineering of thermoelectric materials », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 46, p. 6125-6135, 2012.
- [23] T. C. Harman, « Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices », *Science*, vol. 297, n° 5590, p. 2229-2232, 2002.

- [24] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, et B. B. Iversen, « Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties », *Nature Mater*, vol. 3, n° 7, p. 458-463, 2004.
- [25] E. S. Toberer, C. A. Cox, S. R. Brown, T. Ikeda, A. F. May et S. M. Kauzlarich, « Traversing the metal-insulator transition in a Zintl phase: Rational enhancement of thermoelectric efficiency in $Yb_{1-x}Mn_xAl_xSb_{11}$ », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, n° 18, p. 2795-2800, 2008.
- [26] X. Yan, W. Liu, H. Wang, S. Chen, J. Shiomi, K. Esfarjani, H. Wang, D. Wang, G. Chen et Z. Ren, « Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type half-Heuslers $Hf_{1-x}Ti_xCoSb_{0.8}Sn_{0.2}$ », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 6, p. 7543, 2012.
- [27] K. F. Hsu, « Cubic $AgPb_mSbTe_{2+m}$: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit », *Science*, vol. 303, n° 5659, p. 818-821, 2004.
- [28] V. Zlatić et A. Hewson, « *New Materials for Thermoelectric Applications: Theory and Experiment* ». Dordrecht, Springer Netherlands, 2013.
- [29] H. J. Goldsmid et G. S. Nolas, « A review of the new thermoelectric materials », in *Proceedings ICT2001. 20 International Conference on Thermoelectrics (Cat. No.01TH8589)*, Beijing, China, p. 1-6, 2001.
- [30] C. Wood, « Materials for thermoelectric energy conversion », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 51, n° 4, p. 459-539, 1988.
- [31] T. M. Tritt, « Thermoelectric phenomena, materials, and applications », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, n° 1, p. 433-448, 2011.
- [32] A. Shakouri, « Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, n° 1, p. 399-431, 2011.
- [33] C. B. Vining, « An inconvenient truth about thermoelectrics », *Nature Mater*, vol. 8, n° 2, p. 83-85, 2009.
- [34] D. Champier, « Thermoelectric generators: A review of applications », *Energy Conversion and Management*, vol. 140, p. 167-181, 2017.
- [35] M. Barrett, « *Low emission energy scenarios for the European Union* », A study for The Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm: Naturvårdsverket, 2007.
- [36] « Règlement (UE) no 333/2014 du Parlement européen et du Conseil du 11 mars 2014 modifiant le règlement (CE) no 443/2009 en vue de définir les modalités permettant d'atteindre l'objectif de 2020 en matière de réduction des émissions de CO₂ des voitures particulières neuves », *Journal Officiel de l'Union Européenne*, p. 7, 2014.
- [37] F. Frobenius, G. Gaiser, U. Rusche, et B. Weller, « Thermoelectric generators for the integration into automotive exhaust systems for passenger cars and commercial vehicles », *Journal of Elec Materi*, vol. 45, n° 3, p. 1433-1440, 2016.
- [38] D. Marnett, « HeatReCar: first light commercial vehicle equipped with a TEG », *3rd International Conference Thermal Management for EV/HEV*, Darmstadt, p. 29, 2013.
- [39] T.-G. Kim, J.-W. Lee, et H.-J. Lim, « TEG pattern for detecting void in device solution layer and method of forming the same », *US Patent 7,973,309*, p. 10, 2011.
- [40] B. Orr, A. Akbarzadeh, M. Mochizuki, et R. Singh, « A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes », *Applied Thermal Engineering*, vol. 101, p. 490-495, 2016.
- [41] J. Liebl, S. Neugebauer, A. Eder, M. Linde, B. Mazar, et W. Stütz, « The thermoelectric generator from BMW is making use of waste heat », *MTZ Worldw*, vol. 70, n° 4, p. 4-11, avr. 2009.
- [42] C. Maranville, « Thermoelectric Opportunities for Light-Duty Vehicles », *3rd Thermoelectric Applications Workshop*, p. 22, San Diego, 2012.
- [43] G. P. Meisner, « Skutterudite thermoelectric generator for automotive waste heat recovery », *3rd Thermoelectric Applications Workshop*, p. 19, Baltimore, Maryland, 2012.

- [44] D. A. Eder et D. M. Linde, « Efficient and dynamic – The BMW group roadmap for the application of thermoelectric generators », *Manager Advanced Development –BMW EfficientDynamics / Thermal Management*, p. 23, BMW Group, San Diego, 2011.
- [45] J. Huang, « Aerospace and aircraft thermoelectric applications », *Engineering, Operations & Technology | Boeing Research & Technology*, p. 13, 2009.
- [46] A. Nour Eddine, « Modélisation et optimisation d'un système de récupération d'énergie à l'échappement des moteurs de navires en utilisant la thermoélectricité (effet Seebeck) », *thèse Université Bretagne Loire*, 2017.
- [47] N. R. Kristiansen et H. K. Nielsen, « Potential for usage of thermoelectric generators on ships », *Journal of Elec Materi*, vol. 39, n° 9, p. 1746-1749, 2010.
- [48] R. L. Cataldo et G. L. Bennett, « U.S. space radioisotope power systems and applications: Past, present and future », *Radioisotopes - Applications in Physical Sciences, NASA Glenn Research Center*, 2011.
- [49] R. He, G. Schierning, et K. Nielsch, « Thermoelectric devices: A review of devices, architectures, and contact optimization », *Adv. Mater. Technol.*, vol. 3, n° 4, p. 1870016, 2018.
- [50] J. Yan, X. Liao, D. Yan, et Y. Chen, « Review of micro thermoelectric generator », *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 27, n° 1, p. 1-18, 2018.
- [51] D. Briand, E. Yeatman, et S. Roundy, « *Micro Energy Harvesting* », Wiley-VCH, p. 245–269, 2015.
- [52] S. El Oualid, F. Kosior, A. Dauscher, C. Candolfi, G. Span, E. Mehmedovic, J. Paris, et B. Lenoir, « Innovative design of bismuth-telluride-based thermoelectric micro-generators with high output power », *Energy & Env. Sci*, vol. 13, p. 3579-3591, 2020.
- [53] J. M. Lopera, H. Del Arco Rodriguez, J. M. Perez Pereira, A. R. de Castro, et J. L. R. Vigil, « Wireless sensors supplied by energy harvesting thermoelectric generators », *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*, Portland, p. 1-8, 2016.
- [54] P. Naphon et S. Wiriyaart, « Liquid cooling in the mini-rectangular fin heat sink with and without thermoelectric for CPU », *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 36, n° 2, p. 166-171, 2009.
- [55] S. B. Riffat et X. Ma, « Thermoelectrics: a review of present and potential applications », *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, n° 8, p. 913-935, 2003.
- [56] R. E. Simons et R. C. Chu, « Application of thermoelectric cooling to electronic equipment: a review and analysis », *Sixteenth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium (Cat. No.00CH37068)*, San Jose, CA, USA, p. 1-9, 2000.
- [57] K. V. Selvan, M. N. Hasan, et M. S. Mohamed Ali, « State-of-the-art reviews and analyses of emerging research findings and achievements of thermoelectric materials over the past years », *Journal of Elec Materi*, vol. 48, n° 2, p. 745-777, 2019.
- [58] C. Godart, « Matériaux à effets thermoélectriques », *Techniques de l'ingénieur*, p. 24, 2009.
- [59] X. Chen, W. Dai, T. Wu, W. Luo, J. Yang, W. Jiang, et L. Wang, « Thin film thermoelectric materials: Classification, characterization, and potential for wearable applications », *Coatings*, vol. 8, n° 7, p. 244, 2018.
- [60] « Directive 2011/37/UE de la Commission du 30 mars 2011 modifiant l'annexe II de la directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux véhicules hors d'usage », *Journal Officiel de l'Union Européenne*, p. 5, 2011.
- [61] B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassart, Y. I. Ravich et H. Scherrer, « Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys », *J. of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 59, p. 129-134, 1998.
- [62] V. S. Zemskov, A. D. Belaya, U. S. Beluy, et G. N. Kozhemyakin, « Growth and investigation of thermoelectric properties of Bi–Sb alloy single crystals », *J. Crystal Growth*, vol. 212, n° 1-2, p. 161-166, 2000.

- [63] R. Wolfe et G. E. Smith, « Effects of a magnetic field on the thermoelectric properties of a bismuth-antimony alloy », *Applied Physics Letters*, vol. 1, n° 1, p. 5-7, 1962.
- [64] W. M. Yim et A. Amith, « BiSb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling », *Solid-State Electronics*, vol. 15, n° 10, p. 1141-1165, 1972.
- [65] S. I. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, G. J. Snyder, et S. W. Kim, « Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics », *Science*, vol. 348, p. 7, 2015.
- [66] M. Hong, T. C. Chasapis, Z-G. Chen, L. Yang, M. G. Kanatzidis, G. J. Snyder, et J. Zou, « n-type BiTeSe nanoplates with enhanced thermoelectric efficiency driven by wide-frequency phonon scatterings and synergistic carrier scatterings », *ACS Nano*, vol. 10, n° 4, p. 4719-4727, 2016.
- [67] Z. H. Dughaish, « Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 322, n° 1-2, p. 205-223, 2002.
- [68] H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde, et G. J. Snyder, « Heavily doped p-type PbSe with high thermoelectric performance: An alternative for PbTe », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 11, p. 1366-1370, 2011.
- [69] J. W. Sharp, « Some properties of GeTe-based thermoelectric alloys », *Proceedings ICT'03. 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat. No.03TH8726)*, p. 267-270, La Grande Motte, France, 2003.
- [70] H. Takizawa, P. F. Mo, T. Endo, et M. Shimada., « Preparation and thermoelectric properties of β - $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Si}_2$ », *J. Materials Science*, vol. 30, p. 4199-4203, 1995.
- [71] J. Hesse, « Leistungsthermoelemente aus Eisendisilicid für die Stromerzeugung », *Zeitschrift für Angewandte Physik*, vol. 28, p. 133, 1969.
- [72] B. Abeles, D. S. Beers, G. D. Cody, et J. P. Dismukes, « Thermal conductivity of Ge-Si alloys at high temperatures », *Phys. Rev.*, vol. 125, n° 1, p. 44-46, 1962.
- [73] O. Yamashita et N. Sadatomi, « Thermoelectric properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \leq 0.10$) with alloy and dopant segregations », *J. Applied Physics*, vol. 88, n° 1, p. 245-251, 2000.
- [74] T. C. Harman, P. J. Taylor, D. L. Spears, et M. P. Walsh, « Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT », *Journal of Elec Materi*, vol. 29, n° 1, p. L1-L2, 2000.
- [75] T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. Laforge, et G. W. Turner, « Nanostructured thermoelectric materials », *Journal of Elec Materi*, vol. 34, p. 4, 2005.
- [76] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, et B. O'Quinn, « Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit », *Nature*, vol. 413, p. 6, 2001.
- [77] M. Winkler, X. Liu, U. Schürmann, J. D. König, L. Kienle, W. Bensch, et H. Böttner, « Current status in fabrication, structural and transport property characterization, and theoretical understanding of $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ superlattice systems », *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 638, n° 15, p. 2441-2454, 2012.
- [78] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III, et J. R. Heath, « Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials », *Nature*, vol. 451, n° 7175, p. 168-171, 2008.
- [79] A. I. Hochbaum R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, et P. Yang, « Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires », *Nature*, vol. 451, n° 7175, p. 163-167, 2008.
- [80] D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges, M. G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin- Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Döring, M. Campoy-Quiles, M. Caironi, « Thermoelectrics: From history, a window to the future », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 138, p. 100501, 2019.
- [81] C. Uher, « *Materials aspect of thermoelectricity* », Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis, USA, 2017.
- [82] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, et J. Zou, « Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge », *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, n° 6, p. 535-549, 2012.

- [83] G. A. Slack, « Design concepts for improved thermoelectric materials », *MRS Proc.*, vol. 478, p. 47, 1997.
- [84] S. Ballikaya, G. Wang, K. Sun, et C. Uher, « Thermoelectric properties of triple-filled $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$ skutterudites », *Journal of Elec Materi*, vol. 40, n° 5, p. 570-576, 2011.
- [85] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, et L. Chen, « Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 20, p. 7837-7846, 2011.
- [86] I. OFTEDAL, « the crystal structure of skutterudite and related minerals », *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 1926.
- [87] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, et S. B. Schujman, « Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 2, p. 178-180, 1998.
- [88] J. Martin, H. Wang, et G. S. Nolas, « Optimization of the thermoelectric properties of $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 22, p. 222110, 2008.
- [89] G. S. Nolas, « *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates* », Springer Series in Materials Science, vol. 199. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- [90] G. Rogl, A. Grytsiv, K. Yubuta, S. Puchegger, E. Bauer, C. Raju, R.C. Mallik, et P. Rogl, « In-doped multifilled n-type skutterudites with $ZT = 1.8$ », *Acta Materialia*, vol. 95, p. 201-211, 2015.
- [91] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Heinrich, E. Bauer, P. Kumar, N. Peranio, O. Eibl, J. Horky, M. Zehetbauer, et P. Rogl, « New bulk p-type skutterudites $DD_{0.7}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12-x}X_x$ (X=Ge, Sn) reaching $ZT > 1.3$ », *Acta Materialia*, vol. 91, p. 227-238, 2015.
- [92] S. H. Park, Y. Jin, J. Cha, K. Hong, Y. Kim, H. Yoon, C-Y. Yoo et I. Chung, « High-power-density skutterudite-based thermoelectric modules with ultralow contact resistivity using Fe–Ni metallization layers », *ACS Appl. Energy Mater*, vol. 1, n° 4, p. 1603-1611, 2018.
- [93] J. Prado-Gonjal, M. Phillips, P. Vaqueiro, G. Min, et A. V. Powell, « Skutterudite thermoelectric modules with high volume-power-density: Scalability and reproducibility », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, n° 11, p. 6609-6618, 2018.
- [94] A. Saramat, G. Svensson, et A. E. C. Palmqvist, « Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ », *J. Applied Physics*, vol. 99, n° 2, p. 023708, 2006.
- [95] D.-Y. Chung T. P. Hogan, M. Rocci-Lane, P. Brazis, J. R. Ireland, C. R. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, et M. G. Kanatzidis, « A new thermoelectric material: $CsBi_4Te_6$ », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 20, p. 6414-6428, 2004.
- [96] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, et K. P. Pipe, « Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency », *Nature Mater*, vol. 12, n° 8, p. 719-723, 2013.
- [97] B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang, et R. L. Opila, « Promising thermoelectric properties of commercial PEDOT:PSS materials and their Bi_2Te_3 powder composites », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, n° 11, p. 3170-3178, 2010.
- [98] B. Hinterleitner, P. Fuchs, J. Rehak, F. Garmroudi, M. Parzer, M. Waas, R. Svagera, S. Steiner, M. Kishimoto, R. Moser, R. Podloucky, et E. Bauer, « Stoichiometric and off-stoichiometric full Heusler $Fe_2V_{1-x}W_xAl$ thermoelectric systems », *Phys. Rev. B*, vol. 102, n° 7, p. 075117, 2020.
- [99] T. Zou, W. Xie, J. Feng, X. Qin, et A. Weidenkaff, « Recent developments in β - Zn_4Sb_3 based thermoelectric compounds », *J. Nanomaterials*, vol. 2015, p. 1-15, 2015.
- [100] T. Caillat, J.-P. Fleurial, et A. Borshchevsky, « Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3 », *J. Physic and Chemistry of Solids*, vol. 58, p. 1119-1125, 1997.
- [101] K. Mastronardi, D. Young, C.-C. Wang, P. Khalifah, R. J. Cava, et A. P. Ramirez, « Antimonides with the half-Heusler structure: New thermoelectric materials », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 10, p. 1415-1417, 1999.

- [102] J. Oestreich, U. Probst, F. Richardt, et E. Bucher, « Thermoelectrical properties of the compounds $\text{ScM}^{\text{VIII}}\text{Sb}$ and $\text{YM}^{\text{VIII}}\text{Sb}$ (M^{VIII} Ni, Pd, Pt) », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 15, n° 4, p. 635-640, 2003.
- [103] S. J. Poon, « Recent advances in thermoelectric performance of Half-Heusler compounds », *Metals*, vol. 8, n° 12, p. 989, 2018.
- [104] J. Sui, J. Li, J. He, Y-L. Pei, D. Berardan, H. Wu, N. Dragoe, W. Cai et Li-D Zhao, « Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 10, p. 2916-2920, 2013.
- [105] K. Suekuni, K. Tsuruta, M. Kunii, H. Nishiate, E. Nishibori, S. Maki, M. Ohta, A. Yamamoto, et M. Koyano, « High-performance thermoelectric mineral $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite », *J. Applied Physics*, vol. 113, n° 4, p. 043712, 2013.
- [106] C. Bourgès, Y. Bouyrie, A. R. Supka, R. A. R. Al Orabi, P. Lemoine, O. I. Lebedev, M. Ohta, K. Suekuni, V. Nassif, V. Hardy, R. Daou, Y. Miyazaki, M. Fornari, et E. Guilmeau, « High-performance thermoelectric bulk colusite by process controlled structural disordering », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 6, p. 2186-2195, 2018.
- [107] L.-D. Zhao, C. Chang, G. Tan, et M. G. Kanatzidis, « SnSe: a remarkable new thermoelectric material », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 10, p. 3044-3060, 2016.
- [108] D. Ibrahim, J.-B. Vaney, S. Sassi, C. Candolfi, V. Ohorodniichuk, P. Levinsky, C. Semprimoschnig, A. Dauscher, et B. Lenoir, « Reinvestigation of the thermal properties of single-crystalline SnSe », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 3, p. 032103, 2017.
- [109] S. LeBlanc, S. K. Yee, M. L. Scullin, C. Dames, et K. E. Goodson, « Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, p. 313-327, 2014.
- [110] T. J. Hendricks, S. Yee, et S. LeBlanc, « Cost scaling of a real-world exhaust waste heat recovery thermoelectric generator: A deeper dive », *Journal of Elec Materi*, vol. 45, n° 3, p. 1751-1761, 2016.
- [111] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, et G. J. Snyder, « $\text{Yb}_1\text{MnSb}_{11}$: New high efficiency thermoelectric material for power generation », *Chem. Mater.*, vol. 18, n° 7, p. 1873-1877, 2006.
- [112] J.-A. Paik, E. Brandon, T. Caillat, et R. Ewell, « Life testing of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ for high performance thermoelectric couples », *Nuclear and Emerging Technologies for Space (NETS)*, p. 10, Ed. Pasadena, CA, 2011.
- [113] M. Ohtaki et E. Maeda, « Microstructures and thermoelectric properties of NaCo_2O_4 prepared by double-step sintering », *J. Jap. Soc. Powder and Powder Met.*, vol. 47, n° 11, p. 1159-1164, 2000.
- [114] N. V. Nong, C.-J. Liu, et M. Ohtaki, « High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 3, p. 977-981, 2011.
- [115] M. Ohtaki, K. Araki, et K. Yamamoto, « High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics », *Journal of Elec Materi*, vol. 38, n° 7, p. 1234-1238, 2009.
- [116] D. Bérardan, E. Guilmeau, A. Maignan, et B. Raveau, « Ge, a promising n-type thermoelectric oxide composite », *Solid State Communications*, vol. 146, n° 1-2, p. 97-101, 2008.
- [117] S. EL Oualid, « Contribution à la modélisation et à la caractérisation de générateurs thermoélectriques », Thèse de l'Université de Lorraine, 2019.
- [118] « Abondance des éléments dans la croûte terrestre », *Wikipédia*, Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Abondance des %C3%A9l%C3%A9ments dans la cro%C3%BAtre terrestre&oldid=174867262](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Abondance_des_%C3%A9l%C3%A9ments_dans_la_cro%C3%BAtre_terrestre&oldid=174867262).
- [119] S. LeBlanc, « Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications », *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 1-2, p. 26-35, 2014.
- [120] THERMOMAG, « Nanostructured energy-harvesting thermoelectrics based on Mg_2Si », n° project : NMP4-SL-2011-263207, 2011-2014.

- [121] G. Skomedal, L. Holmgren, H. Middleton, I.S.Eremin, G.N.Isachenko, M. Jaegle, K. Tarantik, N. Vlachos, M. Manoli, T. Kyratsi, D. Berthebaud, N. Y.D. Truong, et F. Gascoin, « Design, assembly and characterization of silicide-based thermoelectric modules », *Energy Conversion and Management*, vol. 110, p. 13-21, 2016.
- [122] E.N. Nikitin, « Study of temperature dependence of electrical conductivity and thermal EMF of silicides », *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 3, n° 20, 1958.
- [123] A. Nozariasbmarz, A. Agarwal, Z. A. Coutant, M. J. Hall, J. Liu, R. Liu, A. Malhotra, P. Norouzzadeh, M. C. Öztürk, V. P. Ramesh, Y. Sargolzaeiaval, F. Suarez, et D. Vashaee, « Thermoelectric silicides: A review », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, n° 5S1, p. 05DA04, 2017.
- [124] W. Liu, K. Yin, Q. Zhang, C. Uher, et X. Tang, « Eco-friendly high-performance silicide thermoelectric materials », *National Science Review*, vol. 4, n° 4, p. 611-626, 2017.
- [125] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, et E. A. Gurieva, « *Thermoelectrics on the base of solid solutions of Mg₂BIV compounds (BIV = Si, Ge, Sn)* », dans *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano*, Éd. D.M. Rowe., CRC Press, p. 1008 / 954, Boca Raton, FL, 2005.
- [126] M. I. Fedorov and V. K. Zaitsev, « *Thermoelectrics of transition metal silicides* », dans *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano*, Ed. D. M. Rowe., CRC Press, 1008 / 954, Boca Raton, FL, 2005.
- [127] J. de Boor, T. Dasgupta, U. Saparamadu, E. Müller, et Z. F. Ren, « Recent progress in p-type thermoelectric magnesium silicide based solid solutions », *Materials Today Energy*, vol. 4, p. 105-121, 2017.
- [128] G. Kim, H. Shin, J. Lee, et W. Lee, « A review on silicide-based materials: thermoelectric and mechanical properties », *Met. Mater. Int.*, p. 1598-9623 2020.
- [129] J. de Boor, T. Dasgupta, et and E. Müller, « *Thermoelectric properties of magnesium silicide-based solid solutions and higher manganese silicides* », dans *Materials Aspect of Thermoelectricity*, Ed. C. Uher., CRC Press, pps. 159-218, 2016.
- [130] Y. Miyazaki, « Higher Manganese Silicides » dans *Materials Aspects of Thermoelectricity* », Ed. C. Uher., CRC Press, p. 610, 2016.
- [131] H. Udono, H. Tajima, M. Uchikoshi, et M. Itakura, « Crystal growth and characterization of Mg₂Si for IR-detectors and thermoelectric applications », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, n° 7S2, p. 07JB06, 2015.
- [132] N. Satyala, J. S. Krasinski, et D. Vashaee, « Simultaneous enhancement of mechanical and thermoelectric properties of polycrystalline magnesium silicide with conductive glass inclusion », *Acta Materialia*, vol. 74, p. 141-150, 2014.
- [133] H. Ihou-Mouko, C. Mercier, J. Tobola, G. Pont, et H. Scherrer, « Thermoelectric properties and electronic structure of p-type Mg₂Si and Mg₂Si_{0.6}Ge_{0.4} compounds doped with Ga », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 23, p. 6503-6508, 2011.
- [134] Ye, H. Q.; S. Amelinckx, « High-resolution electron microscopic study of manganese silicides MnSi_{2-x} », *J. Solid State Chem.*, vol. 61, p. 8-39, 1986.
- [135] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, et C. Uher, « Convergence of conduction bands as a means of enhancing thermoelectric performance of n -type Mg₂Si_{1-x}Sn_x solid solutions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 16, p. 166601, 2012.
- [136] Q. Zhang, L. Cheng, W. Liu, Y. Zheng, X. Su, H. Chi, H. Liu, Y. Yan, X. Tang, et C. Uher, « Low effective mass and carrier concentration optimization for high performance p-type Mg_{2(1-x)}Li_{2x}Si_{0.3}Sn_{0.7} solid solutions », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 43, p. 23576-23583, 2014.
- [137] Z. Zamanipour, X. Shi, M. Mozafari, J. S. Krasinski, L. Tayebi, et D. Vashaee, « Synthesis, characterization, and thermoelectric properties of nanostructured bulk p-type MnSi_{1.73}, MnSi_{1.75}, and MnSi_{1.77} », *Ceramics International*, vol. 39, n° 3, p. 2353-2358, 2013.

- [138] P. Norouzzadeh, Z. Zamanipour, J. S. Krasinski, et D. Vashaee, « The effect of nanostructuring on thermoelectric transport properties of p-type higher manganese silicide $\text{MnSi}_{1.73}$ », *Journal of Applied Physics*, vol. 112, n° 12, p. 124308, 2012.
- [139] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M.S. Dresselhaus, G. Chen, et Z. Ren, « Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 12, p. 4670-4674, 2008.
- [140] Z. Zamanipour, X. Shi, A. M. Dehkordi, J. S. Krasinski, et D. Vashaee, « The effect of synthesis parameters on transport properties of nanostructured bulk thermoelectric p-type silicon germanium alloy », *Phys. Status Solidi A*, vol. 209, n° 10, p. 2049-2058, 2012.
- [141] Z. Zamanipour, E. Salahinejad, P. Norouzzadeh, J. S. Krasinski, L. Tayebi, et D. Vashaee, « The effect of phase heterogeneity on thermoelectric properties of nanostructured silicon germanium alloy », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 2, p. 023705, 2013.
- [142] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, et Z. F. Ren, « Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 19, p. 193121, 2008.
- [143] A. Nozariasbmarz, Z. Zamanipour, P. Norouzzadeh, J. S. Krasinski, et D. Vashaee, « Enhanced thermoelectric performance in a metal/semiconductor nanocomposite of iron silicide/silicon germanium », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 55, p. 49643-49650, 2016.
- [144] A. Nozariasbmarz, P. Roy, Z. Zamanipour, J. H. Dycus, M. J. Cabral, J. M. LeBeau, J. S. Krasinski, et D. Vashaee, « Comparison of thermoelectric properties of nanostructured Mg_2Si , FeSi_2 , SiGe , and nanocomposites of $\text{SiGe-Mg}_2\text{Si}$, SiGe-FeSi_2 », *APL Materials*, vol. 4, n° 10, p. 104814, 2016.
- [145] H. Inui, « Rhenium silicide as a new class of thermoelectric material », *MRS Proc.*, vol. 886, p. 0886-F06-08, 2005.
- [146] B. A. Simkin, Y. Hayashi, et H. Inui, « Directional thermoelectric properties of Ru_2Si_3 », *Intermetallics*, vol. 13, n° 11, p. 1225-1232, 2005.
- [147] Y. Arita, K. Terao, S. Mitsuda, Y. Nishi, T. Matsui, et T. Nagasaki, « Thermoelectric properties of URu_2Si_2 and $\text{U}_2\text{Ru}_3\text{Si}_5$ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 294, n° 1-2, p. 206-208, 2001.
- [148] L. H. Brixner, « X-ray study and thermoelectric properties of the $\text{USi}_x\text{Ge}_{3-x}$ system », *J. Inorg. Nucl. Chem*, vol. 25, p. 783, 1963.
- [149] W. Pitschke, R. Kurt, A. Heinrich, J. Schumann, H. Griebmann, H. Vinzelberg, et A. T. Burkov, « Structure and thermoelectric properties of binary and Fe-doped iridium silicide thin films », *J. Mater. Res.*, vol. 15, n° 3, p. 772-782, 2000.
- [150] I. Nishida, « The crystal growth and thermoelectric properties of chromium disilicide », *J Mater Sci*, vol. 7, n° 10, p. 1119-1124, 1972.
- [151] M. Mohebbali, Y. Liu, L. Tayebi, J. S. Krasinski, et D. Vashaee, « Thermoelectric figure of merit of bulk $\text{FeSi}_2\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ nanocomposite and a comparison with $\beta\text{-FeSi}_2$ », *Renewable Energy*, vol. 74, p. 940-947, 2015.
- [152] C. S. Lue, Y.-K. Kuo, C. L. Huang, et W. J. Lai, « Hole-doping effect on the thermoelectric properties and electronic structure of CoSi », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 12, p. 125111, 2004.
- [153] M. I. Fedorov and V. K. Zaitsev, « Semimetals as Materials for Thermoelectric Generator », dans *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 701, 1995.
- [154] Y. K. Kuo, K. M. Sivakumar, S. J. Huang, et C. S. Lue, « Thermoelectric properties of the $\text{CoSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, n° 12, p. 123510, 2005.
- [155] S. M. Kauzlarich, C. L. Condrón, J. K. Wassei, T. Ikeda, et G. J. Snyder, « Structure and high-temperature thermoelectric properties of SrAl_2Si_2 », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, n° 2, p. 240-245, 2009.
- [156] K. Hashimoto, K. Kurosaki, H. Muta, et S. Yamanaka, « Thermoelectric Properties of La-Doped BaSi_2 », *Mater. Trans.*, vol. 49, n° 8, p. 1737-1740, 2008.

- [157] D. M. Rowe, Éd., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton, FL: CRC Press, 1995.
- [158] Y.-K. Kuo, B. Ramachandran, et C.-S. Lue, « Optimization of thermoelectric performance of SrSi₂-based alloys via the modification in band structure and phonon-point-defect scattering », *Front. Chem.*, vol. 2, 2014.
- [159] Y. Imamura, H. Muta, K. Kurosaki, et S. Yamanaka, « Thermoelectric properties of calcium silicides », *25th International Conference on Thermoelectrics*, Vienna, p. 535-538, 2006.
- [160] A. V. Morozkin, V. A. Stupnikov, V. N. Nikiforov, N. Imaoka, et I. Morimoto, « Thermoelectric properties of the solid solutions based on ThSi₂-type CeSi₂ compound », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 415, n° 1-2, p. 12-15, 2006.
- [161] K. Hashimoto, K. Kurosaki, Y. Imamura, H. Muta, et S. Yamanaka, « Thermoelectric properties of BaSi₂, SrSi₂, and LaSi », *Journal of Applied Physics*, vol. 102, n° 6, p. 063703, 2007.
- [162] A. B. Gokhale et R. Abbaschian, « The Mn-Si (Manganese-Silicon) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 11, n° 5, p. 468-480, 1990.
- [163] E. P.-Y. Chevalier, E. Fischer, A. Rivet, « A thermodynamic evaluation of the Mn-Si system », *CALPHAD 19*, vol. 57, p. 12, 1995.
- [164] A. Shukla, Y.-B. Kang, et A. D. Pelton, « Thermodynamic assessment of the Si-Zn, Mn-Si, Mg-Si-Zn and Mg-Mn-Si systems », *Calphad*, vol. 32, n° 3, p. 470-477, 2008.
- [165] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, 2012.
- [166] Z. Li, J.-F. Dong, F.-H. Sun, S. Hirono, et J.-F. Li, « Significant enhancement of the thermoelectric performance of higher manganese silicide by incorporating MnTe nanophase derived from Te nanowire », *Chem. Mater.*, vol. 29, n° 17, p. 7378-7389, 2017.
- [167] J. M. Higgins, A. L. Schmitt, I. A. Guzei, et S. Jin, « Higher manganese silicide nanowires of Nowotny Chimney ladder phase », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 47, p. 16086-16094, 2008.
- [168] A. Pokhrel, Z. P. Degregorio, J. M. Higgins, S. N. Girard, et S. Jin, « Vapor phase conversion synthesis of higher manganese silicide (MnSi_{1.75}) nanowire arrays for thermoelectric applications », *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 4, p. 632-638, 2013.
- [169] R. De Ridder et S. Amelinckx, « The structure of defect manganese silicides », *Materials Research Bulletin*, vol. 6, n° 11, p. 1223-1234, 1971.
- [170] T. Kajitani, K. Yubuta, T. Shishido, et S. Okada, « Electron density distribution in Mn₄Si₇ », *Journal of Elec Materi*, vol. 39, n° 9, p. 1482-1487, 2010.
- [171] Y. Miyazaki et Y. Kikuchi, « Higher manganese silicide, MnSi_y », dans *Thermoelectric Nanomaterials*, K. Koumoto et T. Mori, Eds, Springer Berlin Heidelberg, vol. 182, p. 141-156, 2013
- [172] D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, A. B. Filonov, V. E. Borisenko, et N. N. Dorozhkin, « *Ab initio* study of the band structures of different phases of higher manganese silicides », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 7, p. 075205, 2008.
- [173] A. Allam, P. Boulet, et M.-C. Record, « Substitutional atom influence on the electronic and transport properties of Mn₄Si₇ », *Journal of Elec Materi*, vol. 43, n° 3, p. 761-773, 2014.
- [174] Y. Imai et A. Watanabe, « Consideration of the validity of the 14 valence electron rule for semiconducting chimney-ladder phase compounds », *Intermetallics*, vol. 13, n° 2, p. 233-241, 2005.
- [175] V.K. Zaitsev, S.V. Ordin, V.I. Tarasov, M.I. Fedorov, *Sov. Phys. Solid State*, vol. 21, p. 1454, 1979.
- [176] A. J. Zhou, X. B. Zhao, T. J. Zhu, E. Mueller, C. Stiewe, et R. Hassdorf, « Effect of ball milling on the phase constitution and microstructure of induction melted Higher Manganese Silicides and their thermoelectric properties », *Proc 6th European Conference on Thermoelectrics*, 2008.
- [177] He, Y. J.; Hou, Q. R.; Wang, Z. M.; Chen, Y. B, « Thermoelectric properties of MnSi_{1.7} », *Materials for Renewable Energy & Environment (ICMREE)*, vol. 2, p. 1343-1345, 2011.

- [178] Z. Zamanipour, X. Shi, M. Mozafari, J. S. Krasinski, L. Tayebi, et D. Vashaee, « Synthesis, characterization, and thermoelectric properties of nanostructured bulk p-type $\text{MnSi}_{1.73}$, $\text{MnSi}_{1.75}$, and $\text{MnSi}_{1.77}$ », *Ceramics International*, vol. 39, n° 3, p. 2353-2358, 2013.
- [179] W. B. Bienert, F. M. Gillen, « Process of making MnSi thermoelectric element and product of said proces », *U. S. Patent No. 3407037*, 1968.
- [180] A. J. Zhou, X. B. Zhao, T. J. Zhu, Y. Q. Cao, C. Stiewe, R. Hassdorf et E. Mueller, « Composites of Higher Manganese Silicides and nanostructured secondary phases and their thermoelectric properties », *Journal of Elec Materi*, vol. 38, n° 7, p. 1072-1077, 2009.
- [181] W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao, et X. Tang, « Improved thermoelectric properties of Al-doped Higher Manganese Silicide prepared by a rapid solidification method », *Journal of Elec Materi*, vol. 40, n° 5, p. 1233-1237, 2011.
- [182] X. Chen, S. N. Girard, F. Meng, E. Lara-Curzio, S. Jin, J. B. Goodenough, J. Zhou et L. Shi, « Approaching the minimum thermal conductivity in rhenium-substituted Higher Manganese Silicides », *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, n° 14, p. 1400452, 2014.
- [183] G. Liu, Q. Lu, X. Zhang, J. Zhang, et Y. Shi, « In situ synthesis and thermoelectric properties of Cr-doped Higher Manganese Silicides », *Journal of Elec Materi*, vol. 41, n° 6, p. 1450-1455, 2012.
- [184] X. Shi, Z. Zamanipour, A. M. Dehkordi, K. F. Ede, J. S. Krasinski, et D. Vashaee, « Cost effective synthesis of bulk thermoelectric Higher Manganese Silicide for waste heat recovery and environmental protection », *IEEE Green Technologies Conference*, Tulsa, OK, USA, p. 1-3, 2012.
- [185] X. Shi, Z. Zamanipour, K. F. Ede, J. S. Krasinski, et D. Vashaee, « Enhancement of thermoelectric efficiency of $\text{MnSi}_{1.75}$ with the addition of externally processed nanostructured MnSi », *IEEE Green Technologies Conference*, Tulsa, OK, USA, p. 1-3, 2012.
- [186] W. Luo, H. Li, Y. Yan, Z. Lin, X. Tang, Q. Zhang, et C. Uher, « Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with in-situ formed nano-phase of MnSi », *Intermetallics*, vol. 19, n° 3, p. 404-408, 2011.
- [187] T. Yamada, Y. Miyazaki, et H. Yamane, « Preparation of Higher Manganese Silicide (HMS) bulk and Fe-containing HMS bulk using a Na–Si Melt and their thermoelectrical properties », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 24, p. 8524-8527, 2011.
- [188] X. Shi, X. Shi, Y. Li, Y. He, L. Chen, et Q. Li, « Enhanced power factor of higher manganese silicide via melt spin synthesis method », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 24, p. 245104, 2014.
- [189] T.-H. An, S.-M. Choi, W.-S. Seo, C. Park, I.-H. Kim, et S.-U. Kim, « Effects of spark plasma sintering temperature on thermoelectric properties of Higher Manganese Silicide », *Journal of Elec Materi*, vol. 42, n° 7, p. 2269-2273, 2013.
- [190] T.-H. An, S.-M. Choi, W.-S. Seo, C. Park, I.-H. Kim, et S.-U. Kim, « The effect of microstructure on the thermoelectric properties of polycrystalline Higher Manganese Silicides », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, n° 10S, p. 10MC11, 2013.
- [191] Y. Sadia, L. Dinnerman, et Y. Gelbstein, « Mechanical alloying and spark plasma sintering of Higher Manganese Silicides for thermoelectric applications », *Journal of Elec Materi*, vol. 42, n° 7, p. 1926-1931, 2013.
- [192] A. J. Zhou, T. J. Zhu, X. B. Zhao, S. H. Yang, T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf et E. Mueller, « Improved thermoelectric performance of Higher Manganese Silicides with Ge additions », *Journal of Elec Materi*, vol. 39, n° 9, p. 2002-2007, 2010.
- [193] A. J. Zhou, T. J. Zhu, X. B. Zhao, S. H. Yang, T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf et E. Mueller, « Microstructure and thermoelectric properties of SiGe-added Higher Manganese Silicides », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, n° 2-3, p. 1001-1005, 2010.
- [194] A. Famengo, S. Battiston, M. Saleemi, S. Boldrini, S. Fiameni, F. Agresti, M. S. Toprak, S. Barison, et M. Fabrizio, « Phase content influence on thermoelectric properties of Manganese Silicide-based materials for middle-high temperatures », *Journal of Elec Materi*, vol. 42, n° 7, p. 2020-2024, 2013.

- [195] E. Groß, M. Riffel, et U. Stöhrer, « Thermoelectric generators made of FeSi₂ and HMS: Fabrication and measurement », *J. Mater. Res.*, vol. 10, n° 1, p. 34-40, 1995.
- [196] D.-K. Shin, S.-C. Ur, K.-W. Jang, et I.-H. Kim, « Solid-state synthesis and thermoelectric properties of Cr-doped MnSi_{1.75-δ} », *Journal of Elec Materi*, vol. 43, n° 6, p. 2104-2108, 2014.
- [197] D.-K. Shin, S.-W. You, et I.-H. Kim, « Solid-state synthesis and thermoelectric properties of Cr-doped MnSi_{1.73} », *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 65, n° 10, p. 1499-1502, 2014.
- [198] T. Itoh et M. Yamada, « Synthesis of thermoelectric manganese silicide by echanical alloying and pulse discharge sintering », *Journal of Elec Materi*, vol. 38, n° 7, p. 925-929, 2009.
- [199] D.-K. Shin, K.-W. Jang, S.-C. Ur, et I.-H. Kim, « Thermoelectric properties of Higher Manganese Silicides prepared by mechanical alloying and hot pressing », *Journal of Elec Materi*, vol. 42, n° 7, p. 1756-1761, 2013.
- [200] Y. Sadia, N. Madar, I. Kaler, et Y. Gelbstein, « Thermoelectric properties of the quasi-binary MnSi_{1.73}-FeSi₂ System », *Journal of Elec Materi*, vol. 44, n° 6, p. 1637-1643, 2015.
- [201] Y.-G. Lee, M.-K. Choi, I.-H. Kim, et S.-C. Ur, « Thermoelectric properties of Nowotny phase, higher manganese silicides synthesized by mechanical alloying process », *Journal of Ceramic Processing Researc*, vol. 13, n° 6, p. 816-819, 2012.
- [202] S. N. Girard, X. Chen, F. Meng, A. Pokhrel, J. Zhou, L. Shi, et S. Jin, « Thermoelectric properties of undoped high purity Higher Manganese Silicides grown by chemical vapor transport », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 17, p. 5097-5104, 2014.
- [203] Y. Sadia et Y. Gelbstein, « Silicon-rich Higher Manganese Silicides for thermoelectric applications », *Journal of Elec Materi*, vol. 41, n° 6, p. 1504-1508, 2012.
- [204] Q. Zhang, J. He, T. J. Zhu, S. N. Zhang, X. B. Zhao, et T. M. Tritt, « High figures of merit and natural nanostructures in Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} based thermoelectric materials », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 10, p. 102109, 2008.
- [205] V. Ponnambalam, D. T. Morelli, S. Bhattacharya, et T. M. Tritt, « The role of simultaneous substitution of Cr and Ru on the thermoelectric properties of defect manganese silicides MnSiδ (1.73<δ<1.75) », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, p. 598-603, 2013.
- [206] I. Aoyama, H. Kaibe, L. Rauscher, T. Kanda, M. Mukoujima, S. Sano, et T. Tsuji, « Doping effects on thermoelectric properties of Higher Manganese Silicides (HMSs, MnSi_{1.74}) and characterization of thermoelectric generating module using p -type (Al, Ge and Mo)-doped HMSs and n -type Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} legs », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 6A, p. 4275-4281, 2005.
- [207] N. L. Okamoto, T. Koyama, K. Kishida, K. Tanaka, et H. Inui, « Crystal structure and thermoelectric properties of chimney-ladder compounds in the Ru₂Si₃-Mn₄Si₇ pseudobinary system », *Acta Materialia*, vol. 57, n° 17, p. 5036-5045, 2009.
- [208] M. Salemi, A. Famengo, S. Fiameni, S. Boldrini, S. Battiston, M. Johnsson, M. Muhammed, et M. S. Toprak, « Thermoelectric performance of higher manganese silicide nanocomposites », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 619, p. 31-37, 2015.
- [209] Y. Gelbstein, J. Tunbridge, R. Dixon, M. J. Reece, H. Ning, R. Gilchrist, R. Summers, I. Agote, M. A. Lagos, K. Simpson, C. Rouaud, P. Feulner, S. Rivera, R. Torrecillas, M. Husband, J. Crossley, et I. Robinson, « Physical, mechanical, and structural properties of highly efficient nanostructured n- and p-silicides for practical thermoelectric applications », *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, n° 6, p. 9, 2014.
- [210] M. Mejri, Y. Thimont, B. Malard et C. Estournès « Characterization of the thermo-mechanical properties of p-type (MnSi_{1.77}) and n-type (Mg₂Si_{0.6}Sn_{0.4}) thermoelectric materials », *Scripta Materialia*, vol.172, p. 5, 2019.
- [211] A. Allam, C. A. Nunes, J. Zalesak, et M.-C. Record, « On the stability of the Higher Manganese Silicides », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 512, n° 1, p. 278-281, 2012.

- [212] A. Zhou, T. Zhu, X. Zhao, et E. Mueller, « Grain size effect on the phase transformations of Higher Manganese Silicide thermoelectric materials: An in situ energy dispersive x-ray diffraction study », *J. Mater. Res.*, vol. 26, n° 15, p. 1900-1906, 2011.
- [213] Y. Kikuchi, T. Nakajo, K. Hayashi, et Y. Miyazaki, « High temperature X-ray diffraction study on incommensurate composite crystal MnSi – (3+1)-dimensional superspace approach », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 616, p. 263-267, 2014.
- [214] S. Okada, T. Shishido, Y. Ishizawa, M. Ogawa, K. Kudou, T. Fukuda, et T. Lundström, « Crystal growth by molten metal flux method and properties of manganese silicides », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 317-318, p. 315-319, 2001.
- [215] S. Okada, T. Shishido, Y. Ishizawa, M. Ogawa, F. Matsukawa, Y. Ishizawa, K. Nakajima, T. Fukuda, et T. Lundström, « MnSi and MnSi₂A_x single crystals growth by Ga flux method and properties », *Journal of Crystal Growth*, vol. 229, p. 5, 2001.
- [216] M. Salvo, F. Smeacetto, F. D'Isanto, G. Viola, P. Demitri, F. Gucci, et M.J. Reece « Glass-ceramic oxidation protection of Higher Manganese Silicide thermoelectrics », *Journal of the European Ceramic Society*, p. 6, 2018
- [217] H. Ning, M. J. Reece, F. Smeacetto, et M. Salvo, « Oxidation protective glass–ceramic coating for Higher Manganese Silicide thermoelectrics », *J Mater Sci*, vol. 51, n° 20, p. 9484-9489, 2016.
- [218] V.K. Zaitsev, E.N. Tkalenko, et E.N. Nikitin, « Lattice thermal conductivity of Mg₂Si-Mg₂Sn, Mg₂Ge-Mg₂Sn, and Mg₂Si-Mg₂Ge solid solutions. », *Soviet Physics Solid State*, vol. 11, p. 221–4, 1969.
- [219] X. J. Tan, W. Liu, H. J. Liu, J. Shi, X. F. Tang, et C. Uher, « Multiscale calculations of thermoelectric properties of n -type Mg₂Si_{1-x}Sn_x solid solutions », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 20, p. 205212, 2012.
- [220] R. Saravanan et M. C. Robert, « Local structure of the thermoelectric material Mg₂Si using XRD », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, n° 1-2, p. 26-31, 2009.
- [221] T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf, A. J. Zhou, L. Boettcher, et E. Mueller, « Effect of vacancies on the thermoelectric properties of Mg₂Si_{1-x}Sb_x (0≤x≤0.1) », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 23, p. 235207, 2011.
- [222] W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, et L. Zhang, « Fabrication and thermoelectric properties of Mg₂Si_{1-x}Sn_x (0≤x≤1.0) solid solutions by solid state reaction and spark plasma sintering », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 157, n° 1-3, p. 96-100, 2009.
- [223] S. Duman, H. M. Tütüncü, S. Bağcı, et G. P. Srivastava, « Ab initio determination of structural and dynamical properties of Mg₂Sn », *AIP Conference Proceedings*, Istanbul (Turkey), vol. 899, p. 247-248, 2007.
- [224] J. de Boor, A. Berche, et P. Jund, « Density of states effective mass for p-type Mg₂Si–Mg₂Sn solid solutions: Comparison between experiments and first-principles calculations », *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n° 28, p. 14987-14996, 2020.
- [225] D. Kevorkov, R. Schmid-Fetzer, et F. Zhang, « Phase equilibria and thermodynamics of the Mg-Si-Li system and remodeling of the Mg-Si System », *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, vol. 25, n° 2, p. 140-151, 2004.
- [226] Y.-B. Kang et A. D. Pelton, « Modeling short-range ordering in liquids: The Mg–Al–Sn system », *Calphad*, vol. 34, n° 2, p. 180-188, 2010.
- [227] P. Ghosh, M. Mezbahul-Islam, et M. Medraj, « Critical assessment and thermodynamic modeling of Mg–Zn, Mg–Sn, Sn–Zn and Mg–Sn–Zn systems », *Calphad*, vol. 36, p. 28-43, 2012.
- [228] E.N. Nikitin, É.N. Tkalenko, V.K. Zaitsev, A.I. Zaslavskii, et A.K. Kuznetsov, « A study of the phase diagram for the Mg₂Si–Mg₂Sn system and the properties of certain of its solid solutions. », *Journal of Inorganic Materials*, vol. 4, p. 1656-9, 1968.
- [229] S. Muntyanu, E. Sokolov, et E. Makarov, « The system Mg₂Sn-Mg₂Si », *Izvestiya Akada Nauk SSSR, Neorgan Materialy*, vol. 2, p. 870-875, 1966.

- [230] I.-H. Jung, D.-H. Kang, W.-J. Park, N. J. Kim, et S. Ahn, « Thermodynamic modeling of the Mg–Si–Sn system », *Calphad*, vol. 31, n° 2, p. 192-200, 2007.
- [231] A. Kozlov, J. Gröbner, et R. Schmid-Fetzer, « Phase formation in Mg–Sn–Si and Mg–Sn–Si–Ca alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 7, p. 3326-3337, 2011.
- [232] L. Chen, G. Jiang, Y. Chen, Z. Du, X. Zhao, T. Zhu, J. He et T. M. Tritt, « Miscibility gap and thermoelectric properties of ecofriendly $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) solid solutions by flux method », *J. Mater. Res.*, vol. 26, n° 24, p. 3038-3043, 2011.
- [233] M. Riffel et J. Schilz, « Mechanically alloyed Mg,Si,Sn, solid solutions as thermoelectric materials », *Proceedings of the Fifteenth International Conference on Thermoelectricity*, p. 133, 1996.
- [234] N. Saunders, A.P. Miodownik, « CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams », *Pergamon Materials Series*, 1998.
- [235] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, « Computational thermodynamics: The Calphad method », *Cambridge University Press*, 2007.
- [236] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R.B., Mahfoud, J. Melanc'on, A.D. Pelton, S. Petersen, et C. W Bale, « Factsage thermochemical software and databases », *Calphad*, vol. 26, p. 189–228, 2002.
- [237] I.-H. Jung, D. Hoon Kang, W.-J. Park, N. J. Kim, et S. Ho Ahn, « Applications of thermodynamic calculations to Mg alloy design: Mg–Sn based alloy development », *IJMR*, vol. 98, n° 9, p. 807-815, 2007.
- [238] W. Cao, S.-L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y. A. Chang, R. Schmid-Fetzer, et W. A. Oates, « PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation », *Calphad*, vol. 33, n° 2, p. 328-342, 2009.
- [239] S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, W.-A. Oates, R. Schmid-Fetzer, « Pandat », *J. Phase Equilib. Diffusion* 22, p. 373–378, 2001.
- [240] A. Sizov, H. Reardon, B. B. Iversen, P. Erhart, et A. E. C. Palmqvist, « Influence of phase separation and spinodal decomposition on the microstructure of $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ alloys », *Crystal Growth & Design*, vol. 19, n° 9, p. 4927-4933, 2019.
- [241] R. Viennois, C. Colinet, P. Jund, et J.-C. Tédénac, « Phase stability of ternary antiferroite type compounds in the quasi-binary systems Mg_2X-Mg_2Y ($X, Y = Si, Ge, Sn$) via ab-initio calculations », *Intermetallics*, vol. 31, p. 145-151, 2012.
- [242] M. Yasserli, A. Sankhla, H. Kamila, R. Orenstein, D. Y. N. Truong, N. Farahi, J. de Boor, et E. Mueller, « Solid solution formation in $Mg_2(Si,Sn)$ and shape of the miscibility gap », *Acta Materialia*, vol. 185, p. 80-88, 2020.
- [243] S.-I. Yi, V. Attari, M. Jeong, J. Jian, S. Xue, H. Wang, R. Arroyave et C. Yu, « Strain-induced suppression of the miscibility gap in nanostructured Mg_2Si-Mg_2Sn solid solutions », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, p. 17559-17570, 2018.
- [244] S. Vivès, P. Bellanger, S. Gorsse, C. Wei, Q. Zhang, et J.-C. Zhao, « Combinatorial approach based on interdiffusion experiments for the design of thermoelectrics: Application to the $Mg_2(Si,Sn)$ alloys », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 15, p. 4334-4337, 2014.
- [245] I.-H. Jung, D.-H. Kang, W.-J. Park, N. J. Kim, et S. Ahn, « Thermodynamic modeling of the Mg–Si–Sn system », *Calphad*, vol. 31, n° 2, p. 192-200, 2007.
- [246] D. M. Rowe, Éd., « *Thermoelectrics handbook: macro to nano* », Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [247] J. Bourgeois, J. Tobola, B. Wiendlocha, L. Chaput, P. Zwolenski, D. Berthebaud, F. Gascoin, Q. Recour, et H. Scherrer, « Study of electron, phonon and crystal stability versus thermoelectric properties in Mg_2X ($X = Si, Sn$) compounds and their alloys », *Functional Materials Letters*, vol. 06, n° 5, p. 1340005, 2013.
- [248] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, et M. V. Vedernikov, « Highly effective $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ thermoelectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 4, p. 045207, 2006.

- [249] K. Kutorasiński, J. Tobola, et S. Kaprzyk, « Calculating electron transport coefficients of disordered alloys using the KKR-CPA method and Boltzmann approach: Application to $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 87, n° 19, p. 195205, 2013.
- [250] R. B. Song, T. Aizawa, et J. Q. Sun, « Synthesis of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions as thermoelectric materials by bulk mechanical alloying and hot pressing », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 136, n° 2-3, p. 111-117, 2007.
- [251] Q. Zhang, J. He, X. B. Zhao, S. N. Zhang, T. J. Zhu, H. Yin, et T. M. Tritt, « In situ synthesis and thermoelectric properties of La-doped $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ composites », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 18, p. 185103, 2008.
- [252] Q. Zhang, X. B. Zhao, H. Yin, et T. J. Zhu, « Thermoelectric performance of $\text{Mg}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Si}$ compounds », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, n° 1, p. 9-12, 2008.
- [253] J. Tani et H. Kido, « Thermoelectric properties of Al-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x \leq 0.1$) », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 466, n° 1, p. 335-340, 2008.
- [254] W. Liu, X. Tang, H. Li, J. Sharp, X. Zhou, et C. Uher, « Optimized Thermoelectric Properties of Sb-Doped $\text{Mg}_{2(1+z)}\text{Si}_{0.5-y}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_y$ through adjustment of the Mg Content », *Chem. Mater*, vol. 23, n° 23, p. 5256-5263, 2011.
- [255] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov and I.S. Eremin, « Thermoelectrics on the base of solid solutions of Mg_2BIV compounds (BIV = Si, Ge, Sn) », dans *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, D.M. Rowe (ed.), Boca Raton, CRC Press, 2006.
- [256] W. Liu, Q. Zhang, X. Tang, H. Li, et J. Sharp, « Thermoelectric properties of Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ », *Journal of Elec Materi*, vol. 40, n° 5, p. 1062-1066, 2011.
- [257] P. Gao, I. Berkun, R. D. Schmidt, M. F. Luzenski, X. Lu, P. B. Sarac, E. D. Case, et T. P. Hogan, « Transport and mechanical properties of high-ZT $\text{Mg}_{2.08}\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$ thermoelectric materials », *Journal of Elec Materi*, vol. 43, n° 6, p. 1790-1803, 2014.
- [258] Y. Isoda, T. Nagai, H. Fujii, Y. Imai, et Y. Shinohara, « Thermoelectric properties of Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ », *Proceedings of the XXV International Conference on Thermoelectrics*, p. 406, 2006.
- [259] H. Gao, T. Zhu, X. Liu, L. Chen, et X. Zhao, « Flux synthesis and thermoelectric properties of eco-friendly Sb doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ solid solutions for energy harvesting », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 16, p. 5933, 2011.
- [260] G. Bernard-Granger C. Navone, J. Leforestier, M. Boidot, K. Romanjek, J. Carrete, et J. Simon, « Microstructure investigations and thermoelectrical properties of an n-type magnesium–silicon–tin alloy sintered from a gas-phase atomized powder », *Acta Materialia*, vol. 96, p. 437-451, 2015.
- [261] W. Liu, X. Tang, et J. Sharp, « Low-temperature solid state reaction synthesis and thermoelectric properties of high-performance and low-cost Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, n° 8, p. 085406, 2010.
- [262] Z. Du, T. Zhu, et X. Zhao, « Enhanced thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.58}\text{Sn}_{0.42}$ compounds by Bi doping », *Materials Letters*, vol. 66, n° 1, p. 76-78, 2012.
- [263] Q. Zhang, J. He, X. B. Zhao, S. N. Zhang, T. J. Zhu, H. Yin, et T. M. Tritt, « In situ synthesis and thermoelectric properties of La-doped $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ composites », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 18, p. 185103, 2008.
- [264] W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, et L. Zhang, « Preparation and thermoelectric properties of Bi-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ compound », *Mater. Trans.*, vol. 51, n° 2, p. 288-291, 2010.
- [265] G. Castillo-Hernandez, M. Yasserli, B. Klobes, S. Ayachi, E. Müller, et J. de Boor, « Room and high temperature mechanical properties of Mg_2Si , Mg_2Sn and their solid solutions », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 845, p. 156205, 2020.
- [266] J. Tani, M. Takahashi, et H. Kido, « Fabrication of oxidation-resistant $\alpha\text{-FeSi}_2$ film on Mg_2Si by RF magnetron-sputtering deposition », *Journal of Alloys and Compounds*, p. 4, 2009.

- [267] J. Tani, M. Takahashi, et H. Kido, « Thermoelectric properties and oxidation behaviour of magnesium silicide », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, n° 14, p. 142013, 2011.
- [268] V. M. Borshchev, A. N. D'yachenko, A. D. Kiselev, et R. I. Kraidenko, « Production of silicon from magnesium silicide », *Russ J Appl Chem*, vol. 86, n° 4, p. 493-497, 2013.
- [269] D. Stathokostopoulos, D. Chaliampalias, E. Pavlidou, K. M. Paraskevopoulos, K. Chrissafis, et G. Vourlias, « Oxidation resistance of magnesium silicide under high-temperature air exposure », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 121, p. 169–175, 2015.
- [270] H. Inoue, S. Yoneda, M. Kato, I. J. Ohsugi, et T. K. Obayashi, « Examination of oxidation resistance of Mg₂Si thermoelectric modules at practical operating temperature », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 735, p. 828-832, 2018
- [271] E.-C. Stefanaki, E. Hatzikraniotis, G. Vourlias, K. Chrissafis, G. Kitis, K. M. Paraskevopoulos, et G. S. Polymeris, « Thermal stability study from room temperature to 1273 K (1000 °C) in magnesium silicide », *Metall Mater Trans A*, vol. 47, p. 5146–5158, 2016.
- [272] P. Nieroda, K. Mars, J. Nieroda, J. Leszczyński, M. Król, E. Drożdż, P. Jeleń, M. Sitarz, et A. Koleżyński, « New high temperature amorphous protective coatings for Mg₂Si thermoelectric material », *Ceramics International*, vol. 45, n° 8, p. 10230-10235, 2019.
- [273] Y. Mito, A. Ogino, S. Konno, et H. Udono, « Influence of humidity, volume density, and MgO impurity on Mg₂Si thermoelectric-leg », *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, p. 3103–3108, 2017.
- [274] L. H. Rovner, « Diffusion of Oxygen in Magnesium Oxide », *Thesis, Department of Physics, Cornell University, 1966*.
- [275] H.-I. Yoo, B. J. Wuensch, et W. T. Petuskey, « Oxygen self-diffusion in single-crystal MgO: secondary-ion mass spectrometric analysis with comparison of results from gas–solid and solid–solid exchange », *Solid State Ionics*, vol. 150, n° 3, p. 207-221, 2002,
- [276] M. Søndergaard, M. Christensen, K. A. Borup, H. Yin, et B. B. Iversen, « Thermal stability and thermoelectric properties of Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} and Mg₂Si_{0.6}Sn_{0.4} », *J Mater Sci*, vol. 48, n° 5, p. 2002-2008, 2013.
- [277] K. Yin, Q. Zhang, Y. Zheng, X. Su, X. Tang, et C. Uher, « Thermal stability of Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7} under different heat treatment conditions », *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n° 40, p. 10381-10387, 2015.
- [278] L. Zhang, X. Chen, Y. Tang, L. Shi, G. J. Snyder, J. B. Goodenough, et J. Zhou, « Thermal stability of Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} in inert gases and atomic-layer-deposited Al₂O₃ thin film as a protective coating », *Journal of Materials Chemistry A*, p. 6, 2016.
- [279] G. Skomedal, A. Burkov, A. Samunin, R. Haugsrud, et H. Middleton, « High temperature oxidation of Mg₂(Si-Sn) », *Corrosion Science*, vol. 111, p. 9, 2016.
- [280] G. Skomedal, N. R. Kristiansen, M. Engvoll, et H. Middleton, « Methods for enhancing the thermal durability of high-temperature thermoelectric materials », *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, p. 1946–1951, 2014.
- [281] « Mg₂(Si-Sn) oxidation ». <https://www.youtube.com/watch?v=AiPikp-3tgw>.
- [282] S. Battiston, S. Boldrini, S. Fiameni, A. Famengo, M. Fabrizio, et S. Barison, « Multilayered thin films for oxidation protection of Mg₂Si thermoelectric material at middle–high temperatures », *Thin Solid Films*, vol.30, p. 5, 2012.
- [283] F. Gucci, F. D'Isanto, R. Zhang, M. Reece, F. Smeacetto, et M. Salvo, « Oxidation protective hybrid coating for thermoelectric materials », *Materials*, vol. 12, n° 4, p. 573, 2019.

Chapitre II :
Assemblage des modules thermoélectriques et
méthodes de caractérisation

Chapitre II : Assemblage des modules thermoélectriques et méthodes de caractérisation

Dans une première partie, le chapitre II présente les diverses étapes qui ont conduit à la validation des jambes thermoélectriques à base de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $MnSi_{1,77}$ et à la fabrication des générateurs thermoélectriques (GTEs) à partir de celles-ci. La fabrication des modules a été réalisée au CEA-LITEN par Madame Pauline Malincoli et le Dr Hilaire Ihou-Mouko, tous deux de la société HBOB, selon le procédé développé au préalable par la société pour la fabrication de leurs modules. La validation des jambes a aussi été effectuée au CEA-LITEN par le Dr Kruno Romanjek du CEA.

Monsieur M. Mejri effectue une thèse au CIRIMAT à Toulouse sous la direction du M. Claude Estournès et la co-direction du M. Benoit Mallard, qui est aussi réalisée dans le cadre du projet *RELIALEG*. Son contenu est plus orienté sur les propriétés mécaniques et les problèmes de défaillance d'origine mécanique des mêmes matériaux et générateurs développés par HBOB. C'est pourquoi la description de leur fabrication est également décrite dans la thèse de M. Mejri.

La seconde partie rassemble une description succincte de chacune des techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail pour caractériser la microstructure des matériaux et leur comportement en oxydation.

II.1 Fabrication des GTEs (CEA, HBOB)

La fabrication des GTEs est une entreprise complexe qui nécessite plusieurs étapes de fabrication qui seront décrites par la suite. Dans un premier temps, il s'agit de fabriquer les jambes thermoélectriques et de les couper à la taille souhaitée. La qualité des jambes est ensuite vérifiée par une mesure de leur résistance électrique. Les jambes qualifiées sont ensuite insérées dans un module (à quatre jambes dans le cadre du projet) par des techniques de brasage. La qualification des GTEs en elle-même sera traitée dans le chapitre III.

II.1.1 Fabrication des jambes thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sélectionnés par HBOB pour leurs bonnes performances et donc pour la fabrication des modules sont les matériaux de composition $MnSi_{1,77}$ et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (dopé au Sb) pour les jambes de type p et n , respectivement.

II.1.1.1 Obtention des matériaux thermoélectriques

Les matériaux sous forme de poudre sont directement achetés par HBOB. Ils ont été fabriqués en grandes quantités (de l'ordre de 10 kg par process) par fusion des éléments puis

broyage mécanique. Dès réception, les poudres obtenues sont stockées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon de manière à éviter tout contact avec l'air ambiant et donc leur oxydation avant l'étape de mise en forme.

II.1.1.2 Densification des matériaux thermoélectriques

La première étape consiste à densifier les poudres. La densification a été réalisée par spark plasma sintering (SPS), concept initié vers les années 1930 [3], procédé développé dans les années 1960 [4] et commercialisé à partir des années 1990. La technique SPS permet une densification rapide de poudres placées dans une matrice grâce à l'application simultanée d'une pression uniaxiale et d'un courant électrique intense pulsé. Le chauffage direct de la matrice par effet Joule permet ainsi de densifier une poudre en quelques minutes, alors qu'un frittage classique par pressage à chaud utilisant un chauffage par convection ou rayonnement nécessite une durée de quelques heures, pour des taux de densification identiques. Les mécanismes mis en jeu pour fritter les poudres par SPS sont complexes et restent encore controversés. L'hypothèse la plus souvent émise serait la création de micro-plasmas autour des particules favorisant ainsi la diffusion de matière autour de ces particules et permettant leur grossissement et la densification du matériau [5].

La densification des poudres a été réalisée par HBOB sur la plateforme PAMIRE du CEA-Grenoble dans un SPS HP D25 de la société FCT Systeme GmbH (Figure II- 1). Cette machine délivre un courant maximum de 10 kA, permet d'appliquer des forces 5 à 250 kN et de monter en température jusqu'à 2400°C, selon la taille des matrices qui peut aller jusqu'à 80 mm de diamètre. Les conditions expérimentales appliquées avaient été optimisées au préalable de manière à obtenir des galettes de matériaux denses de 5 mm d'épaisseur et de 60 mm de diamètre. Ces galettes correspondent à une masse d'environ 75 g pour $\text{MnSi}_{1,77}$ et 40 g pour $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$.

Les poudres sont chargées en boîte à gants dans des matrices en graphite dont l'orifice, de 60,4 mm de diamètre, est chemisée de Papyex afin de permettre un démoulage plus facile. Elles sont prises en sandwich entre deux pistons en graphite, également recouverts de Papyex. L'ensemble est d'abord placé dans une presse hydraulique d'établi pour un premier pressage à froid sous environ 1-2 tonnes. Il est ensuite disposé à l'intérieur de la chambre SPS (Figure II- 1) qui est mise sous atmosphère d'argon. La température est régulée à l'aide d'un pyromètre, dont le faisceau infra-rouge arrive par le haut de la machine et est stoppé à 4 mm de l'échantillon dans le moule de pressage.

Les cycles de densification sont effectués selon les profils de température et de pression présentés sur les Figure II- 2 et Figure II- 3. Dans le cas des galettes de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$, une

force de 150 kN (53 MPa) est appliquée dès la montée en température et est maintenue pendant tout le chauffage et le palier. On note que la montée en température jusqu'à 750°C a été réalisée avec une vitesse de 50°C/min de l'ambiante jusqu'à 450°C puis avec une vitesse de 10°C/min jusqu'à 750°C. Un palier de 5 min est effectué à 750°C avant le relâchement de la pression et le refroidissement à la température ambiante d'une manière naturelle.

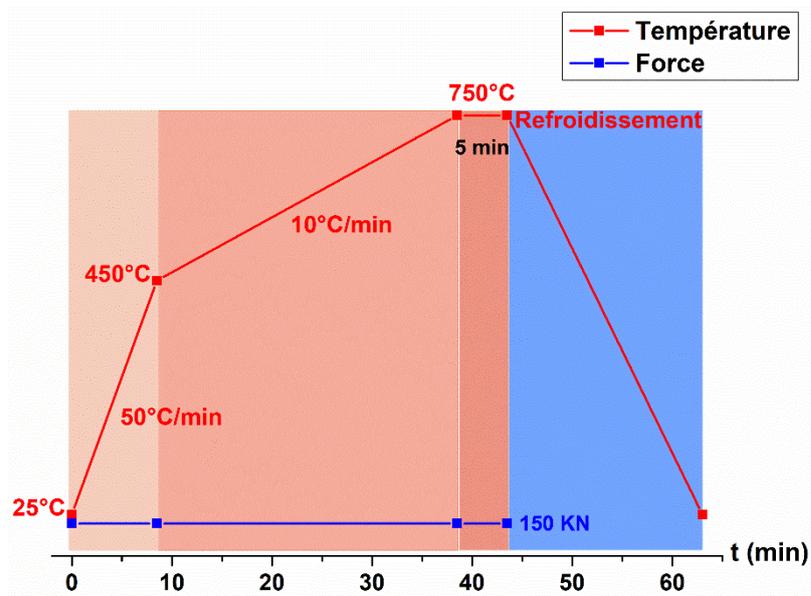
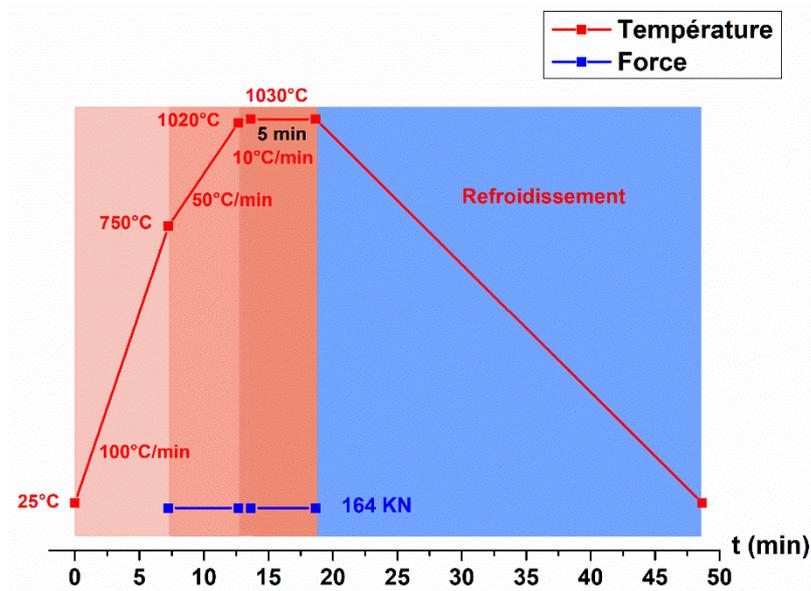


Figure II- 1: Machine de frittage SPS FCT HP D25

Les cycles de densification sont effectués selon les profils de température et de pression présentés sur les Figure II- 2 et Figure II- 3. Dans le cas des galettes de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$, une force de 150 kN (53 MPa) est appliquée dès la montée en température et est maintenue pendant tout le chauffage et le palier. On note que la montée en température jusqu'à 750°C a été réalisée avec une vitesse de 50°C/min de l'ambiante jusqu'à 450°C puis avec une vitesse de 10°C/min jusqu'à 750°C. Un palier de 5 min est effectué à 750°C avant le relâchement de la pression et le refroidissement à la température ambiante d'une manière naturelle.

Le cycle de frittage de $\text{MnSi}_{1,77}$ (type p) est plus complexe, avec une montée en température en trois étapes. La première étape de chauffage consiste à monter de la température ambiante à 750°C avec une vitesse de chauffage de 100°C/min. Une force de 164 kN est ensuite appliquée (maintenue jusqu'à la fin du cycle de chauffe), ainsi qu'une montée en température de 750°C à 1020°C à 50°C/min. Le chauffage se poursuit avec une dernière montée en température de 1020°C à 1030°C à une vitesse de 10°C/min suivi d'un palier isotherme de 5 min à 1030°C. Enfin, la pression est relâchée lors du refroidissement naturel.

Le processus de frittage par SPS a permis d'obtenir des galettes n et p ayant des densités (mesurées par la méthode d'Archimède) de 2,76 et 4,98 g/cm³, respectivement, soit des densités relatives par rapport à la valeur théorique de 99 et 96 %.

Figure II- 2: Cycle de frittage utilisé pour la densification des poudres de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)$ par SPSFigure II- 3: Cycle de frittage utilisé pour la densification des poudres $MnSi_{1,77}$ par SPS

Après le frittage, les galettes obtenues sont recuites en dynamique sous une pression partielle d'argon dans un four Nabertherm (model RHTC 80-710/15). Les recuits des galettes de type n ont été effectués à $450^{\circ}C$ pendant 2 h pour $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)$ avec des rampes de montée et descente en température de $7^{\circ}C/min$ dans les deux cas. Dans le cas des galettes de type p , les recuits ont été réalisés à $900^{\circ}C$ avec des rampes de montée et descente en température de $5^{\circ}C/min$.

II.1.1.3 Rectification des galettes

Afin d'éliminer les traces de Papyex, les deux faces des galettes sont rectifiées à l'aide d'une rectifieuse Peter Wolters Microline AC530 (Figure II- 4) de la plateforme PAMIRE. Les

vitesse de rotation des meules, les forces appliquées par les meules sur les galettes ainsi que l'épaisseur souhaitée peuvent être réglées. Pour cette étape de rectification, 6 à 12 galettes sont réparties dans des satellites de positionnement placés sur les meules inférieures de façon à équilibrer mécaniquement l'ensemble. Elles sont ensuite prises en sandwich entre les meules inférieure et supérieure en rotation en contre sens sous circulation d'huile minérale de lubrification. L'épaisseur finale est de $4,600 \pm 0,002$ mm dans une galette et de $4,600 \pm 0,020$ mm entre galettes.

À l'issue de cette étape de rectification, les galettes ont été systématiquement nettoyées à l'acétone puis à l'éthanol anhydre dans une cuve à ultrasons. L'aspect des galettes $\text{MnSi}_{1,77}$ et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ après rectification et nettoyage est présenté sur la Figure II- 5.

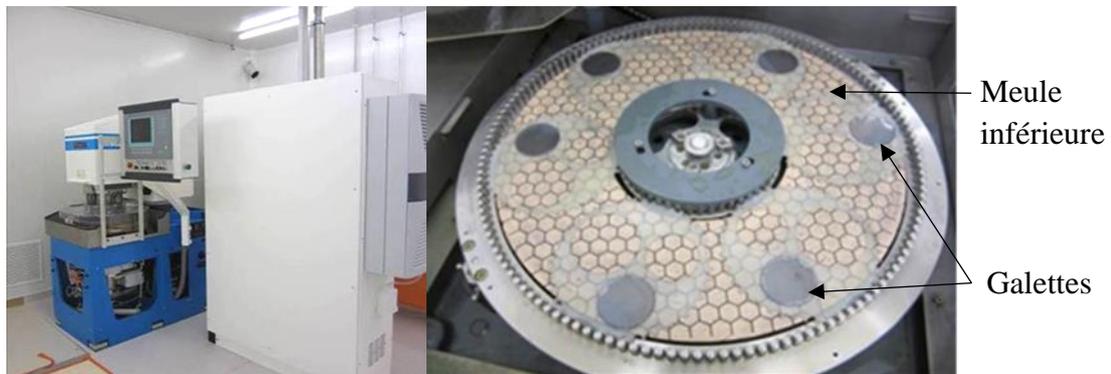


Figure II- 4: Rectifieuse Peter Wolters Microline AC530



Figure II- 5: Galettes de $\text{MnSi}_{1,77}$ et de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ après rectification et nettoyage. Le diamètre et l'épaisseur sont de 60 et 4,6 mm, respectivement.

II.1.1.4 Métallisation des galettes

Pour faciliter le mouillage à la brasure lors de la fabrication des modules, une couche d'or de 335 nm a été déposée sur les faces inférieure et supérieure des galettes par pulvérisation cathodique (PVD) sur un appareillage développé par la société ALCATEL (Bâti de dépôt DP28)

(Figure II- 6). Auparavant, des couches de titane de 30 nm d'épaisseur avaient été déposées par PVD pour favoriser l'ancrage de l'or.

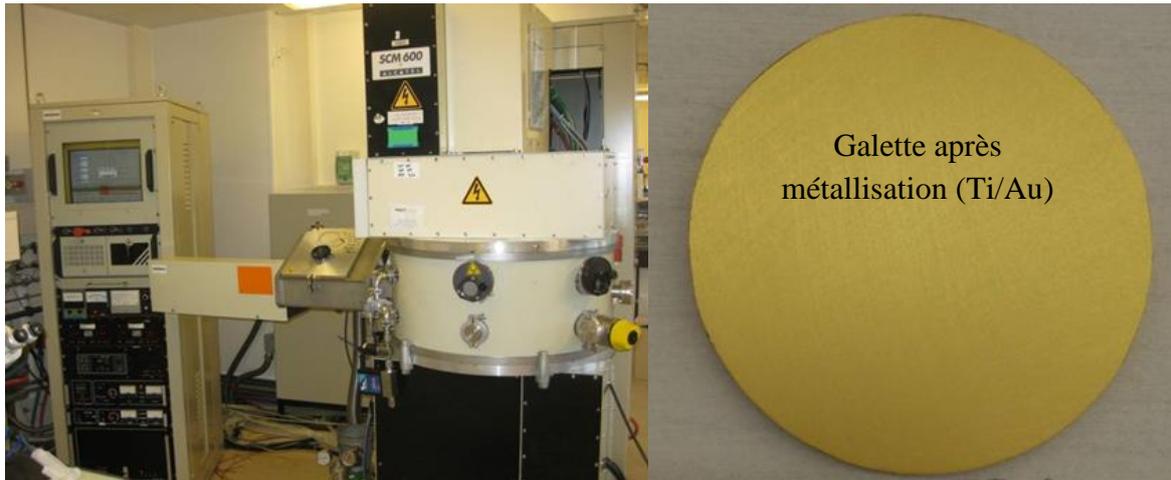
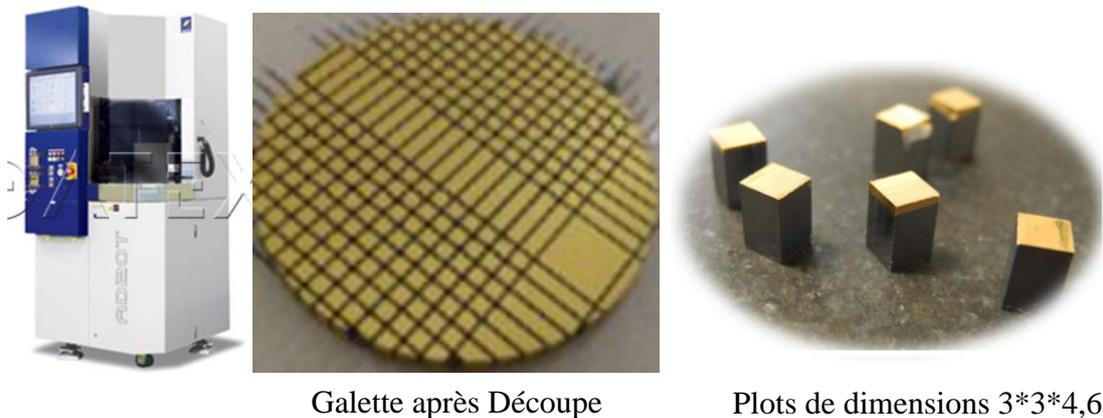


Figure II- 6: Chambre de pulvérisation cathodique DP28 et galette $MnSi_{1,77}$ métallisée Ti/Au

II.1.1.5 Découpe des galettes

Les galettes métallisées ont ensuite été découpées de façon à obtenir ce que nous appellerons les jambes thermoélectriques utilisées pour la fabrication des modules, aux dimensions $3 \times 3 \times 4,6 \text{ mm}^3$ dans le cadre du projet ANR. Ces dimensions sont de $2,5 \times 2,5 \times 4,6 \text{ mm}^3$ pour les générateurs commerciaux de HBOB. Des galettes non métallisées ont également été découpées sous forme de plots de $5 \times 5 \times 4,6 \text{ mm}^3$ qui serviront pour les tests de stabilité chimique et mécanique, ainsi que pour les tests de revêtement de notre propre étude.



Galette après Découpe

Plots de dimensions $3 \times 3 \times 4,6$

Figure II- 7: Galettes métallisées et découpées par la micro-tronçonneuse Accretech AD20T

La découpe des galettes de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)$ a été réalisée par EURORAD, un sous-traitant de HBOB, à l'aide d'une scie à fil sous huile afin d'éviter l'oxydation des échantillons. Les galettes de $MnSi_{1,77}$ ont été découpées quant à elles à l'aide d'une micro-tronçonneuse Accretech AD20T (Figure II- 7) de la plateforme PAMIRE en utilisant des disques diamantés à liant résine. Il s'agit d'une découpe automatique sur les trois axes (x, y et z) permettant de

découper la galette en jambes ou plots aux dimensions souhaitées. Environ 250 jambes peuvent être obtenues à partir d'une galette.

II.1.2 Qualification des jambes thermoélectriques

Afin de vérifier la qualité des jambes produites (inter et intra-galette) et de les qualifier pour leur assemblage dans un module, une mesure de leur résistance électrique par une méthode quatre pointes a été effectuée par le Dr Kruno Romanjek du CEA-LITEN sur un banc de mesure développé en interne (Figure II- 8). La méthode, simple et rapide (50 points de mesure par seconde) s'opère à température ambiante et sans flux thermique.

La jambe à mesurer est placée sur un système mécanique permettant de mesurer le courant induit lors de l'application d'une tension et d'en déduire la résistance électrique de la jambe. Une tension U , imposée à l'aide d'un source-mètre (Keithley 2601), est injectée entre les points 2 et 4 et le courant I est relevé entre les points 1 et 3 (Figure II-8) pour arriver à un courant de 1A au maximum. Les caractéristiques courant/tension sont ainsi obtenues, permettant grâce à la loi d'Ohm ($U = RI$) de remonter à la résistance R . Les valeurs de résistance peuvent être mesurées dans un large intervalle allant de 1 m Ω à 40 Ω . L'ensemble est piloté par un programme développé sous Labview. La valeur finalement donnée correspond à 50 points de mesure. La précision de la mesure est de l'ordre de 2 %. L'intervalle entre les mesures est très court afin d'éviter toute perturbation de la tension imposée par des effets Peltier parasites.

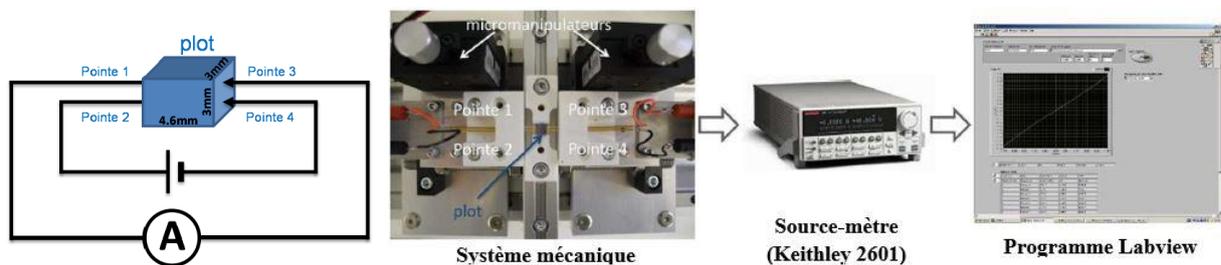


Figure II- 8: Banc de mesure de la résistance électrique des jambes thermoélectriques du CEA-LITEN Grenoble

II.1.2.1 Résistance électrique des jambes $MnSi_{1,77}$

La Figure II- 9 montre comment ont été répertoriées les jambes thermoélectriques coupées dans une galette métallisée de $MnSi_{1,77}$. La valeur de la résistance électrique mesurée sur chacune des 222 jambes est donnée sur le graphique II-10a et la distribution cumulée sur le graphique II-10b. La distribution cumulée est calculée à partir du pourcentage de chaque valeur de la résistance électrique par rapport au nombre total de plots. Les variations de résistance sont très faibles d'une jambe à l'autre, avec une moyenne de l'ordre 8,3 m Ω et un écart type de 2%, traduisant la fiabilité de la méthode SPS pour la fabrication des jambes. En regardant comment sont distribuées les résistances des jambes dans la galette (Figure II-9b), nous n'observons ni

effet de bord-centre, ni effet d’ombrage, confirmant ici l’homogénéité des galettes issues du frittage SPS, même pour des diamètres de 6 cm.

Quelques jambes présentent néanmoins des valeurs quelque peu plus élevées que la moyenne ($\geq 8,6$ m Ω , Figure II- 10). Ces résultats pourraient être expliqués soit par une variation intrinsèque de la résistivité du matériau, soit par l’apparition de résistances de contact entre le matériau thermoélectrique et la couche de métallisation. Afin de tester laquelle de ces deux hypothèses est la plus probable, la couche métallique de neuf jambes présentant diverses valeurs de résistance a été enlevée et la résistance mesurée à nouveau. Par comparaison des mesures, il en résulte que les valeurs de résistance électrique plus élevées observées pour certaines jambes sont essentiellement dues à une résistance de contact matériau thermoélectrique/métallisation plus élevée, de l’ordre de 50 $\mu\Omega.cm^2$, alors qu’elle est inférieure à 30 $\mu\Omega.cm^2$ pour des jambes moins résistives. Pour une valeur moyenne de 38 $\mu\Omega.cm^2$, la résistance de contact représente environ 2,6 % de la résistance totale de la jambe, ce qui est tout à fait acceptable.

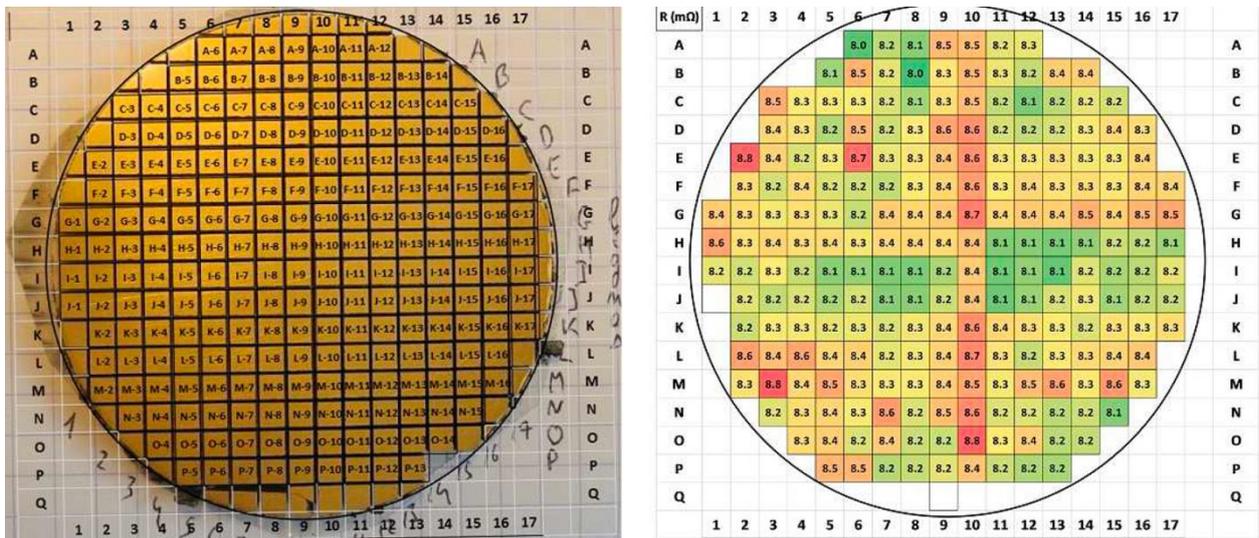


Figure II- 9 : Répertoriage des jambes dans une galette de MnSi_{1,77} métallisée (a) et distribution de la résistance électrique (m Ω) des jambes répertoriées (b)

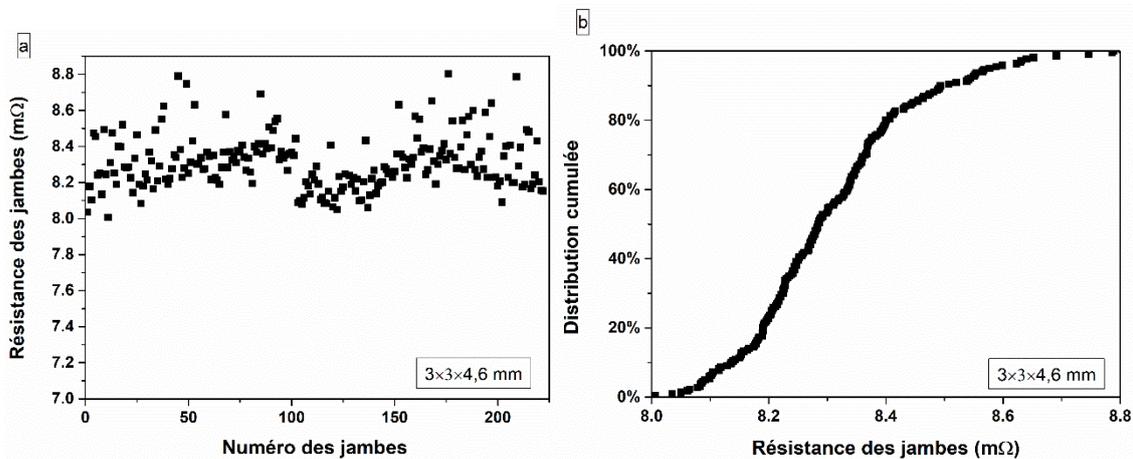


Figure II- 10 : Résistance électrique d’une galette MnSi_{1,77} métallisée :
a) valeur par jambe ; b) distribution cumulée

II.1.2.2 Résistance électrique des jambes $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$

De la même manière, la mesure des valeurs de résistance électrique a été effectuée sur les jambes d'une galette métallisée de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Dans ce cas, il n'y pas eu de repérage de la position initiale des jambes, la découpe n'ayant pas été effectuée par HBOB. Les valeurs de résistance électrique mesurées sur les jambes de la galette $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ sont plus dispersées que pour la galette $MnSi_{1,77}$ comme le montre la Figure II-11. La valeur moyenne est de 2,1 m Ω , avec un écart type de 13 %. Nous n'observons cependant pas de valeur qui se situerait au-dessus du lot.

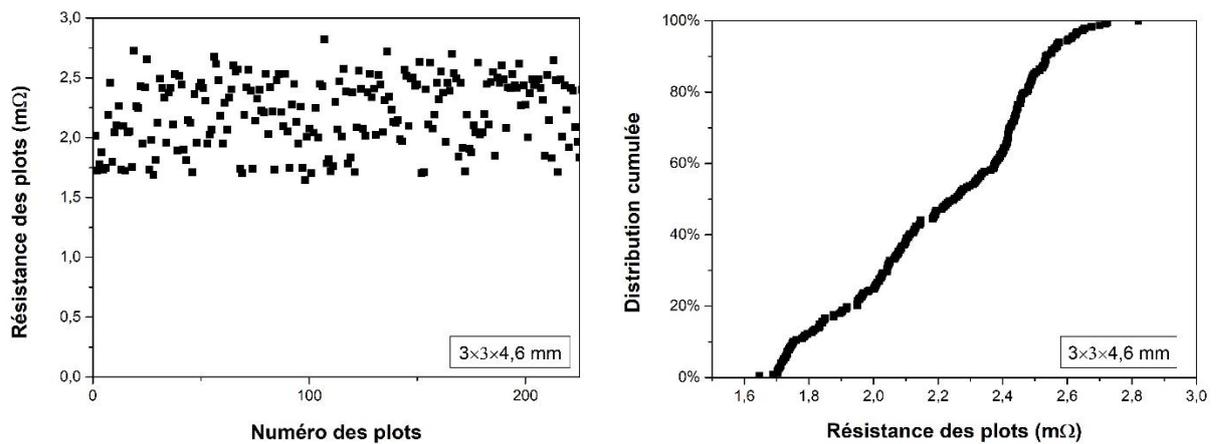


Figure II- 11 : Distribution de la résistance électrique pour la galette $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ métallisée

La couche de métallisation a aussi été enlevée pour certaines jambes et la résistance re-mesurée. Dans ce cas, il semblerait que ce soit la variation intrinsèque de la résistivité qui soit à l'origine de la disparité de résistance entre les jambes, ce qui est certainement liée à l'inhomogénéité du matériau lui-même, comme nous le verrons plus tard. Ces mesures ont permis d'obtenir une valeur de la résistance de contact entre le matériau thermoélectrique et la couche de métallisation de l'ordre de 17 $\mu\Omega.cm^2$, ce qui correspond à 4,3 % de la résistance totale du plot. Bien que cette valeur soit environ deux fois plus faible que pour la galette $MnSi_{1,77}$ (38 $\mu\Omega.cm^2$), le fait que $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ soit environ quatre fois moins résistif contribue à doubler la valeur relative de la résistance de contact.

Des mesures de résistance réalisées sur 126 jambes d'une galette non métallisée confirment les résultats précédents et permettent de montrer l'excellente reproductibilité de galette à galette.

Au final, toutes les jambes, que ce soit de type p ou n , ont été qualifiées pour la fabrication des générateurs thermoélectriques.

II.1.3 Procédé d'assemblage des modules thermoélectriques

Les modules thermoélectriques commerciaux sont assemblés par HBOB avec les outils de la plateforme PAMIRE du CEA. Ils sont constitués de 24 jambes (dimensions $2,5 \times 2,5 \times 4,6 \text{ mm}^3$) thermoélectriques (12 couples). Ils sont dits « ½ squelette » parce qu'elles ne sont pas prises en sandwich entre deux plaques céramiques rigides, comme dans le cas de modules traditionnels. Elles sont soudées côté froid sur une plaque céramique et côté chaud sur une électrode constituée d'une feuille d'argent souple. Les contraintes mécaniques appliquées sur les électrodes côté chaud sont donc moindres, ce qui favorise la tenue du module lorsqu'il est soumis aux cyclages thermiques lorsqu'il est en fonction. La Figure II- 12 présente l'architecture « ½ squelette » à 24 jambes des générateurs commerciaux fabriqués par HBOB.

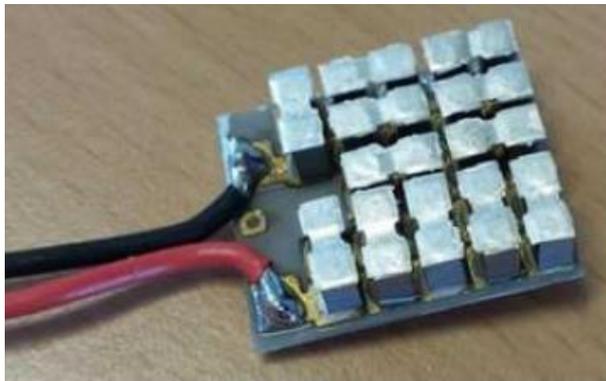


Figure II- 12 : Générateur thermoélectrique commercial à 24 jambes en architecture "1/2 squelette" [HBOB]

Dans le cadre des différents essais à réaliser sur les modules du projet *RELIAITEG*, HBOB a décidé de produire des modules réduits de 4 jambes au lieu de 24 jambes, plus simples à réaliser. Il faut cependant noter qu'il a fallu adapter le procédé standard d'assemblage pour obtenir une géométrie des modules à 4 jambes (dimensions $3 \times 3 \times 4,6 \text{ mm}^3$).

Chaque module est ainsi composé de 4 jambes thermoélectriques (2 couples) métallisés Ti (30 nm)/Au (330 nm), soit 2 jambes de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ et 2 jambes de $\text{MnSi}_{1,77}$ dont la fabrication et la qualification ont été décrites précédemment. Un schéma montrant l'architecture globale du module, ainsi qu'une image d'un module à quatre jambes final fabriqué sont présentés sur la Figure II- 13.

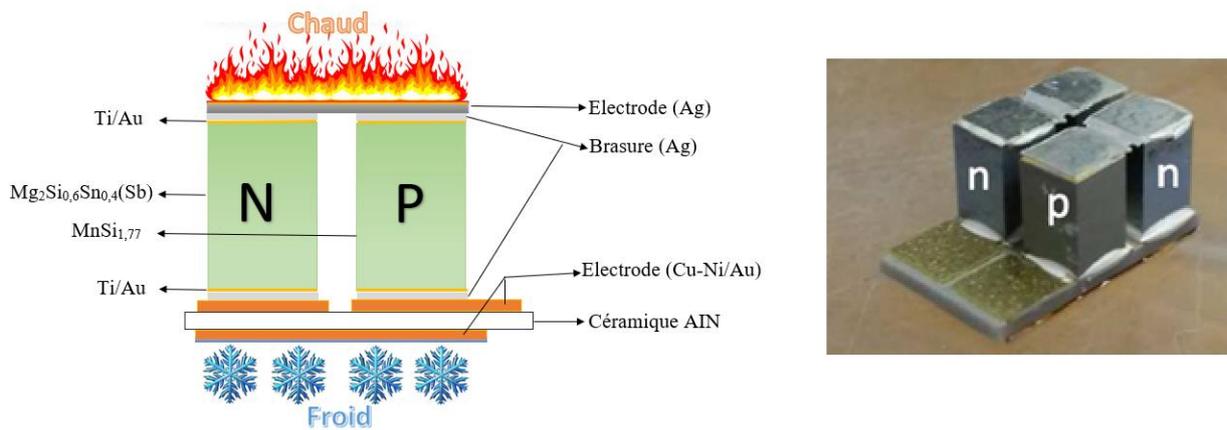


Figure II- 13 : Schéma et photo d'un module thermoélectrique HBOB fabriqué dans le cadre du projet RELIATEG

Pour connecter les jambes thermoélectriques entre elles du côté froid et assurer l'isolation électrique, des substrats DBC (direct bonded copper) issus de l'électronique ont été utilisés. Ils ont été fournis par la société CURAMIK. Ils consistent en des plaquettes en céramique en AlN, matériau choisi pour sa forte conductance thermique d'une épaisseur de 0,635 mm sur lesquelles sont déposées des pistes en cuivre (électrode) de 0,2 mm d'épaisseur. Des bicouches Ni (3 à 7 μm)/Au (0,03 à 0,13 μm) ont ensuite été déposées par dépôt « electroless » afin de favoriser l'accroche de la brasure sur l'électrode. La connexion des jambes côté chaud est faite par deux électrodes en Ag de 125 μm d'épaisseur, qui ne sont pas métallisées. Une brasure en argent (Ag nanométrique, fournie par la société HEREAUS) est utilisée pour connecter les jambes aux électrodes des côtés froid et chaud.

Les différentes étapes du processus de fabrication (photos pour des modules à 24 jambes, mais le procédé est identique pour 4 jambes) sont montrées dans la Figure II- 14. La première étape consiste à déposer par sérigraphie la pâte de brasure à l'argent sur les électrodes du substrat DBC (côté froid). Puis une machine de placement automatique « pick & place » positionne les jambes aux endroits où la brasure a été déposée. De la brasure est ensuite appliquée côté chaud et les électrodes en argent sont mises en place. Le module est ensuite mis dans une étuve à 130°C pendant 90 min afin de permettre aux solvants de la pâte de brasure de s'évaporer. Finalement, le module est placé dans une thermo-presse à 250°C sous une pression de 0,75 bar pendant 30 min sous air.

La mesure des performances des 29 modules fabriqués dans le cadre du projet RELIATEG sera détaillée dans le chapitre III.

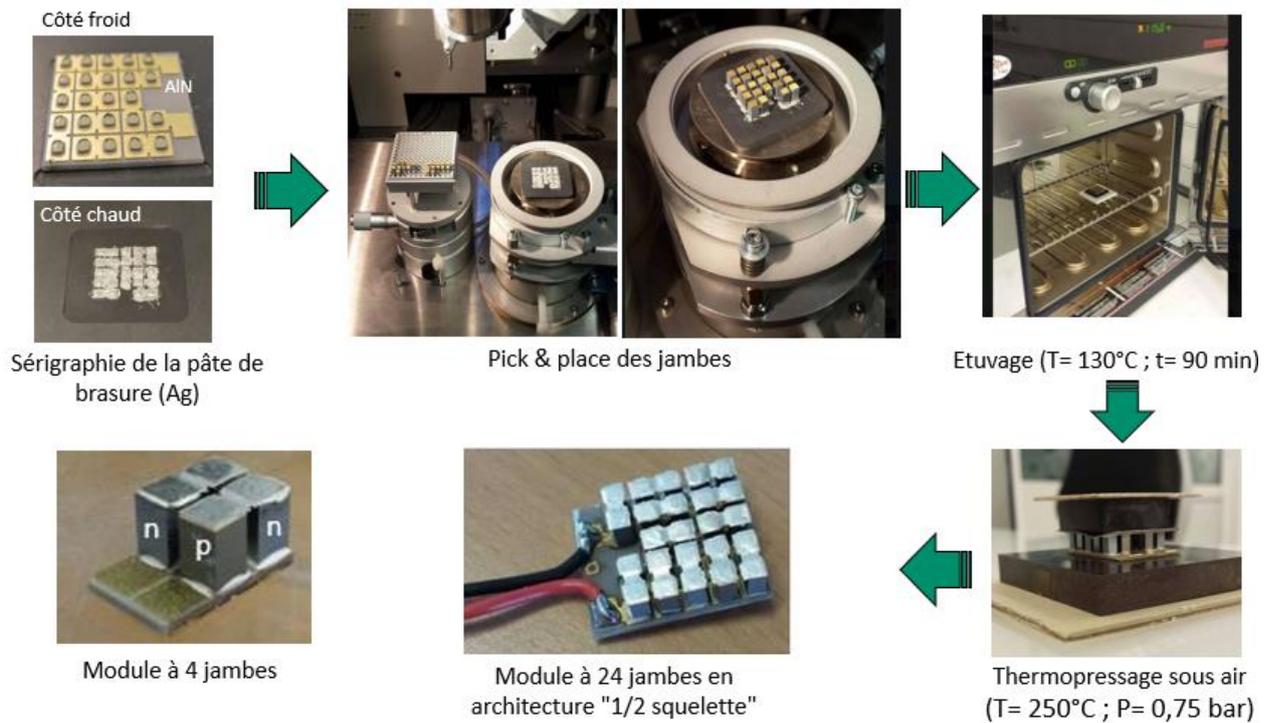


Figure II- 14 : Etapes d'assemblage des GTEs fabriqués par HBOB

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) de poudres est une méthode principalement employée pour la caractérisation de matériaux cristallisés, ainsi que pour le suivi de leur évolution sous l'action d'un traitement, thermique par exemple.

II.2.1.1 Principe

Cette méthode est basée sur la diffraction des rayons X par le réseau cristallin des grains du matériau suite à l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec l'échantillon. Les informations que l'on peut tirer de la position, de l'intensité et de la largeur des pics de diffraction sont nombreuses (identification de phases cristallines présentes avec une analyse qualitative et/ou quantitative, orientation préférentielle, taille des cristallites, contraintes internes).

L'analyse des diffractogrammes obtenus est faite à l'aide du module EVA du logiciel DIFFRACplus [7] qui permet de comparer les positions et les intensités des différents pics de diffraction observées à celles de centaines de références stockées dans la base de données relationnelles PDF-4 [8]. Les paramètres de maille ont quant à eux été affinés en utilisant le logiciel Topas [9].

II.2.1.2 Diffraction des rayons X à température ambiante

Les caractérisations par DRX à température ambiante ont été réalisées à l'IJL à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance afin d'identifier les phases en présence dans les différents échantillons (poudre ou matériau massif). Cet appareil est équipé d'un tube de rayons X dont l'anticathode est le cuivre ($\lambda = 1,540560 \text{ \AA}$), d'un monochromateur primaire Ge (111) permettant de discriminer la raie $K_{\alpha 1}$ de la raie $K_{\alpha 2}$, et d'un détecteur LynxEYE à localisation linéaire qui permet de travailler en configuration géométrique Bragg-Brentano « $\theta/2\theta$ » (Figure II- 15). Dans le montage Bragg-Brentano, la source est fixe, l'échantillon est animé d'une rotation θ , tandis que le détecteur est animé d'une rotation de 2θ . Le faisceau est divergent à la sortie du tube et du fait de la géométrie du montage, il converge à nouveau sur le détecteur. Les échantillons sont installés dans un magasin (15 positions) puis placés automatiquement à l'aide d'un passeur d'échantillon au centre du cercle goniométrique, après avoir programmé le type de mesure souhaité (domaine angulaire, pas, durée).

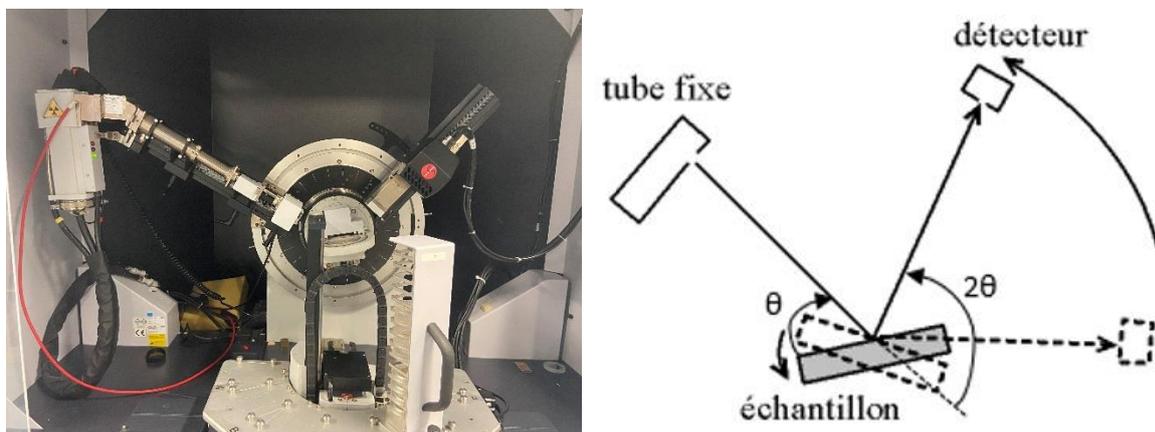


Figure II- 15 : Diffractomètre Bruker D8 Advance et montage de Bragg-Brentano « $\theta/2\theta$ »

Les échantillons massifs plans sont fixés sur le porte-échantillon avec une pâte adhésive. Dans le cas des poudres finement broyées, celles-ci sont dispersées de façon uniforme sur un support de silicium avec quelques gouttes de cyclohexane.

II.2.1.3 Diffraction des rayons X in-situ en température

Cette étude a été effectuée en collaboration avec M. Ghouti Medjahdi du centre de compétences X-gamma de l'Institut Jean Lamour. La diffraction des rayons X in-situ en fonction de la température a été réalisée sur des échantillons massifs de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert pro MPD. Il est équipé d'un détecteur rapide X'Celerator, d'une anode de cuivre Cu ($\lambda_{CuK_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{CuK_{\alpha 2}} = 1,54439 \text{ \AA}$) et d'un filtre de nickel qui élimine des raies K_{β} du cuivre. Cet appareil est en montage de configuration Bragg-Brentano « θ/θ » dont la source est mobile et animée d'une rotation θ , de même que le détecteur (Figure II- 16). Ce montage facilite l'utilisation d'un four pour l'analyse par DRX des échantillons en fonction de la température. Il s'agit d'une chambre Anton Paar HTK1200 qui

peut être mise sous vide, sous atmosphère oxydante (air) ou sous atmosphère inerte (Ar) jusqu'à 1200°C. L'échantillon est placé sur un support tournant en alumine fixé par le bas dans la chambre HTK.

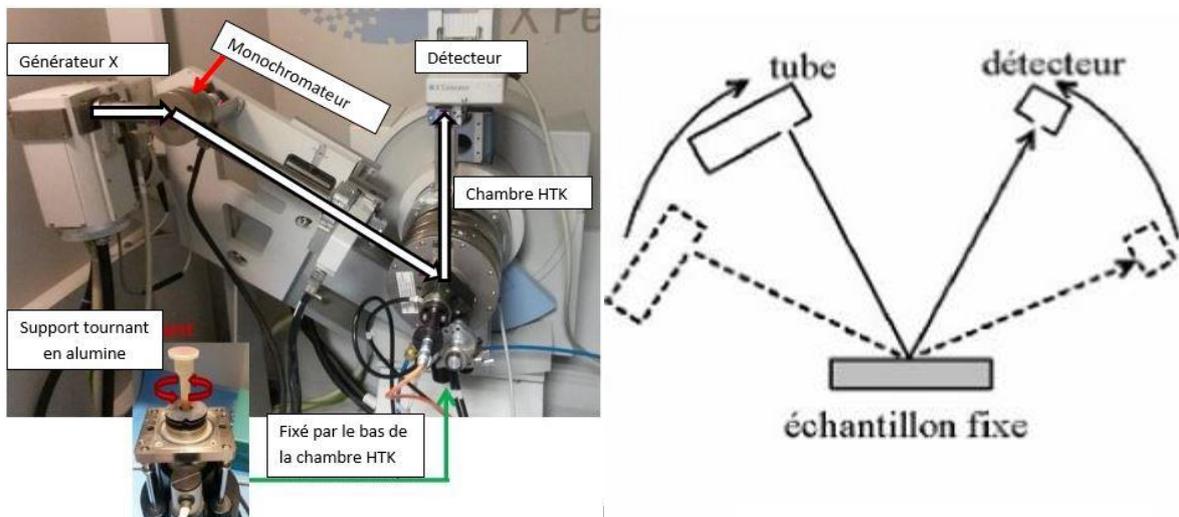


Figure II- 16 : Diffractomètre X'Pert pro MPD équipé de la chambre HTK en montage « θ/θ »

Il est possible de programmer les conditions de mesure suivantes : réglage de la puissance et de l'intensité du générateur (40 kV et 35 mA), de la vitesse de balayage ($^{\circ}/\text{min}$) et du domaine angulaire choisi.

II.2.2 Microscopie électronique à balayage

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour la caractérisation de micro- et nano-structures de divers matériaux.

II.2.2.1 Principe

Le principe du MEB est basé sur les interactions électrons-matière (Figure II- 17) [10]. Un faisceau d'électrons produit par une cathode irradie la surface de l'échantillon engendrant ainsi des phénomènes d'émission de rayonnements (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X) [11], [12]. Le faisceau d'électrons incidents pénètre plus ou moins profondément dans l'échantillon selon le numéro atomique moyen de l'échantillon et l'énergie des électrons incidents. Selon la profondeur d'où sont issus les différents rayonnements, différentes informations peuvent être tirées.

Les électrons secondaires SE (Secondary Electrons) sont émis lorsque le faisceau primaire cède une partie de son énergie à des électrons de valence des atomes, provoquant ainsi une ionisation par éjection. Les électrons secondaires possèdent une faible énergie cinétique (< 50 eV) et ne proviennent donc que d'une zone proche de la surface de l'échantillon (profondeur < 10 nm). Les images obtenues sont caractéristiques de la topographie de surface.

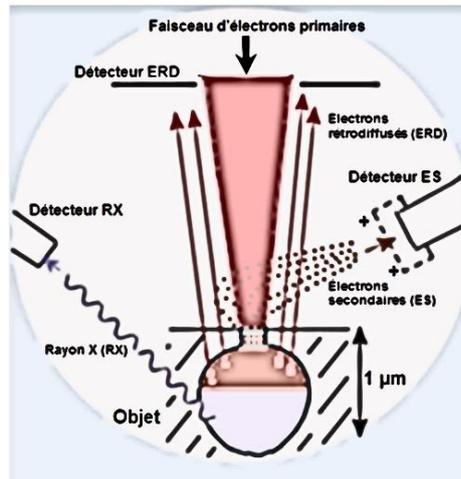


Figure II- 17 : Schéma de principe des interactions électrons-matière à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage [10]

Les électrons rétrodiffusés BSE (Back-Scattered Electrons) résultent de l'interaction quasi élastique entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de l'échantillon. Ils sont ainsi réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie et avec une énergie cinétique assez élevée (jusqu'à 30 keV). Les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur comprise entre 1 et 200 nm. Les images obtenues sont caractéristiques d'un contraste chimique où les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs que les éléments plus légers, reflétant ainsi l'homogénéité d'un échantillon .

Les rayons X sont émis suite à l'ionisation des atomes de valence, leur énergie étant caractéristique de la nature chimique de l'élément parent. La spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (EDXS) permet une analyse élémentaire semi-qualitatives (ou quantitatives en présence de témoins) des éléments en présence. Cette analyse est réalisée sur une profondeur de l'ordre de 1 à 2 microns. Des cartographies élémentaires X peuvent aussi être réalisées pour étudier la distribution chimique des éléments au sein de l'échantillon.

II.2.2.2 Préparation métallographique

Dans ce travail de thèse, les échantillons massifs à analyser ont été soigneusement polis à l'aide d'une polisseuse (Struers TegraPol), à une vitesse de 150 à 300 tr/min. Le polissage a été réalisé avec des papiers abrasifs (SiC) présentant une granulométrie de plus en plus fine (papiers grade 1200, 2400 puis 4000). Les échantillons de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ont été polis en utilisant du méthanol pour éviter la réactivité du magnésium avec l'eau. Le lavage des échantillons a été effectué dans de l'acétone pure sous ultrasons avant séchage. Les surfaces ainsi préparées ont été analysées dans un premier temps par microscopie optique afin d'avoir un aperçu général de la morphologie des échantillons avant leur caractérisation par MEB.

L'enrobage est également utilisé pour découper et polir les échantillons trop petits afin d'assurer une bonne préparation des surfaces.

II.2.2.3 Appareillages utilisés

Les observations par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur deux équipements. Le premier est un microscope à filament de tungstène JEOL JSM-6010LA (Figure II- 18). Il est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires Everhart Thornley, d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés multi-segments BSED et d'un analyseur EDXS de technologie SDD (Silicon Drift Detector). Cet appareil est conçu pour travailler sous vide poussé ou partiel avec des tensions d'accélération comprises entre 5 et 20 kV. La résolution est de 4 nm à 20 kV. Cet appareil a été principalement utilisé pour l'analyse rapide de l'homogénéité chimique des échantillons.

Le second est un microscope environnemental, MEB-QUANTA 650 FEG (Figure II- 18), muni d'un canon à effet de champ et équipé d'un analyseur EDS-SDD (Quantax, Bruker AXS, logiciel Esprit) permettant de réaliser des analyses à très fort taux de comptage ce qui représente un avantage pour les cartographies X. La tension d'accélération est comprise entre 200 V et 30 kV. La résolution est de 1 nm à 30 kV, sous vide.



Figure II- 18 : Microscopes électroniques à balayage JEOL JSM-6010LA (à droite) et QUANTA 650 FEG (à gauche)

II.2.3 Tomographie X

La tomographie par absorption des rayons X est une technique d'imagerie X non destructive et sans contact qui permet la reconstruction 3D d'un échantillon à partir d'une radiographie X sur 360°, avec une résolution de l'ordre du micromètre. Les niveaux de gris obtenus sur chaque projection 2D acquise caractérisent la capacité d'absorption des différents composants.

Cette technique permet notamment une analyse fine de la microstructure et de localiser très finement toute singularité (vide, différence de phase, hétérogénéité, ...) présente dans un matériau, ainsi que de vérifier un assemblage de plusieurs pièces.

Dans le cadre de notre travail de thèse, différents modules thermoélectriques à 4 jambes ont été visualisés en 3D avec un tomographe Nanotom Phoenix X-rays (Figure II- 19). Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. Olivier Ferry du centre de compétences X-gamma de l'Institut Jean Lamour. Ce tomographe est équipé d'un tube à rayon X utilisé avec une tension de 80 kV et une intensité de 80 μ A et d'un détecteur Hamamtsu de dimension de 2300 \times 2300 pixels avec une taille de pixel de 50 μ m permettant de caractériser en 3D des échantillons jusqu'à 10 cm de côté, tout en gardant une bonne résolution spatiale (de l'ordre de 7 μ m). Dans le cas général, la tension et l'intensité du tube dépendent de l'absorption du matériau et la taille de la source peut varier de 0,4 à 2 μ m selon la puissance.

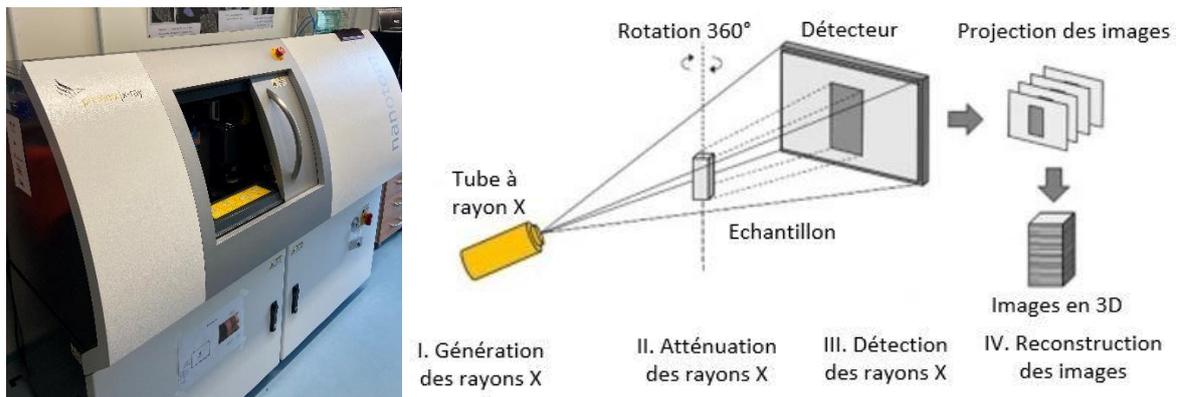


Figure II- 19 : Appareillage (IJL) et schéma de principe du tomographe Phoenix X-rays [13]

II.2.4 Analyses thermogravimétriques (ATG)

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné [14]. L'atmosphère (oxygène, azote, argon) peut être contrôlée en fonction de l'étude à effectuer. Nous avons utilisé cette technique d'analyse dans le but de caractériser le comportement en oxydation sous air des matériaux $\text{MnSi}_{1,77}$, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$, et notamment de déterminer leur stabilité thermique sous air.

Avant chaque essai, les échantillons sont polis avec du papier SiC (grade 1200), nettoyés aux ultra-sons et séchés. Ils sont systématiquement pesés à l'aide d'une balance de précision (10^{-5} g) avant et après l'ATG pour vérifier si la variation de masse totale est identique à celle enregistrée par le suivi thermogravimétrique.

Les analyses ATG ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance SETARAM SETSYS Evolution (Figure II- 20) constituée des éléments principaux suivants :

- une enceinte étanche permettant le contrôle de l'atmosphère,
- un four,
- un module de pesée protégé par un gaz inerte.

Le module de pesée comprend une microbalance réglée soit en « grande gamme » (± 200 mg) avec une résolution de $0,023 \mu\text{g}$ soit en « petite gamme » (± 20 mg) avec une résolution de $0,0023 \mu\text{g}$. Le module de pesée suit la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température.

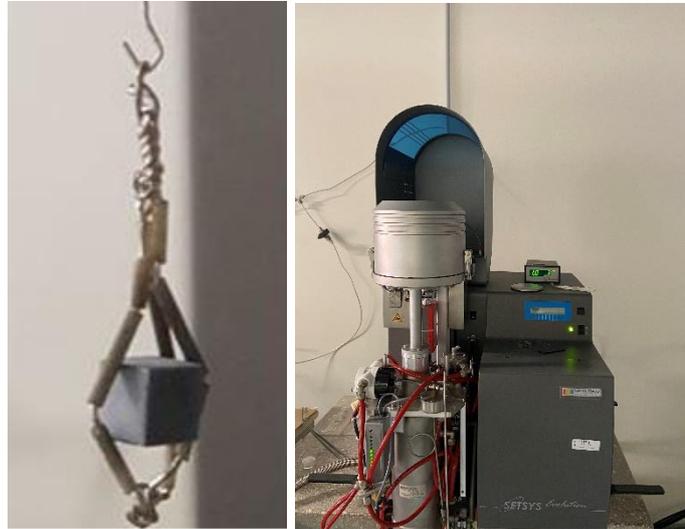


Figure II- 20 : Thermobalance SETARAM SETSYS avec « araignée » portant un échantillon

Au cours de l'expérience, l'échantillon est maintenu dans une « araignée » en platine gainé par des tubes d'alumine afin d'éviter l'inter-diffusion entre le platine et l'échantillon (Figure II-20) et d'optimiser la surface exposée à l'atmosphère de la chambre (air sec industriel). L'araignée est suspendue dans la zone chaude de la chambre par un fil de platine. Pour toutes les ATG effectuées, le débit d'air a été fixé à 20 ml/min . Les échantillons sont refroidis à une vitesse plus lente (soit $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) que la chauffe ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) pour limiter la desquamation des couches d'oxyde formées au cours du temps, qui pourrait être induite par un choc thermique.

Des études ont été menées en mode isotherme qui consiste à maintenir la température du four de la chambre d'ATG et/ou en mode anisotherme par chauffage dynamique suivi de refroidissement en collaboration avec M. Lionel Aranda.

II.2.5 Oxydation cyclique

Les analyses par ATG de l'oxydation isotherme et anisotherme ne sont pas suffisantes pour caractériser complètement la stabilité sous air des matériaux, qui en conditions réelles sont sollicités cycliquement de l'ambiante à la température de travail. Nous avons donc soumis les divers matériaux à des cyclages thermiques sous air afin d'étudier leur comportement en oxydation cyclique et leur tenue aux chocs thermiques. Dans ce but, les échantillons subissent une montée en température rapide, un palier à la température fixée et finalement une trempe, et cela durant un nombre de cycles donné. Ces conditions opératoires représentent des conditions très agressives, proches des conditions réelles de l'utilisation des générateurs thermoélectriques.

Le cyclage thermique des échantillons est réalisé à l'aide du dispositif présenté à la Figure II- 21. L'atmosphère oxydante est l'air ambiant du laboratoire. Les échantillons sont disposés dans une nacelle en alumine, elle-même placée à l'extrémité d'un support en mullite (silicate d'aluminium) statique. Un four tubulaire, mobile et placé sur un support coulissant sur des rails, est monté à la température de travail. Il est programmé de manière à ce que les échantillons soient alternativement une heure dans la zone chaude du four et 15 minutes hors du four à température ambiante. Durant la période hors du four, l'évolution de la masse des échantillons est suivie par pesées manuelles (une fois par jour) à l'aide d'une balance de précision 0,1 mg.

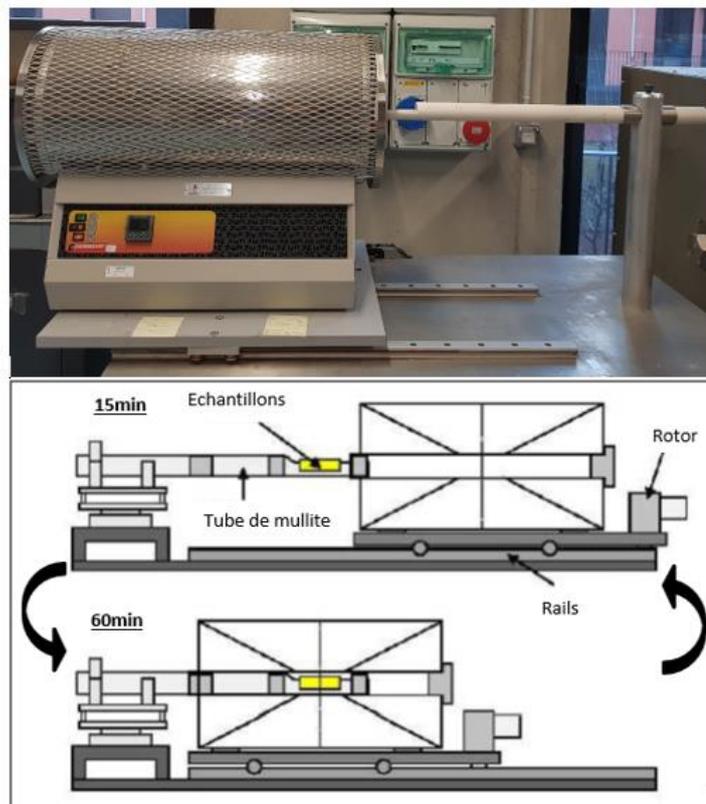


Figure II- 21 : Dispositif expérimental d'oxydation cyclique

II.2.6 Mesure de la dilatation thermique

La mesure des changements dimensionnels de l'échantillon L lorsque la température T augmente permet de déterminer le coefficient de dilatation thermique linéaire [15] :

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \left(\frac{dL}{dT} \right)_p \quad (\text{II-1})$$

La connaissance de α_L (ou CET) est indispensable pour la fabrication de modules thermoélectriques mécaniquement stables.

Le CET de chaque matériau a été mesuré à l'aide d'un dilatomètre SETARAM TMA L96 (Figure II- 22). Il s'agit d'un dispositif de construction verticale comprenant un four dont la

gamme de température varie de l'ambiante jusqu'à 1750°C, un palpeur en alumine à extrémité sphérique et un capteur de déplacement d'une résolution de 1,6 nm, approprié pour appliquer une charge jusqu'à 200 g et pour mesurer la variation dimensionnelle de l'échantillon dans une gamme de mesure de ± 6 mm.

Les échantillons ont été polis afin d'avoir des faces parfaitement parallèles. Ils sont placés dans un creuset en alumine, sous une plaquette d'alumine de 300 μm d'épaisseur sur laquelle le palpeur vient se poser. Une charge de 5 g est appliquée pour maintenir l'ensemble. Un essai sans échantillon est effectué au préalable afin de déterminer les variations de longueur engendrées par le dispositif, le creuset et la plaquette. Les mesures ont été réalisées sous argon afin d'éviter l'oxydation des échantillons.

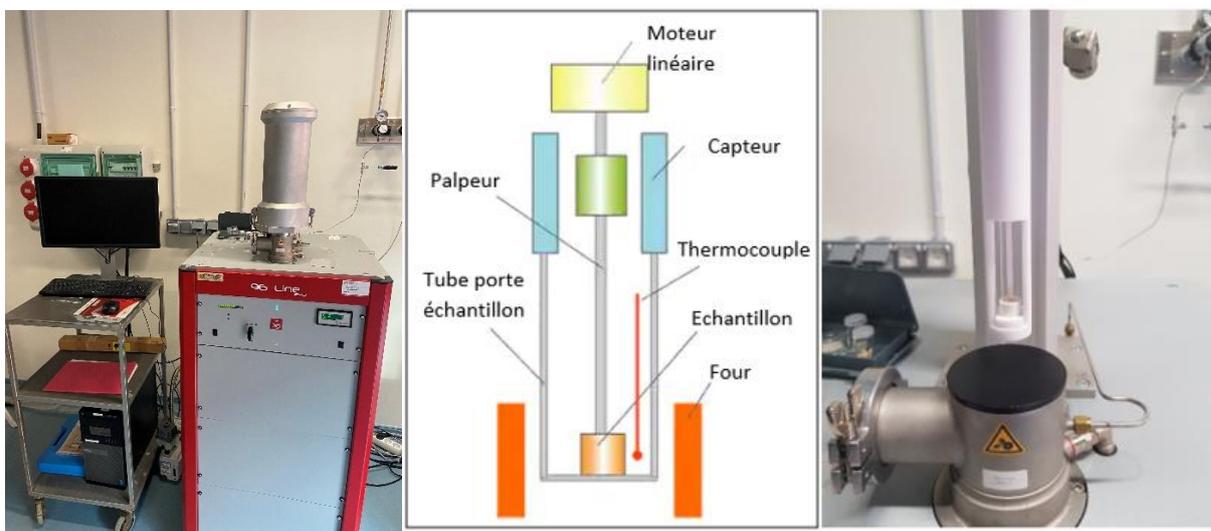


Figure II- 22 : Schéma de principe du dilatomètre SETARAM TMA L96

II.3 Conclusion

Dans le cadre du projet *RELIALEG*, 29 générateurs thermoélectriques ont été assemblés selon le procédé développé par HBOB et décrit dans ce chapitre. Les étapes de fabrication sont nombreuses : élaboration de galettes de matériaux par SPS, recuit sous argon, rectification en hauteur, métallisation, découpe des jambes, qualification des jambes, assemblage final des jambes pour former des modules "1/2 squelettes" à 4 jambes. Les mesures de résistance électrique des jambes ont montré la très bonne reproductibilité de leur processus de fabrication.

Les principales méthodes de caractérisation physico-chimiques des matériaux employés au cours de cette thèse ont ensuite été brièvement exposées : leur principe, l'appareillage utilisé, la préparation des échantillons. Les méthodes concernent la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la tomographie X pour ce qui est des caractérisations microstructurales, et l'analyse thermogravimétrique, l'oxydation cyclique et la dilatométrie pour ce qui est des tests de stabilité thermique.

II.4 Références bibliographiques

- [1] W. Liu, X. Tang, H. Li, J. Sharp, X. Zhou, et C. Uher, « Optimized thermoelectric properties of Sb-doped $\text{Mg}_{2(1+z)}\text{Si}_{0.5-y}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_y$ through adjustment of the Mg content », *Chem. Mater.*, vol. 23, no 23, p. 5256-5263, 2011.
- [2] W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao, et X. Tang, « Improved thermoelectric properties of Al-doped Higher Manganese Silicide prepared by a rapid solidification method », *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no 5, p. 1233-1237, 2011.
- [3] G. F. Taylor, « Apparatus for making hard metal compositions », U. S. Pat. Off, p. 6, 1933.
- [4] Honda H., Sanada Y., Inoue K., « Diamond synthesis by electric discharge shock technique », *Carbon*, vol. 1(2), p. 127-131, 1964.
- [5] M. Tokita, « Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering », *Mater. Sci. Forum*, vol. 308-311, p. 83-88, 1999.
- [6] C. Estournes, « Mise en forme de matériaux par frittage flash », *Techniques de l'Ingénieur*, p. 11, 2006.
- [7] Bruker, DIFFRAC.EVA. Bruker AXS, 2010.
- [8] P. Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », 3rd cycle. Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, p. 209, 2011.
- [9] A. A. Coelho, « TOPAS and TOPAS-Academic : an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 51, no 1, p. 210-218, 2018.
- [10] « MEB ». <http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/meb/meb.htm>
- [11] J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », *Techniques de l'Ingénieur*, p. 24, 2013.
- [12] H. Paqueton et J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », *Techniques de l'Ingénieur.*, p. 19, 2006.
- [13] T. Koddenberg et H. Militz, « Morphological imaging and quantification of axial xylem tissue in *Fraxinus excelsior* L. through X-ray micro-computed tomography », *Micron*, vol. 111, p. 28-35, 2018.
- [14] E. Wirth, F. Guitteny, et C. Mathonat, « Thermogravimétrie », *Techniques de l'Ingénieur*, p. 29, 2014.
- [15] « Analyse thermomécanique », Wikipédia, Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Analyse_thermom%C3%A9canique&oldid=132316008

Chapitre III :
Caractérisation des générateurs thermoélectriques

Chapitre III : Caractérisation des générateurs thermoélectriques

Après avoir présenté dans le chapitre II la préparation des jambes thermoélectriques à partir des matériaux $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ et $\text{MnSi}_{1,77}$ et le concept d'assemblage des générateurs thermoélectriques, nous nous intéresserons dans ce chapitre aux différents tests réalisés sur ces modules. Tout d'abord leur performance sera chiffrée en présentant différentes caractéristiques électriques, notamment la puissance maximale délivrée, en appliquant un gradient de température maximal de 400°C , avec une température de la source froide de 50°C .

Afin d'estimer la qualité des générateurs fabriqués en terme de performance, des simulations numériques par éléments finis avec le logiciel Comsol Multiphysics ont été entreprises. Les puissances théoriques et expérimentales ont été comparés.

Des tests de stabilité réalisés sous différentes atmosphères et différentes températures, sous gradient de température fixe ou variable, représentatifs de conditions réelles d'utilisation future, ont montré que certains modules sont particulièrement sensibles au traitement subi. Nous tenterons de comprendre quels peuvent être les processus qui ont conduit à la dégradation de ces modules par des études de caractérisation microstructurale, en se référant à un module brut de tout traitement.

Toute la partie concernant les tests de performance et de stabilité des GTEs a été réalisée par le Dr Kruno Romanjek au CEA-LITEN. Comme pour le chapitre II, ces résultats peuvent se retrouver dans la thèse de M. Mahdi Mejri.

III.1 Tests de performance des GTEs

Dans le cadre du projet ANR *RELIALEG*, 29 générateurs thermoélectriques (GTEs) ont été assemblés par la société HBOB à partir des jambes présentées dans le chapitre II. Ils ont été numérotés de 1 à 29 et nommés sous la forme MODREL-XX, XX étant le numéro du GTE. Des tests de performance ont été effectués avec 25 d'entre eux sous différents gradients de température ($T_{\text{froid}} = 50^\circ\text{C}$, T_{chaud} maximale = 450°C). Les 4 autres GTEs ont été envoyés aux partenaires pour des études de caractérisation, sans qu'ils aient subi de traitement thermique.

III.1.1 Qualification des modules fabriqués à température ambiante

Afin de qualifier rapidement les modules fabriqués pour leur utilisation dans des tests ultérieurs, leur résistance électrique a été mesurée à température ambiante sous air, comme il avait été fait pour les jambes individuelles (chapitre II). Ces mesures ont été effectuées par une

méthode 4 pointes sur le même banc de mesure dont la partie mécanique a été adaptée pour que 4 micromanipulateurs indépendants soient chacun équipé d'une pointe. La valeur de la résistance électrique obtenue à partir des courbes courant/tension pour chaque module est donnée à la Figure III-1. Il est important de noter que la mesure de la caractéristique courant-tension est effectuée rapidement afin d'éviter toute perturbation de la tension imposée par effet Peltier.

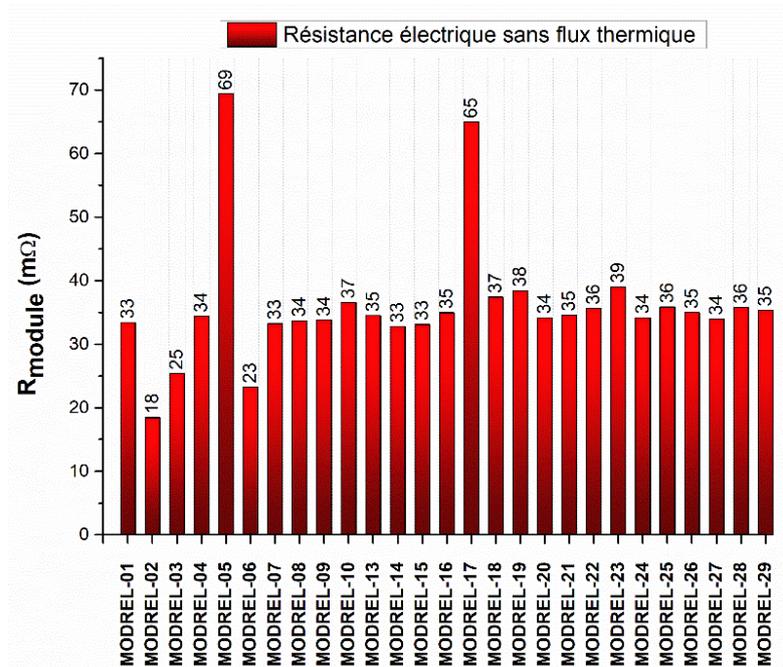


Figure III-1 : Résistance électrique mesurée à température ambiante sur 27 des 29 GTEs fabriqués

La valeur de la résistance électrique de la plupart des modules est de l'ordre de 35 mΩ avec un écart-type de 1,7 mΩ, ce qui est relativement homogène. Cependant, des valeurs anormalement basses ont été mesurées pour les modules 02, 03 et 06, certainement générées par un court-circuit côté froid entre les jambes. En effet, l'espacement est faible entre les jambes (< 1 mm), rendant particulièrement sensible l'assemblage des modules. Les modules 05 et 17 présentent quant à eux une résistance plus élevée, résultant certainement d'un mauvais contact entre l'électrode et le matériau TE (dû à un manque de brasure ?). Néanmoins, tous les GTEs ont été qualifiés.

III.1.2 Performance des GTEs sous flux thermique

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre I, un module thermoélectrique génère de l'électricité lorsqu'il est soumis à un flux de chaleur. En pratique, la performance d'un module est caractérisée par le rendement thermoélectrique η (équation n°I-12, chapitre I) ou par la puissance délivrée P . Le mode puissance électrique maximale semble plus pertinent que le mode rendement maximal lorsque le coût de la source chaude est nul, ce qui est le cas de toutes les sources de chaleur dite perdues. Les mesures des performances des modules assemblés ont été réalisées sous flux thermique jusqu'à 450°C sous vide primaire sur un banc de test

spécialement conçu selon les désirs du CEA et développé par la société Omicron (Figure III- 2). Ce dispositif est constitué d'une enceinte qui peut travailler sous vide primaire, sous air ou sous azote dans laquelle sont placés les modules à tester qui peuvent avoir des surfaces allant jusqu'à 50x50 mm² et des hauteurs de 20 mm, d'une électronique, d'un bain thermostaté, d'un système de pompage et d'un système d'acquisition des données. Il est décrit en détail dans la référence [1].

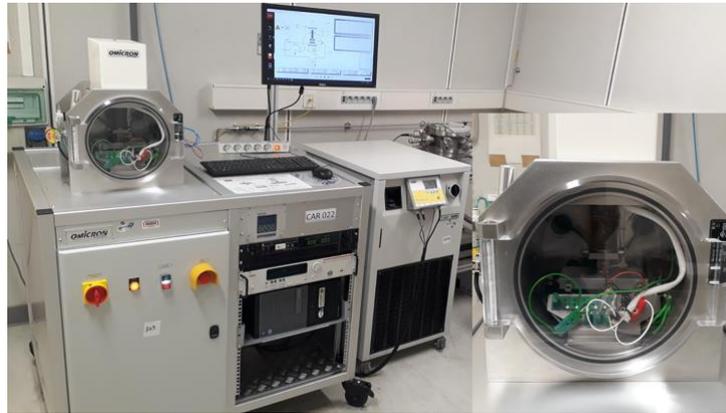


Figure III- 2: Photo du banc de mesure des performances des modules du CEA. Dans le coin inférieur droit se trouve un agrandissement de la chambre de mesure

Le schéma de principe de ces mesures est illustré à la Figure III-3.

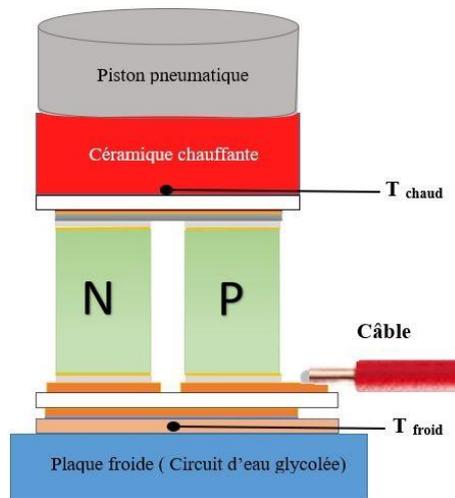


Figure III-3 : Schéma de principe des tests de performance réalisés sur les GTEs

Le module est maintenu entre une source froide constituée d'un circuit d'eau glycolée et une source chaude constituée d'une céramique chauffante. Un bon contact thermique est assuré par le biais de l'application d'une pression contrôlée de 10 bars à l'aide d'un piston pneumatique situé au-dessus de la céramique chauffante. Côté chaud, l'électrode d'argent étant souple et pour éviter que le module ne se détériore, il est nécessaire d'introduire un élément rigide entre la céramique chauffante et le module. Celui-ci est constitué d'une plaque de nitrure d'aluminium (AlN) identique à celle du DBC côté froid du module. Elle servira en outre à homogénéiser le flux de chaleur. Côté chaud, la régulation et la lecture de la température se fait à l'aide d'un

thermocouple introduit dans la céramique chauffante. Côté froid, une plaque de cuivre, bon conducteur de la chaleur, est introduite entre la source froide et le GTE et dans laquelle est insérée le thermocouple de régulation et de lecture de la température (assurée par un PID du chiller de refroidissement). Avant d'effectuer les mesures, les modules ont été câblés afin de pouvoir relever les couples courant-tension et puissance-tension. Le pilotage se fait sous Labview, à l'aide d'un programme développé par le CEA. Les mesures sont effectuées par pas de température de 50°C, de 100°C jusqu'à 450°C (côté chaud), le côté froid étant maintenu à 50°C, selon les prérogatives recommandées par HBOB. Une fois la température stabilisée, le courant I est injectée par le biais d'un sourcemètre Keithley et la tension U relevée (50 points de mesure, durée de la mesure < 1 s) pour donner une courbe typique représentée dans la Figure III- 4.

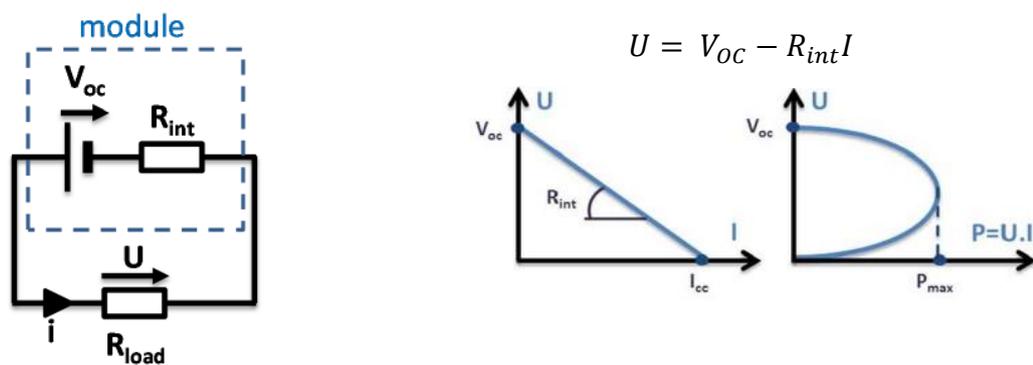


Figure III- 4: Relevé des performances d'un module thermoélectrique : résistance électrique interne (R_{int}), tension en circuit ouvert (V_{oc}) et puissance électrique maximale (P_{max})

La pente de cette droite donne la résistance interne du module R_{int} . L'ordonnée à l'origine correspond à la tension en circuit ouvert V_{OC} ($I = 0$). La caractéristique tension-puissance permet de déterminer la puissance maximale délivrée par le générateur. Pour chaque température, plusieurs paramètres sont donc extraits des mesures à savoir V_{OC} , R_{int} et P_{max} .

La tension à circuit ouvert (V_{OC}) est la tension générée par effet Seebeck par le module et est idéalement donnée par l'équation suivante :

$$V_{OC} = N_j \cdot S \cdot \Delta T \quad \text{(III-1)}$$

où N_j est le nombre de jambes, S est le coefficient Seebeck moyen entre les deux matériaux TEs et ΔT est le gradient de température.

La résistance électrique interne R_{int} est exprimée par la pente entre la tension lue et le courant électrique, donnée idéalement selon l'équation suivante :

$$R_{int} = N_j \cdot \rho \cdot \frac{h}{A} + R_{fils} \quad \text{(III-2)}$$

où h est la hauteur des jambes, A leur section, ρ la résistivité électrique moyenne entre les deux matériaux et R_{fils} la résistance électrique des fils (3,49 mΩ).

Dans le cas d'un court-circuit, la résistance électrique de charge et la tension lue sont nulles et le courant en court-circuit I_{cc} est maximal. Sa valeur est égale à :

$$I_{cc} = \frac{V_{oc}}{R_{int}} \quad (\text{III-3})$$

En mode générateur, la puissance électrique s'écrit en fonction de la tension de manière parabolique selon :

$$P = \frac{1}{R_{int}} \cdot (-U^2 + V_{oc} \times U) \quad (\text{III-4})$$

La puissance électrique est maximale lorsque la résistance électrique de charge est égale à la résistance électrique interne du module, donnant :

$$U = \frac{V_{oc}}{2} \quad (\text{III-5})$$

et

$$P_{max} = \frac{V_{oc}^2}{4 \cdot R_{int}} \quad (\text{III-6})$$

III.1.2.1 Tension en circuit ouvert V_{oc}

La valeur mesurée de la tension en circuit ouvert pour chacun des 22 modules testés (les modules 02, 03 et 06 n'ont pas été considérés suite à leur mauvaise résistance électrique à température ambiante, Figure III-1) est rapportée à la Figure III-5. Ces valeurs sont comparées avec la valeur théorique (prévision) calculée suivant l'équation III-1.

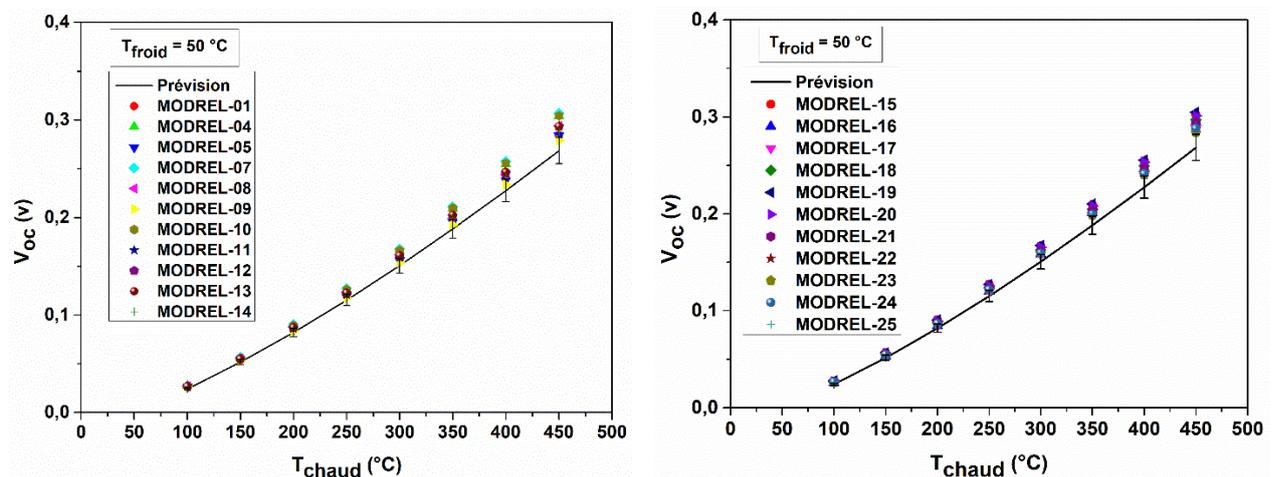


Figure III-5 : Mesures de V_{oc} des différents MODREL en fonction de la température côté chaud. La ligne continue correspond au cas idéal

Comme l'illustre la Figure III-5, on observe une très bonne cohérence de tous les résultats entre les différents GTEs fabriqués, traduisant une très bonne reproductibilité d'assemblage. Bien que les valeurs de la résistance électrique des modules 05 et 17 aient été trouvées plus élevées que pour les autres modules (Figure III-1), ils ne se différencient pas des autres de par

leur comportement en ce qui concerne la tension en circuit ouvert, la mesure de celle-ci étant indépendante de la valeur de la résistance interne du GTE puisque dans ce cas le courant est nul.

Les résultats obtenus sont très proches de ceux calculés à partir de l'équation III.1 faisant intervenir le coefficient Seebeck des matériaux et le gradient de température. Cela voudrait dire que l'on n'a quasiment pas de perte thermique (quasiment pas de résistance de contact thermique) au niveau des différentes interfaces, que ce soit du côté chaud ou froid, ce qui est un excellent résultat.

III.1.2.2 Résistance électrique interne R_{int}

La Figure III-6 présente les valeurs de la résistance électrique interne mesurées pour les 22 modules, comparées avec les valeurs théoriques calculées à partir l'Equation III-2.

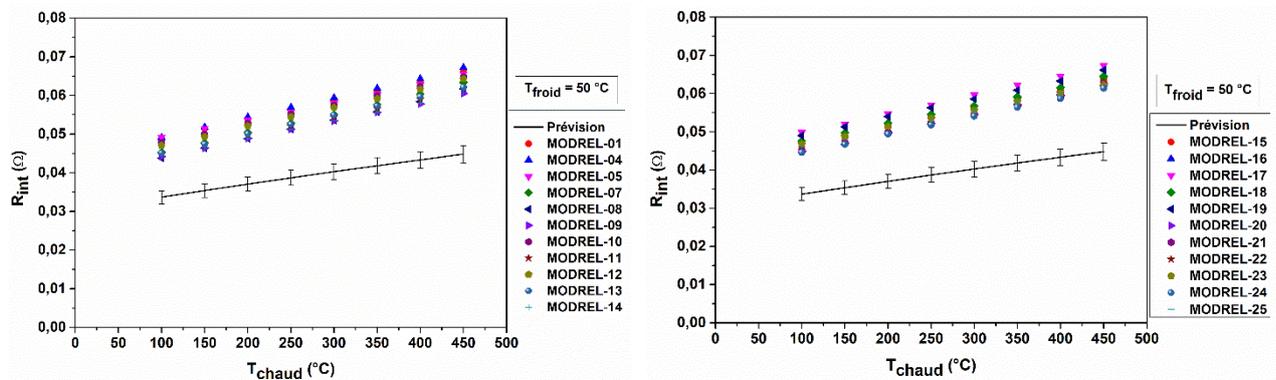


Figure III-6 : Mesures de R_{int} des différents MODREL en fonction de la température côté chaud. La ligne continue correspond au cas idéal.

Les résistances internes mesurées varient très peu d'un module à l'autre, y compris pour les modules 05 et 17 malgré leur résistance électrique plus élevée. Le fait d'appliquer une pression mécanique (10 bars) sur le module lors du test en température permet certainement d'améliorer le contact entre les différentes interfaces, compensant ainsi la défaillance de contact mesurée à température ambiante, sans pression. Les valeurs de R_{int} mesurées (de l'ordre 42 mΩ à 100°C à 60 mΩ à 450°C) sont nettement plus élevées par rapport au cas idéal (équation III.2), traduisant l'apparition de résistances de contact parasites entre les différentes interfaces du module (matériau TE/métallisation, métallisation/brasure et brasure/électrode). L'écart s'accroît légèrement quand le gradient de température augmente, ce qui peut être dû à l'apparition de micro-fissures aux interfaces résultant de l'effet combiné de l'élévation de température et donc de la dilatation des matériaux et des contraintes mécaniques engendrées par la mise sous pression, entraînant par voie de conséquence une augmentation de la résistance interne des GTEs. Les résistances de contact ont été estimées à partir de :

$$R_c = (R_{int}^{mesurée} - R_{int}^{prévue}) \cdot 2 \cdot N_{leg} \cdot A_{leg} \quad (\text{III-7})$$

donnant des valeurs moyennes variant de $150 \mu\Omega.cm^2$ à $100^\circ C$ jusqu'à $180 \mu\Omega.cm^2$ à $450^\circ C$.

La légère dispersion de résultats module à module peut s'expliquer par les variations de résistance électrique déjà observées jambe à jambe dans le chapitre II, surtout pour les jambes de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)$.

III.1.2.3 Puissance électrique maximale

Les valeurs mesurées de la puissance maximale produite pour les 22 modules, ainsi que la comparaison avec la puissance maximale théorique calculée à partir l'Equation III-5, sont présentées dans la Figure III-7.

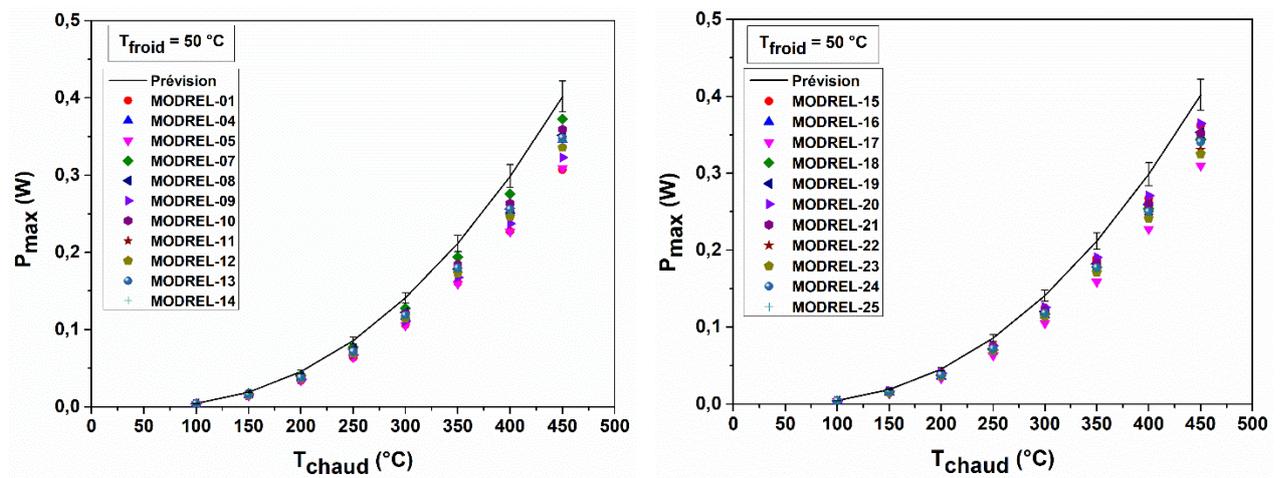


Figure III-7 : Mesures de P_{max} des modules TE jugés viables en fonction de la température côté chaud

Les différents GTEs présentent peu de variation de puissance module à module, avec une dispersion plus importante quand le gradient de température augmente, ce qui est lié aux variations de résistance interne module à module. En moyenne, en considérant tous les modules testés, la puissance maximale atteint $0,34 \text{ W}$ avec un écart type de $0,01(5) \text{ W}$. Ramenée à la surface des jambes en contact avec les substrats (soit $3 \times 3 \times 4 \text{ mm}^2$), une puissance surfacique moyenne de $0,96 \text{ W.cm}^{-2}$ est obtenue, pour un gradient de température de $400^\circ C$. Cette valeur est en général privilégiée quand on compare différents modules car elle ne tient pas compte du nombre de jambes. Les P_{max} des GTEs fabriqués sont cependant plus basses que les valeurs théoriques en raison des R_{int} plus élevées (Equation III-5) et l'écart entre les valeurs idéales et expérimentales s'accroît avec l'augmentation de température.

III.1.2.4 Rendement thermoélectrique

Généralement les performances d'un module thermoélectrique sont aussi évaluées à partir de son rendement, c'est-à-dire comme nous l'avons vu dans le chapitre I, du rapport entre la puissance électrique P générée par le module et la puissance thermique Q_c injectée côté chaud (équation I.7). Cependant, expérimentalement, la valeur de Q_c est difficile à déterminer en raison des pertes de chaleur parasites [2], [3], d'autant plus que les échantillons sont petits. Cette valeur

a néanmoins été estimée à partir de la puissance électrique qui traverse le module pendant la mesure en utilisant la valeur mesurée de la tension en circuit ouvert V_{oc} , et en supposant que la résistance thermique des GTEs est égale à celle mesurée au préalable uniquement sur les matériaux TE (on néglige les résistances thermiques de l'AlN, du Cu et de l'Ag qui ont des conductivités thermiques élevées par rapport aux matériaux TE) et que la résistance de contact thermique totale est nulle (ce qui est avéré quand une pression est appliquée sur le module). La puissance thermique traversant le module est donc estimée par la relation :

$$Q_c^{estimée} = V_{oc}^{mesurée} \cdot \kappa \cdot \frac{A}{S \cdot h} \quad (\text{III-8})$$

Le rendement maximal estimé est obtenu selon :

$$\eta_{max} = \frac{P_{max}^{mesurée}}{Q_c^{estimée}} \quad (\text{III-9})$$

Ce rendement estimé a été comparé au rendement idéal (Figure III- 8, ligne continue), en considérant une puissance thermique idéale calculée à partir de la valeur de la conductivité thermique moyenne (κ) des matériaux n et p selon :

$$Q_c = N_j \cdot \kappa \cdot \frac{A}{h} \cdot \Delta T \quad (\text{III-10})$$

Les valeurs de rendement maximal estimé des modules sont plus basses que les valeurs idéales, comme déjà observé dans le cas de la puissance maximale atteinte. L'écart entre les valeurs idéales et estimées s'accroît de même avec l'augmentation du gradient de température. En tenant compte de tous les modules testés, le rendement moyen est de 4,44 % avec un écart type de 0,12 %, pour un gradient de température de 400°C.

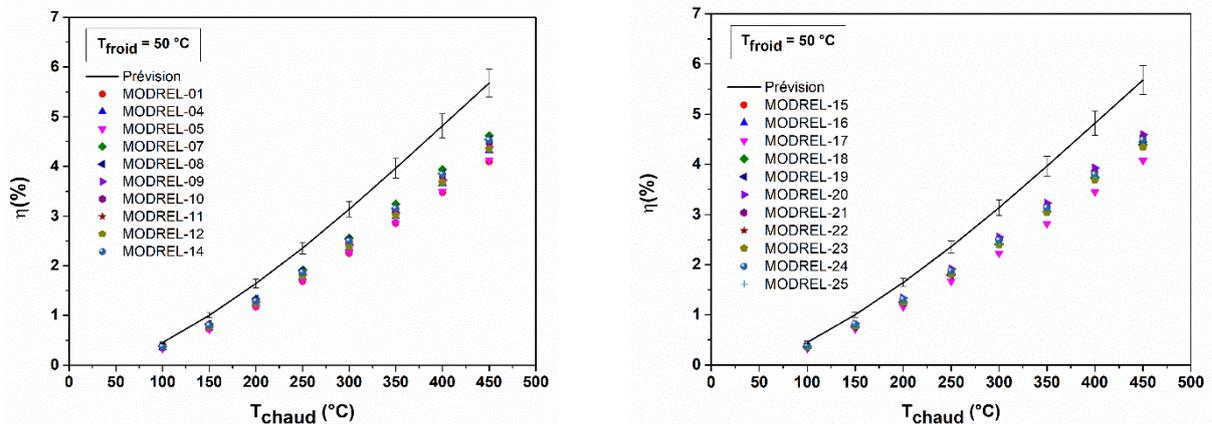


Figure III- 8 : Estimation de η_{max} des modules TE en fonction de la température côté chaud. Comparaison avec le cas idéal (ligne continue)

Très peu d'études ont porté sur les performances de modules TE à base de $Mg_2(Si,Sn)$ et de HMS. Nous pouvons toutefois noter les études de Nemoto *et al.* [4], qui n'ont utilisé que des

jambes de Mg_2Si (Sb) pour éviter les problèmes de différence de coefficient de dilatation thermique entre $Mg_2(Si,Sn)$ et $MnSi_{1+x}$ (environ $16-20 \times 10^{-6} K^{-1}$ contre $9-13 \times 10^{-6} K^{-1}$). Pour un GTE constitué de 10 jambes de Mg_2Si , ils ont obtenu une puissance surfacique optimale de $192 mW/cm^2$ pour un ΔT de $530^\circ C$ ($T_c = 600^\circ C$). Tarantik *et al.* [5] ont obtenu une puissance maximale de $270 mW/cm^2$ pour un ΔT de $513^\circ C$ pour un module constitué de 14 paires de jambes non dopées de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ et HMS. Nakamura *et al.* [6] ont obtenu une puissance maximale de $200 mW/cm^2$ pour un ΔT de $548^\circ C$ ($T_c = 587^\circ C$) avec un module constitué de 12 paires de jambes de Mg_2Si et $MnSi_{1,73}$. Skomedal *et al.* [7] ont obtenu une puissance maximale de $980 mW/cm^2$ (rendement de 3,7 % estimé par des calculs numériques par Comsol Multiphysics) pour un ΔT de $350^\circ C$ ($T_c = 405^\circ C$) pour un module constitué de 6 paires de jambes de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}(Sb)$ et $MnSi_{1,75}Ge_{0,01}$. Les performances des GTEs assemblés au cours du projet ANR RELIATEG, que ce soit au niveau de la puissance fournie ou du rendement, avec une puissance surfacique de $960 mW/cm^2$ pour un ΔT de $400^\circ C$ et un rendement de 4,4 % se situent donc au meilleur niveau pour des GTEs associant des matériaux TE à base de siliciures. Si l'on situe les performances de ces modules dans un contexte plus large incluant des modules fabriqués à partir d'autres matériaux TE, les résultats sont là aussi très encourageants puisqu'ils se trouvent de manière tout à fait honorable dans l'état de l'art des performances des GTEs comme le montre la Figure III-9 [8]. Ce résultat ouvre des perspectives d'amélioration aussi bien au niveau du procédé d'assemblage que du développement des matériaux.

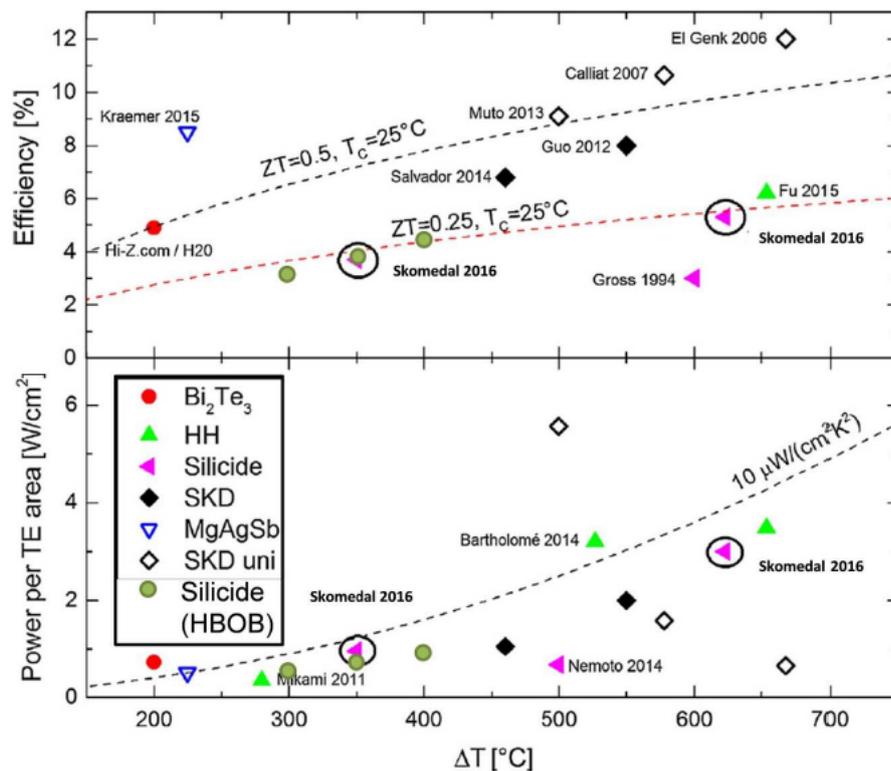


Figure III-9 : Comparaison des performances des modules TE assemblés lors de ce travail (points verts « Silicide (HBOB) ») avec l'état de l'art [7]

III.1.3 Conclusion

Les performances des modules synthétisés par HBOB ont été évaluées sur un banc de test au CEA-LITEN sous différentes conditions de température (50°C côté froid et de 100°C à 450°C côté chaud par pas de 50°C). Trois paramètres ont été extraits : la tension en circuit ouvert, la résistance interne et la puissance électrique maximale produite. Lorsque la température côté chaud est de 450°C, les GTEs produisent en moyenne une puissance électrique maximale de 345 mW (écart-type de 15 mW) pour une puissance surfacique de 960 mW/cm² (écart type de 43 mW/cm²), en ayant une résistance interne moyenne de 60,5 mΩ (écart-type de 1,9 mΩ) et une tension circuit-ouvert moyenne de 247 mV (écart-type de 6 mV). Le rendement thermoélectrique est égal à 3,8 % (écart-type de 0,1 %) qui permet de se situer au niveau de l'état de l'art mondial.

III.2 Simulation des performances des GTEs

L'objectif des simulations numériques est de comparer la puissance théorique que devrait générer un GTE tel que fabriqué (en tenant compte de la géométrie, des propriétés en température des matériaux et des résistances de contact mesurées) avec les résultats expérimentaux obtenus précédemment. Des simulations numériques des performances des modules thermoélectriques composés des couples Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)/MnSi_{1,77} ont donc été réalisées à l'Institut Jean Lamour, en collaboration avec le Dr Soufiane El Oualid, en nous plaçant dans des conditions aux limites qui respectent les conditions de mesure. Nous avons aussi testé les performances potentielles du couple Mg₂Si_{0,9}Sn_{0,1}(Sb)/MnSi_{1,77} afin de voir quelles seraient les pertes avec l'utilisation d'un matériau moins riche en étain mais plus stable sous air. Nous avons utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics version 5.3a. qui permet de résoudre un système d'équations aux dérivées partielles couplées et ainsi de pouvoir simuler des problèmes multi-physiques complexes, c'est-à-dire des problèmes impliquant plusieurs physiques (électrique, mécanique, thermique, électromagnétique, optique, fluide, ...) différentes. La modélisation d'un dispositif thermoélectrique faisant intervenir les équations relatives aux transferts de chaleur et aux phénomènes électriques, COMSOL Multiphysics est donc parfaitement adapté à notre besoin. Différentes options existent pour résoudre les équations selon la nature des propriétés physiques ou chimiques à modéliser. Nous avons ainsi utilisé les modules nommés "thermique" et "électrique" et le couplage multi-physique.

Le processus de modélisation et de simulation numérique sous COMSOL Multiphysics implique plusieurs étapes :

Etape 1 : définition de la géométrie du module thermoélectrique ;

Etape 2 : définition des propriétés thermoélectriques des matériaux constituant les modules ;

Etape 3 : définition des équations décrivant les effets thermoélectriques ;

Etape 4 : définition des conditions aux limites ;

Etape 5 : définition du maillage de la géométrie du module thermoélectrique ;

Etape 6 : calcul par la méthode des éléments finis ;

Etape 7 : analyse des résultats.

III.2.1 Géométrie et propriétés thermoélectriques des matériaux

La Figure III-10 présente les dimensions de chaque composant constituant le module thermoélectrique utilisé au cours de cette étude. Les dimensions des jambes ont été considérées égales soit à $2,5 \times 2,5 \times 4,6 \text{ mm}^3$ (taille des jambes pour les modules à 16 jambes fabriqués traditionnellement par HBOB), soit à $3 \times 3 \times 4,6 \text{ mm}^3$ (taille des jambes pour les modules à 4 jambes fabriqués par HBOB dans le cadre du projet *RELIAATEG*). Nous n'avons pas tenu compte des interfaces Ni/Ti/Au, car trop fines et n'intervenant pas dans la résistance de contact électrique.

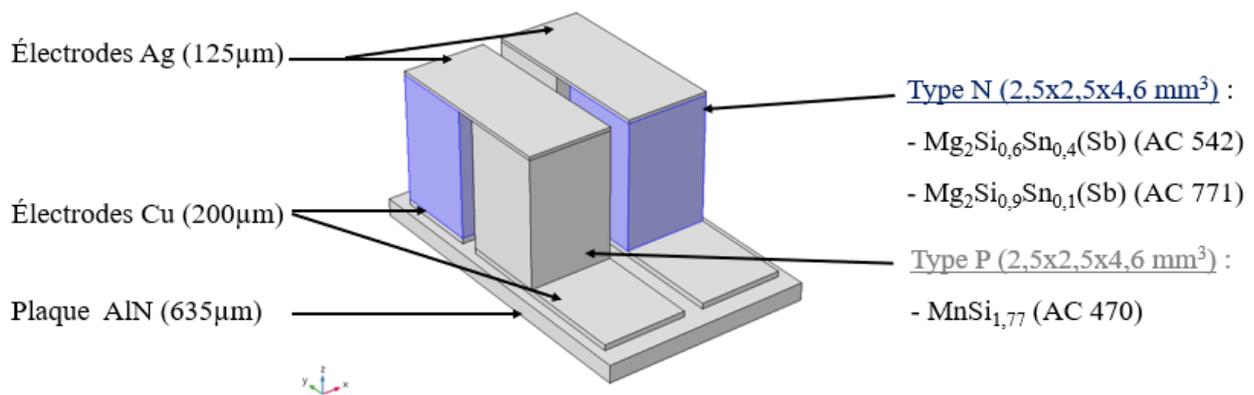


Figure III-10 : Géométrie des assemblages constituant le GTE à 4 jambes

La Figure III-11 montre les dépendances en température des trois coefficients de transport σ (résistivité électrique), S (coefficient Seebeck) et κ (conductivité thermique totale) qui ont été utilisées pour la simulation numérique. La dépendance en température du facteur de mérite $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ qui en résulte est aussi donnée. Toutes ces données expérimentales ont été fournies par HBOB.

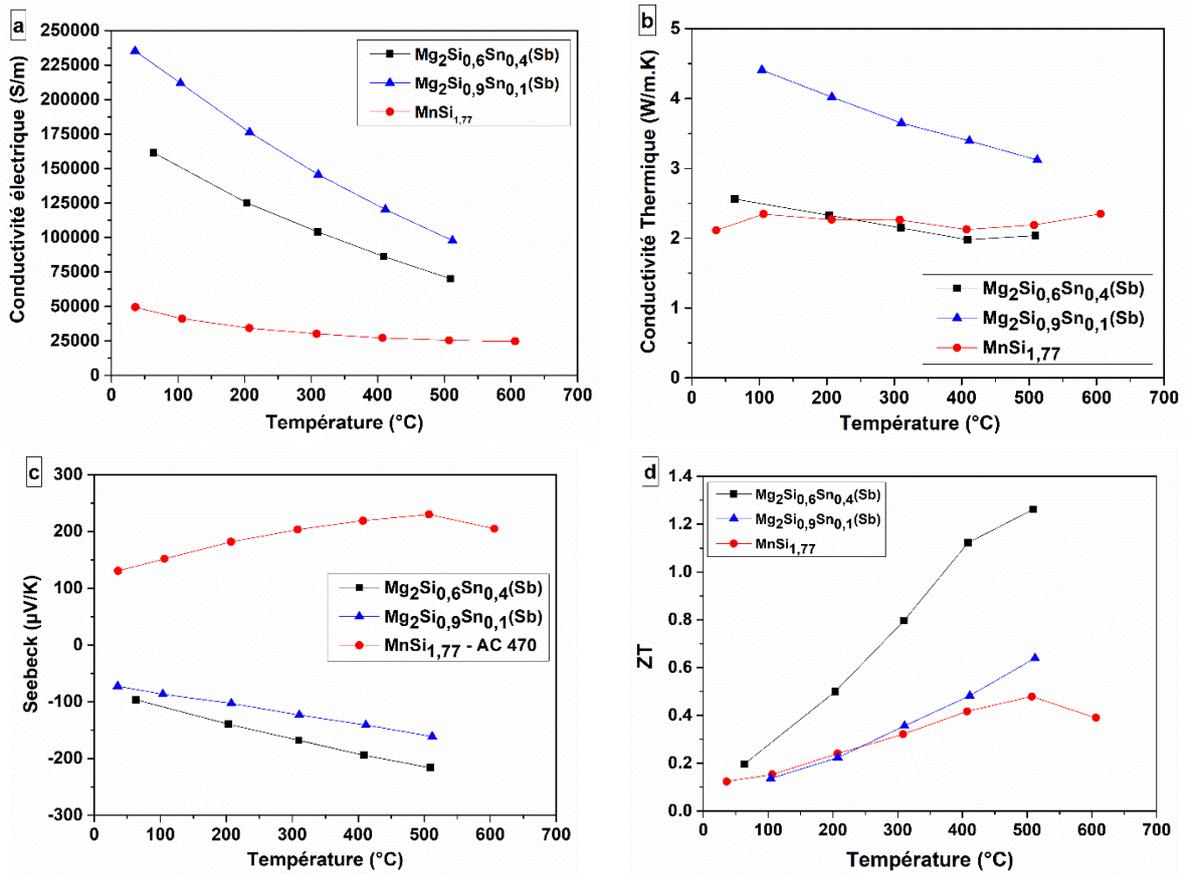


Figure III-11 : Propriétés thermoélectriques de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)$, $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}(Sb)$ et $MnSi_{1,77}$: (a) conductivité électrique, (b) conductivité thermique, (c) coefficient Seebeck, (d) Facteur de mérite ZT

Les différentes dépendances en température sont simulées par un polynôme dont les valeurs sont données dans le *Tableau III- 1* et *Tableau III- 2*. Dans ce tableau sont aussi données les propriétés de tous les matériaux considérés. Des résistances de contact électrique du côté chaud (entre le cuivre et le matériau TE) et du côté froid (entre l'argent et le matériau TE) ont été introduites dans la simulation, à partir des valeurs estimées précédemment ($38 \mu\Omega.cm^2$ pour le type p et $17 \mu\Omega.cm^2$ pour le type n). Nous n'avons pas tenu compte du brasage à l'argent, car il n'introduit pas a priori de résistance de contact parasite.

Tableau III- 1 : Valeurs des polynômes pour simuler les dépendances en température des matériaux TE

	$Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)$	$Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}(Sb)$	$MnSi_{1,77}$
S [µV/K]	$-75,87 - 0,33T + 9 \cdot 10^{-5}T^2$	$-66,22 - 0,19T + 8 \cdot 10^{-5}T^2$	$123 + 0,2T + 0,0005T^2$
σ [S/m]	$181750 - 341,8T + 0,37T^2$	$248992 - 378,8T + 0,13T^2$	$53779 - 136,4T + 0,2T^2$
κ [W/m.K]	$2,57 + 0,0004T - 1 \cdot 10^{-5}T^2$	$4,89 - 0,005T + 4 \cdot 10^{-6}T^2$	$2,0 + 0,004T - 2 \cdot 10^{-5}T^2$
C_p [J/kg.K]	$0,71 - 1 \cdot 10^{-4}T + 5 \cdot 10^{-7}T^2$	$0,80 + 0,0004T - 1 \cdot 10^{-6}T^2$	$0,5 + 0,001T - 3 \cdot 10^{-6}T^2$

Tableau III- 2: Valeurs des polynômes pour simuler les dépendances en température des autres matériaux

	AIN	Ag	Ni	Cu
S [$\mu\text{V/K}$]		$1,60 \cdot 10^{-5} + 1,58 \cdot 10^{-8}T - 1,72 \cdot 10^{-9}T^2$	$7,24 \cdot 10^{-6} + 4,50 \cdot 10^{-8}T - 1,56 \cdot 10^{-10}T^2$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
σ [S/m]		$1/(-1,81 \cdot 10^{-9} + 6,07 \cdot 10^{-11}T - 3,08 \cdot 10^{-15}T^2)$	$1/(-3,61 \cdot 10^{-8} + 5,58 \cdot 10^{-10}T - 1,19 \cdot 10^{-12}T^2)$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
κ [W/m.K]	$960,0 - 3,33T + 0,004T^2$	$419,87 + 0,10T - 2,94 \cdot 10^{-4}T^2$	$185,38 - 0,64T + 0,0016T^2$	400
C_p [J/kg.K]	$170,21 - 2,02T + 0,032T^2$	$225,71 + 0,02T + 5,01 \cdot 10^{-5}T^2$	$-90,39 + 4,50T - 0,015T^2$	385

III.2.2 Equations décrivant les effets thermoélectriques

La modélisation des effets thermoélectriques par le logiciel COMSOL MP s'appuie sur la résolution des équations couplées suivantes :

- Transfert de chaleur :

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + [\kappa] \vec{\nabla} T + \vec{q} = \vec{E} \vec{J} \quad \text{(III-11)}$$

- Densité de courant :

$$\vec{J} = [\sigma] \vec{E} + \vec{J}_e \quad \text{(III-12)}$$

avec

$$\vec{q} = [\pi] \vec{J} \quad \text{(III-13)}$$

$$[\pi] = [S] T \quad \text{(III-14)}$$

$$\vec{J}_e = -[\sigma][S] \vec{\nabla} T \quad \text{(III-15)}$$

où C_p est la chaleur spécifique, \vec{q} est le flux thermique, \vec{J} la densité de courant, \vec{E} le champ électrique.

La résolution par éléments finis de ces équations différentielles permet de déterminer la température T et le potentiel électrique V et donc de déduire la densité de courant \vec{J} et le flux de chaleur \vec{q} [8], [9] en tout nœud du maillage, puis, par interpolation, de connaître la solution entre les nœuds.

III.2.3 Conditions aux limites

Il est nécessaire de préciser les conditions initiales aux limites représentatives du module assemblé réel. Ainsi, la température côté froid est définie égale à 50°C et constante, tandis que la température côté chaud prend plusieurs valeurs de 100 à 450°C par pas de 50°C. Une résistance

de charge (R_{charge}) est rajoutée en série côté froid entre l'électrode gauche mise à la masse ($V=0$ V) et l'électrode droite qui consiste en un terminal de collecte du courant (Figure III-12). Nous obtenons ainsi un circuit électrique fermé et pouvons alors sonder les tensions et les intensités électriques aux bornes du générateur. L'ensemble des autres faces du générateur sont isolées thermiquement et électriquement.

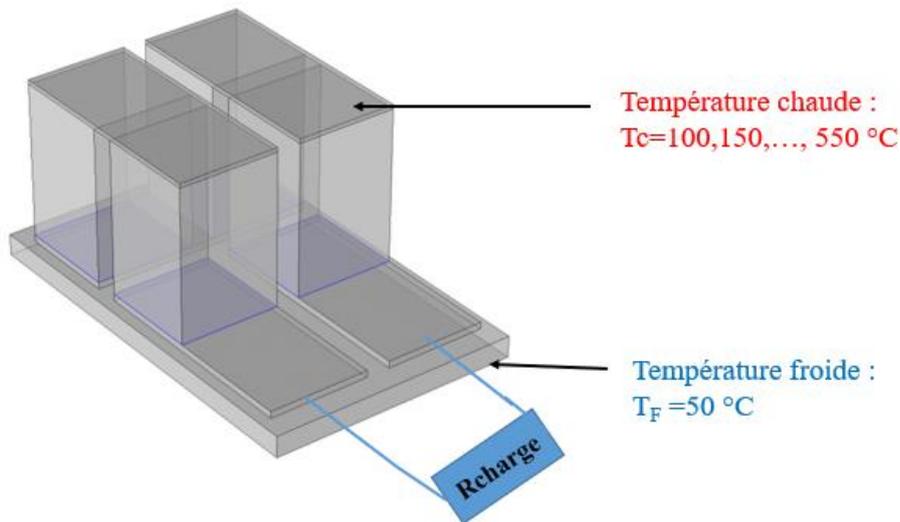


Figure III-12 : Conditions électriques et thermiques aux limites imposées au module assemblé

III.2.4 Maillage de la géométrie du module thermoélectrique

La fonction de maillage adaptatif de COMSOL MP a été utilisée pour déterminer un maillage correct du module à base d'éléments tétraédriques linéaires. Le maillage est la discrétisation de la géométrie en un certain nombre de mailles et de nœuds ; toutes les équations gouvernantes sont résolues par la méthode des éléments finis appliquée à ces petits nœuds discrétisés [10]. En général, le maillage doit respecter certaines normes de qualité, notamment le paramètre d'asymétrie s , défini comme étant le rapport du volume de l'élément sur le rayon de la sphère (ou cercle) circonscrite à l'élément, doit être compris entre 0,5 et 1, pour permettre une convergence des calculs tout en n'affectant pas la cohérence des résultats par des erreurs numériques. L'asymétrie est en particulier sensible aux grands angles, aux petits angles et à l'anisotropie. Si le maillage est affiné, la convergence peut être assurée. Par conséquent, les éléments ne doivent pas être trop plats ou trop déformés, ce qui engendrerait des erreurs de calcul importantes, en particulier dans les zones de fort gradient ou de forte courbure géométrique. Le nombre de nœuds de calcul doit également être suffisant pour ne pas omettre des phénomènes physiques locaux, tout en conservant un temps de calcul raisonnable. La Figure III-13 montre le maillage utilisé dans ce travail, respectant les critères énoncés précédemment.

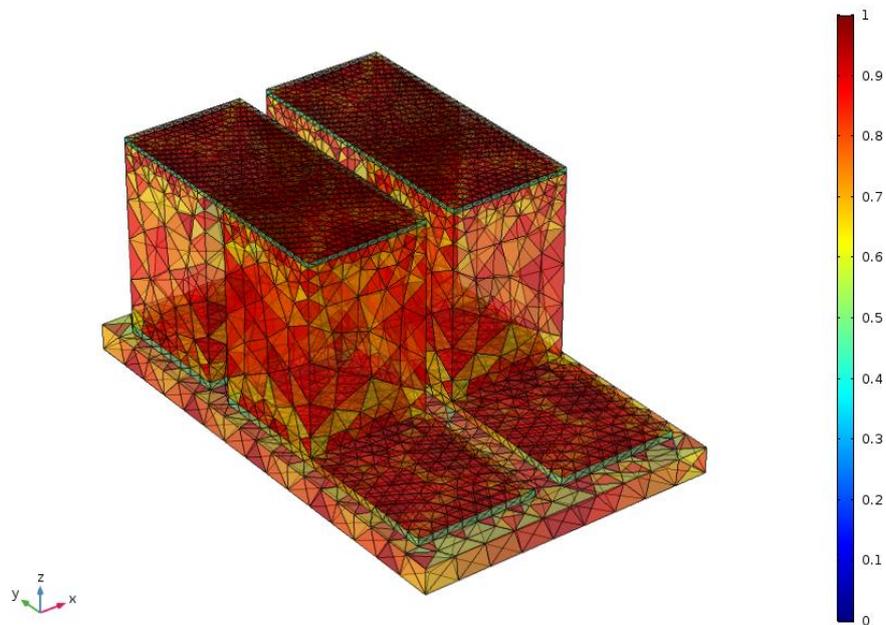


Figure III-13 : Asymétrie en volume du maillage avec des éléments tétraédriques du module thermoélectrique

Dans notre cas, nous avons travaillé avec 23828 éléments tétraédriques. Le maillage obtenu présente une bonne qualité avec un s de 0,6. La valeur 0 du code couleur (Figure III-13) indique un maillage de très mauvaise qualité alors que la valeur 1 indique un maillage d'excellente qualité. Le maillage est plus fin au niveau des interfaces où de nombreux matériaux interviennent.

III.2.5 Résultats et discussion

A partir des résultats de la simulation, il est possible de représenter les distributions de température et de tension dans les GTEs étudiés ($\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ et $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{Sb})$) ainsi que les champs de densité de courant et de flux de chaleur obtenus pour une résistance de charge que nous avons choisi égale à 65Ω (Figure III-14). Nous observons que les isothermes et les équipotentielles sont obtenus dans les matériaux thermoélectriques parallèlement à leur surface et ne dépendent donc que de la variable de cote z . De même, les flux de charge et de chaleur sont orientés dans les jambes dans la direction z .

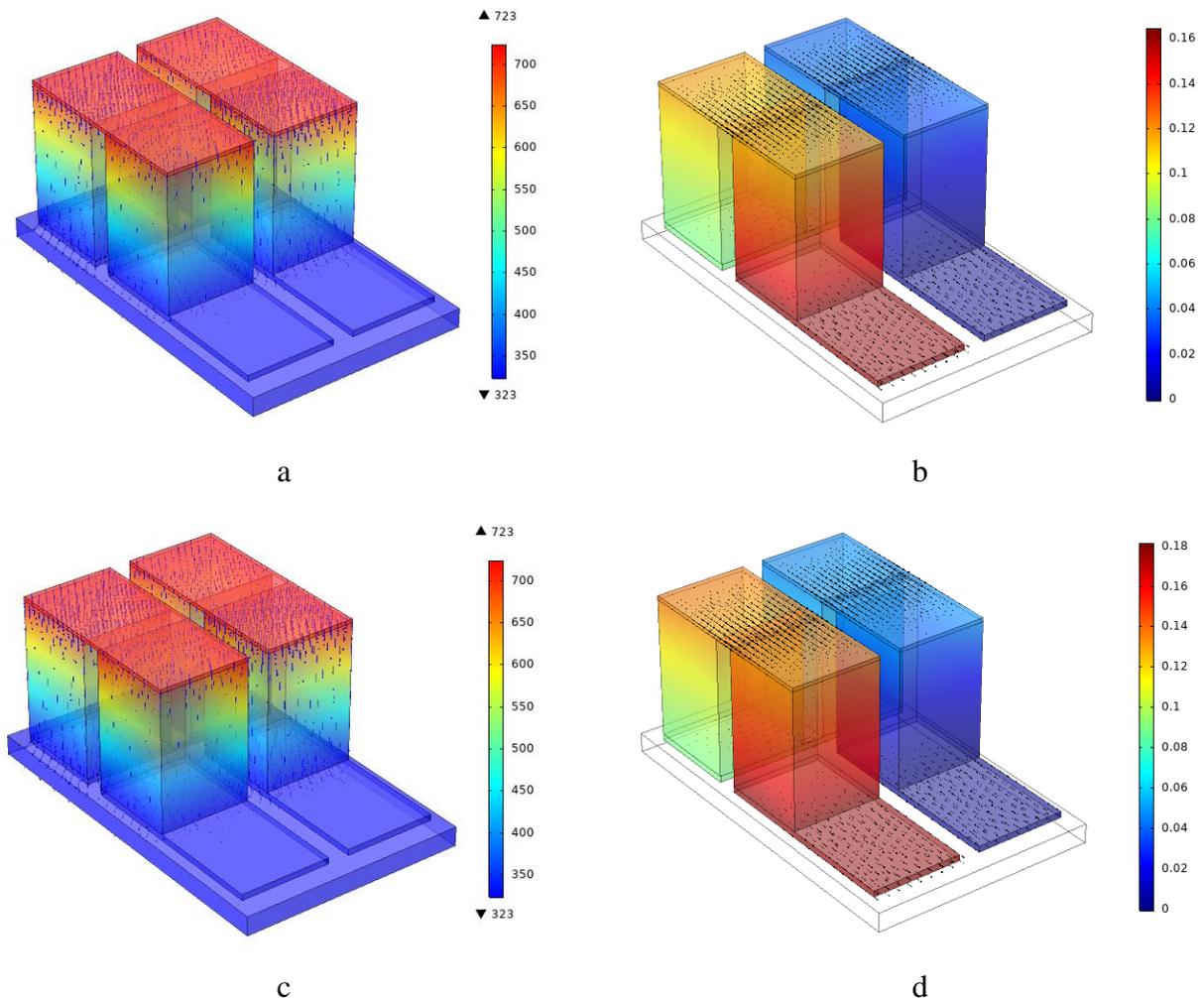


Figure III-14 : a Distribution de la température pour $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{Sb})$
 b Distribution de la tension pour $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{Sb})$
 c Distribution de la température pour $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$
 d Distribution de la tension pour $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$

$R_{charge} = 65 \text{ m}\Omega$, $T_{chaud} = 450^\circ\text{C}$ (723 K sur figure). Les flèches sur les schémas correspondent au sens des flux de chaleur et des densités de courant. La longueur des flèches dans les figures est proportionnelle à la grandeur représentée.

L'évolution de la puissance électrique de sortie en fonction de la résistance de charge (ce qui correspond à une variation de l'intensité) est tracée à la Figure III-15. Le maximum de puissance est obtenu quand la résistance de charge est égale à la résistance interne du module. Ce maximum est décalé légèrement vers une plus haute résistance de charge quand la température augmente, lié à une plus grande résistance interne que nous avons déjà observée précédemment. La puissance électrique augmente régulièrement avec la température côté chaud, avec une valeur maximale de 0,70 W pour le module $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ et de 0,59 W pour le module $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{Sb})$. La diminution de la teneur en étain dans la jambe n contribue à baisser légèrement la puissance électrique, ce qui est conforme aux moins bonnes performances thermoélectriques du matériau lui-même. Cependant, la valeur de la puissance électrique obtenue pour le module $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{Sb})$ demeure intéressante.

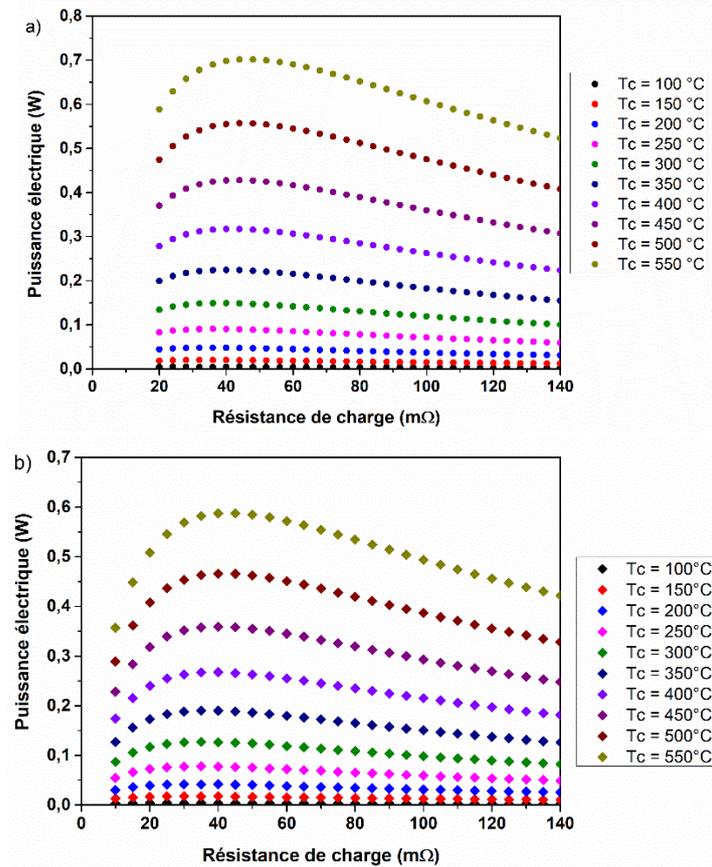


Figure III-15 : Puissance électrique en fonction de la résistance de charge pour a) le GTE $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ et b) le GTE $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{Sb})$

La Figure III-16 compare les données expérimentales obtenues avec quelques modules avec les résultats de la puissance électrique et du rendement obtenus par simulation. Dans le cas du module $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$, les valeurs simulées sont plus élevées que les valeurs expérimentales, l'écart augmentant avec la température du côté chaud. Pour $T_c = 450^\circ\text{C}$, la perte est de l'ordre de 25 % sur la puissance et de 12 % sur le rendement. Ces résultats montrent qu'il reste des améliorations à apporter pour avoir un contact électrique parfait au niveau de toutes les interfaces, ce qui est toujours un challenge pour l'expérimentateur. Le calcul montre aussi que le module $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{Sb})$ a des performances dignes d'intérêt mais légèrement plus faibles que celles du module $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$. La simulation indique une perte de 17 % sur la puissance et de 25 % sur le rendement.

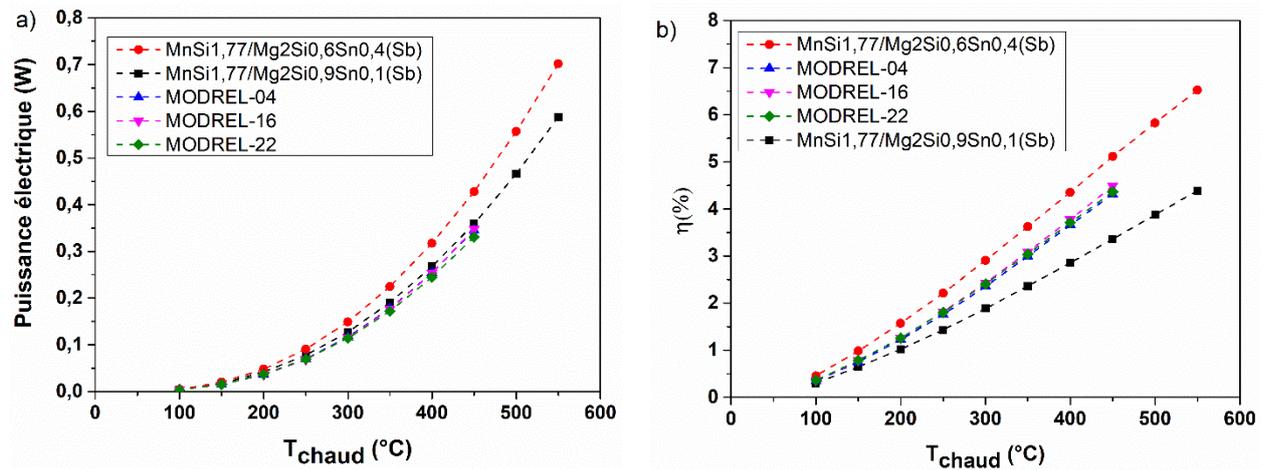


Figure III-16 : Puissance électrique maximale (a) et rendement maximal (b) en fonction de la température côté chaud pour différents modules $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ et $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{Sb})$

III.2.6 Conclusion

La modélisation des modules thermoélectriques par le logiciel COMSOL Multiphysics a permis de mettre en évidence que les performances des modules fabriqués, déjà bonnes par rapport à l'état de l'art, pourraient encore être améliorées si les résistances de contact aux interfaces pouvaient être diminuées. Elle a aussi permis de montrer que l'utilisation de matériaux de type n avec une plus faible quantité en étain dans les modules TE reste à envisager même si leur performance en terme de puissance et de rendement est plus faible que pour les matériaux plus fortement chargés en étain.

III.3 Stabilité des modules

Puisque la reproductibilité des performances est très bonne entre les différents modules, certains d'entre eux ont ensuite été choisis aléatoirement pour effectuer des tests de stabilité. Ces tests ont été réalisés par le CEA dans le but d'étudier leur aptitude à résister mécaniquement et chimiquement sous contrainte thermique, dans des conditions de température et d'atmosphère les plus représentatives des conditions réelles de leur utilisation future et donc des applications visées. Dans le cadre du projet *RELIALEG*, le partenaire industriel HBOB ne vise pas d'application particulière des modules fabriqués. Il souhaite connaître les conditions limites d'utilisation des modules actuels dans des conditions standards et comprendre aussi pourquoi les modules présentent des défaillances afin de pouvoir y remédier dans le futur.

Deux modes de fonctionnement des GTEs $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ ont été envisagés :

- sous un gradient de température fixe, comme par exemple pour récupérer de l'énergie en continu sur une ligne de matériaux en fusion dans les industries des ciments ou de forgeage [11], [12].

- sous un gradient de température variable, comme par exemple pour récupérer de l'énergie à partir des gaz d'échappement d'un véhicule à moteur, la température variant selon les conditions de conduite (démarrage, accélération, conduite sur route, autoroute, ...) [13], [14]. Un GTE, installé sur une telle ligne, est ainsi soumis à de nombreux cycles de chauffage/refroidissement, rendant son utilisation beaucoup plus complexe que dans le cas d'une installation sur une ligne à flux de chaleur constant.

Tous les tests de fiabilité ont été effectués sur le banc de mesure décrit (Figure III-3), avec un relevé des paramètres courant-tension et puissance-tension aux bornes du module dans les conditions décrites dans les paragraphes dédiés.

III.3.1 Résultats des tests de stabilité à gradient de température fixe

Pour les tests de stabilité sous un gradient de température fixe, la température côté froid du module est fixée à 50°C. Plusieurs valeurs ont été testées pour le côté chaud (entre 250 à 500°C). La durée de maintien du gradient est au maximum de 500 h, durée suffisamment longue pour activer les phénomènes d'oxydation et/ou de diffusion. Le relevé des caractéristiques courant-tension et puissance-tension est effectué régulièrement. Une fois la température côté chaud atteinte, les paramètres résistance interne R_{int} , tension à circuit ouvert V_{OC} et puissance maximale P_{max} sont déterminés. Différentes atmosphères ont aussi été testées : air ou vide primaire sous une légère pression d'azote. Le *Tableau III- 3* résume les conditions des différents tests de stabilité réalisés sous gradient de température fixe.

Tableau III- 3: Conditions des tests de stabilité réalisés sous un gradient de température fixe

MODREL		20	15	19	04	18	12	01	16
Atmosphère		air			vide primaire			air	
Pression		900 mbar			20 mbar N ₂			900 mbar	
$T_{\text{côté chaud}}$	250°C	500 h							
	350°C		100 h	500 h	500 h	500 h	500 h		
	500°C							48 h	48 h

III.3.1.1 Test de stabilité à 250°C sous air

Ce test a été réalisé afin de vérifier que, sous air, les GTEs conservent leur performance pendant un temps suffisamment long à une température intermédiaire (250°C). A cette température, aucune dégradation des matériaux $Mg_2(Si,Sn)$ n'avait été signalée dans la littérature (cf chapitre I). Les variations des paramètres P_{max} , R_{int} et V_{oc} , ramenés à leur valeur au temps 0, en fonction de la durée sous air à 250°C, sont présentées à la Figure III-17. Les mesures sont effectuées toutes les 10 heures.

Dans les conditions testées, le module préserve les performances initiales durant toute la durée de fonctionnement. La puissance électrique maximale évolue peu ($\Delta P_{max} = + 1,1 \%$) alors que la résistance électrique interne ($\Delta R_{int} = + 10,6 \%$) et la tension à circuit-ouvert ($\Delta V_{oc} = + 5,8 \%$) sont en légère augmentation, surtout marquée au cours des premières dizaines d'heure. Cela pourrait être dû à la stabilisation du matériau thermoélectrique (augmentation de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck due à une modification de la quantité des porteurs de charge).

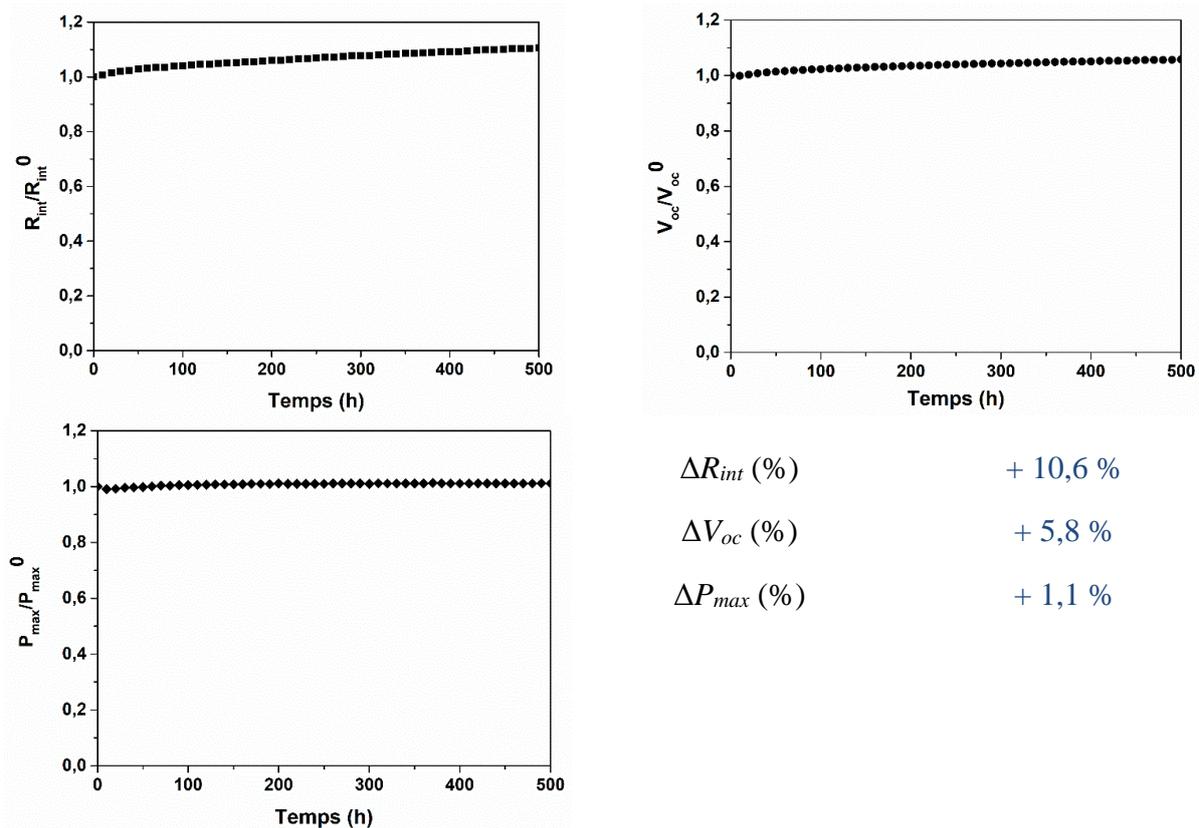


Figure III-17 : Variations relatives de P_{max} , R_{int} et V_{oc} du MODREL-20 en fonction du temps sous air ($T_{chaud} = 250^{\circ}\text{C}$, $T_{froid} = 50^{\circ}\text{C}$)

A l'issue du test, les jambes de type n de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ présentent un aspect bleuté, déjà observé pour les jambes initiales, et les jambes de type p de $\text{MnSi}_{1,77}$, un aspect gris. Aucune dégradation du GTE n'est visible à l'œil (Figure III-18).

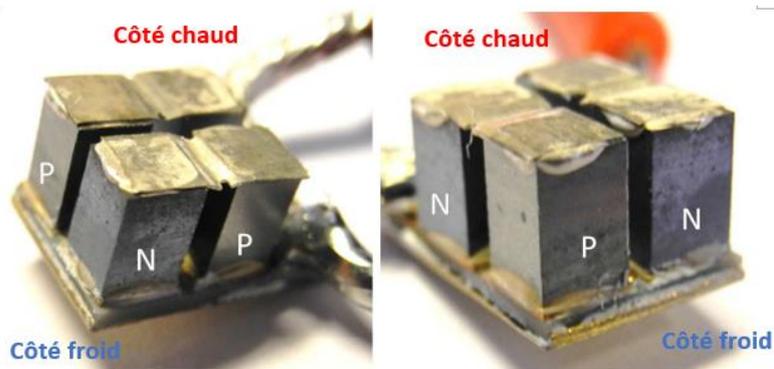


Figure III-18 : Photos du MODREL-20 après 500 h sous air ambiant ($T_{chaud} = 250^{\circ}\text{C}$)

III.3.1.2 Test de stabilité à 350°C sous air

Des tests de stabilité ont été effectués à une température de 350°C sous air, sur une durée de 500 h. Cette température correspond, comme nous l'avons vu dans la littérature [15], à la température à laquelle le MgSi_2 ou les alliages $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ commencent à s'oxyder. La Figure III-19 présente les résultats du test, avec un relevé des paramètres P_{max} , R_{int} et V_{oc} toutes les 10 heures, montrant clairement un problème au bout de 300 h de fonctionnement.

Lors des 300 premières heures de test, R_{int} et V_{oc} augmentent légèrement, dans les mêmes proportions que lors du traitement à 250°C. Par contre, P_{max} diminue de l'ordre de 20 %. Ceci pourrait être dû à l'apparition de fissures verticales dans un des matériaux thermoélectriques, n'engendrant de variation ni de V_{oc} , ni de R_{int} .

Au-delà de 300 heures, R_{int} augmente brutalement : en quelques dizaines d'heures le contact électrique est rompu. Parallèlement, la courbe de V_{oc} diminue montrant que le contact thermique se dégrade fortement. La défaillance du GTE est clairement visible sur son aspect extérieur (Figure III-20) avec une dégradation des jambes $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$. Côté chaud, une couche noire s'est développée à partir de laquelle partent des fissures. La très forte augmentation de R_{int} observée précédemment est probablement due à la présence de cette couche qui doit être isolante. De même, la présence d'une couche isolante thermiquement pourrait expliquer la baisse de V_{oc} en modifiant le gradient thermique de part et d'autre des jambes $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$. Par ailleurs, les jambes $\text{MnSi}_{1,77}$ sont intactes bien qu'une coloration brune apparaisse côté chaud.

La dégradation thermique a été observée dans la littérature lorsque le MgO formant au début une couche protectrice n'assure plus son rôle, et cela est d'autant plus drastique que la teneur en étain dans $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ est importante [15]. L'apparition du phénomène de 'peste' (transformation sous forme de poudre d'un matériau soit sous l'action d'une transformation cristallographique comme pour l'étain, soit sous l'action d'un mécanisme d'oxydation comme pour MoSi_2 et mis en évidence par Von Filzer [16]) est invoquée. Dans l'étude de Skomedal *et al.* [15], le matériau $\text{Mg}_2\text{Si}_{x-1}\text{Sn}_x$ se décompose après 48 h sous air à 430°C pour $x = 0,6$ et au-delà de 450°C pour $x = 0,4$. Dans le cas de notre GTE, les jambes $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ ont été décomposées à plus basse température (350°C) mais au bout de 300 h. Il y a donc un compromis à trouver entre effets thermodynamique et cinétique. La dégradation observée est décevante car elle ne permet pas d'atteindre l'objectif fixé d'une bonne tenue du module à 400°C sous air. Un revêtement protecteur sera donc absolument nécessaire.

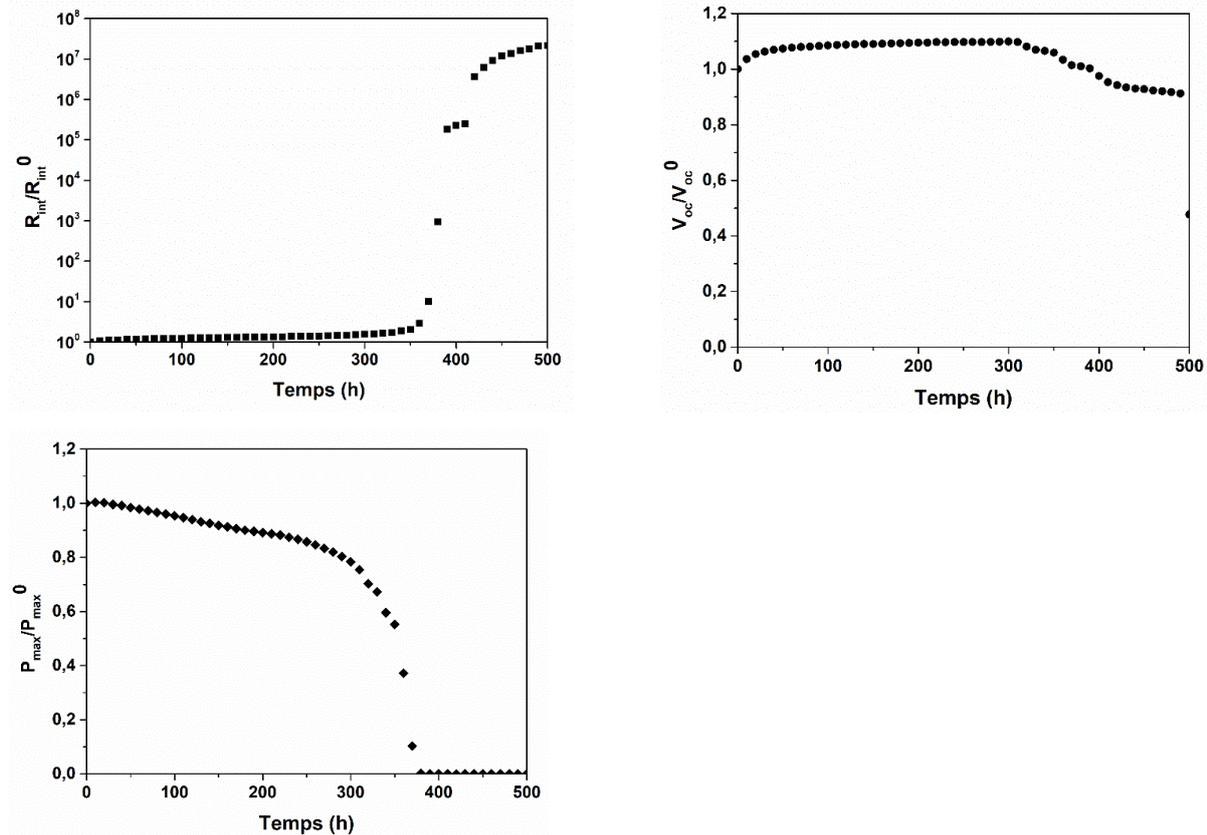


Figure III-19 : Variations relatives de P_{max} , R_{int} et V_{oc} en fonction du temps sous air du MODREL-19 ($T_{chaud} = 350^{\circ}\text{C}$, $T_{froid} = 50^{\circ}\text{C}$)

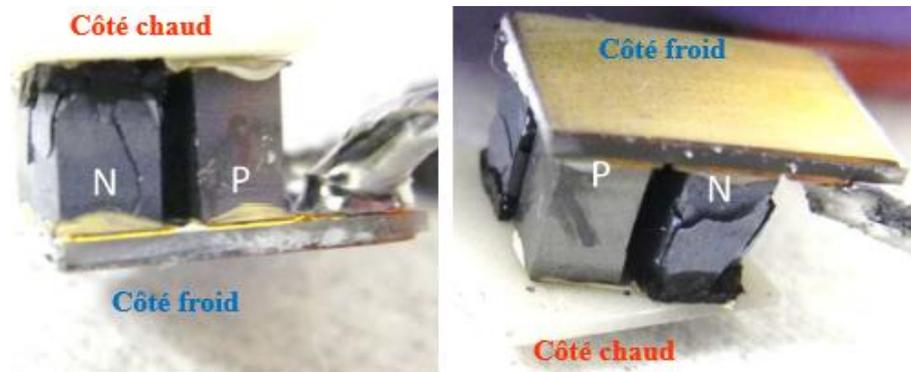


Figure III-20 : Photos du MODREL-19 après 500 h sous air ambiant ($T_{chaud} = 350^{\circ}\text{C}$)

III.3.1.3 Test de stabilité à 350°C sous vide primaire

Le banc de test est équipé d'une enceinte étanche reliée à une pompe primaire permettant d'atteindre un vide primaire de l'ordre de 1 mbar. Cette enceinte peut aussi être remplie d'un gaz neutre. Les tests ont été effectués sous une pression d'azote de 20 mbar, pour assurer de bonnes mesures de la température. Un test de stabilité a été réalisé à 350°C sous vide primaire d'azote afin d'étudier l'influence de l'oxygène sur les phénomènes de dégradation. Deux modules ont été testés dans un premier temps pour voir la reproductibilité des résultats. Un des module a présenté des défaillances dès 300 h d'utilisation alors que l'autre a tenu durant les 500 h de test (MODREL-18). Un test complémentaire a alors été réalisé avec le MODREL-12, en purgeant

l'enceinte sous vide et sous azote quatre fois avant la réalisation du test (pour MODREL-18, il n'y avait eu qu'une purge) afin de tester l'influence d'une teneur résiduelle en oxygène dans la chambre. Les résultats des MODREL-12 et 18 sont représentés Figure III-21.

Après 500 heures de test dans ces conditions où la pression partielle d'oxygène est faible, les deux modules présentent une légère augmentation de R_{int} et V_{oc} accompagnée d'une faible diminution de P_{max} au cours du temps mais sans dégradation. Les variations sont cependant nettement plus faibles pour MODREL-12 que pour MODREL-18, pour lequel la chambre avait été purgée plusieurs fois, montrant l'influence néfaste de traces résiduelles d'oxygène. Visuellement, l'extérieur des modules semble intact (Figure III-22) ce qui ouvre des perspectives sur l'utilisation des modules dans cette gamme de température sous vide primaire.

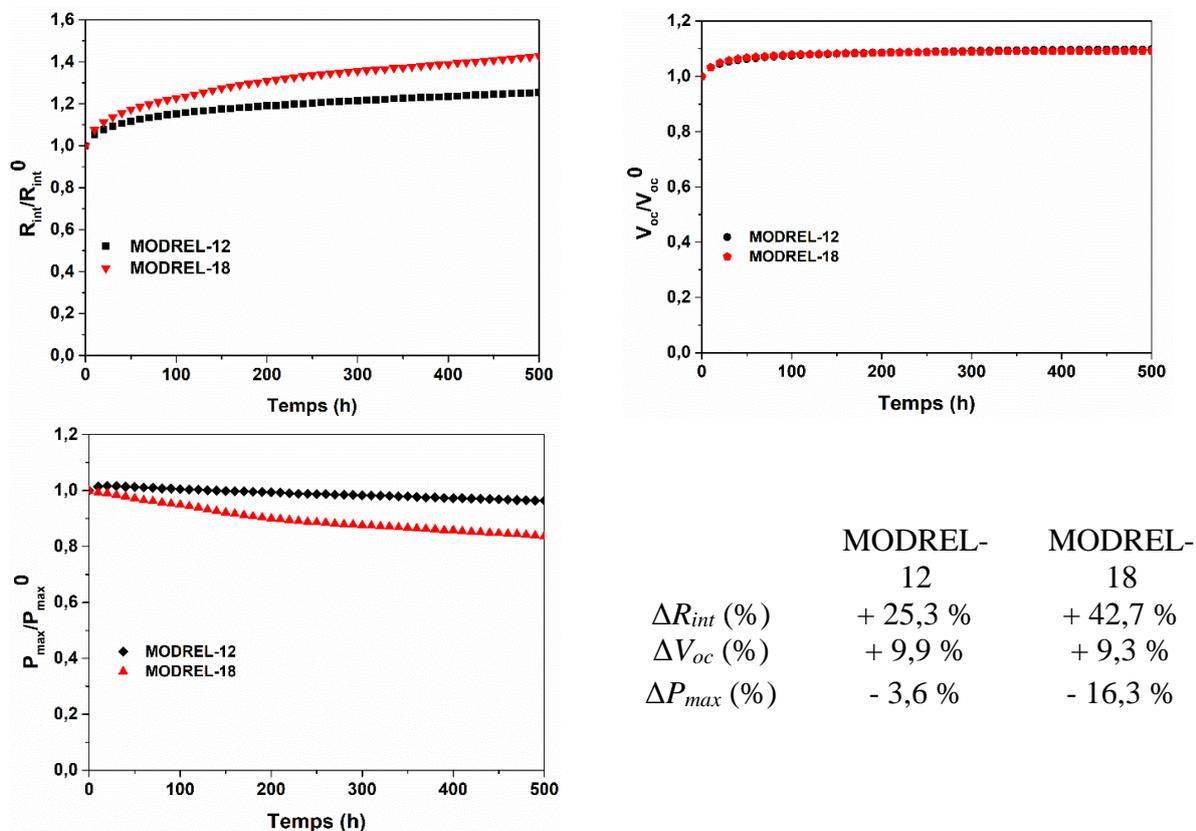


Figure III-21 : Variations relatives de P_{max} , R_{int} et V_{oc} en fonction du temps sous vide primaire d'azote des MODREL-18 et MODREL-12 ($T_{chaud} = 350^{\circ}\text{C}$)

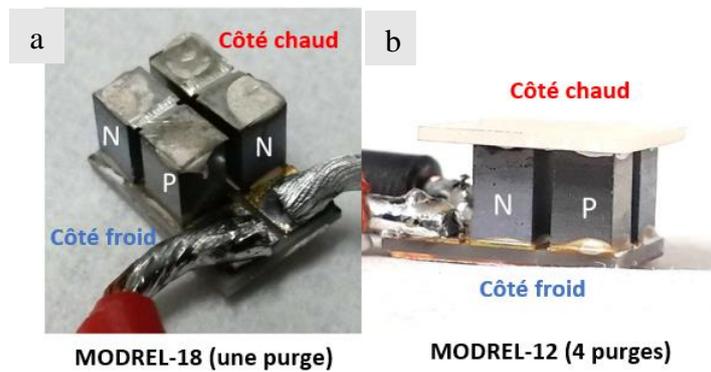


Figure III-22 : Photos des MODREL-18 (a) et MODREL-12 (b) après 500 h sous vide primaire d'azote ($T_{chaud} = 350^{\circ}\text{C}$). Aucune dégradation visuelle n'est apparente. La céramique que l'on observe côté chaud MODREL-12 est la céramique de liaison placée entre le module et le piston pneumatique pour favoriser la rigidité de l'ensemble.

III.3.1.4 Test de stabilité à 500°C sous air

Un vieillissement accéléré a été réalisé par le biais d'un test à 500°C pendant 48 heures sous air, avec une prise des paramètres V_{oc} , R_{int} et P_{max} toutes les heures. Les relevés des mesures obtenues pour les modules MODREL-01 et MODREL-16 sont représentés à la Figure III-23. Une dégradation très sévère des trois paramètres mesurés est observée dès 3 heures de test avec la perte et/ou l'endommagement des contacts électriques et thermiques.

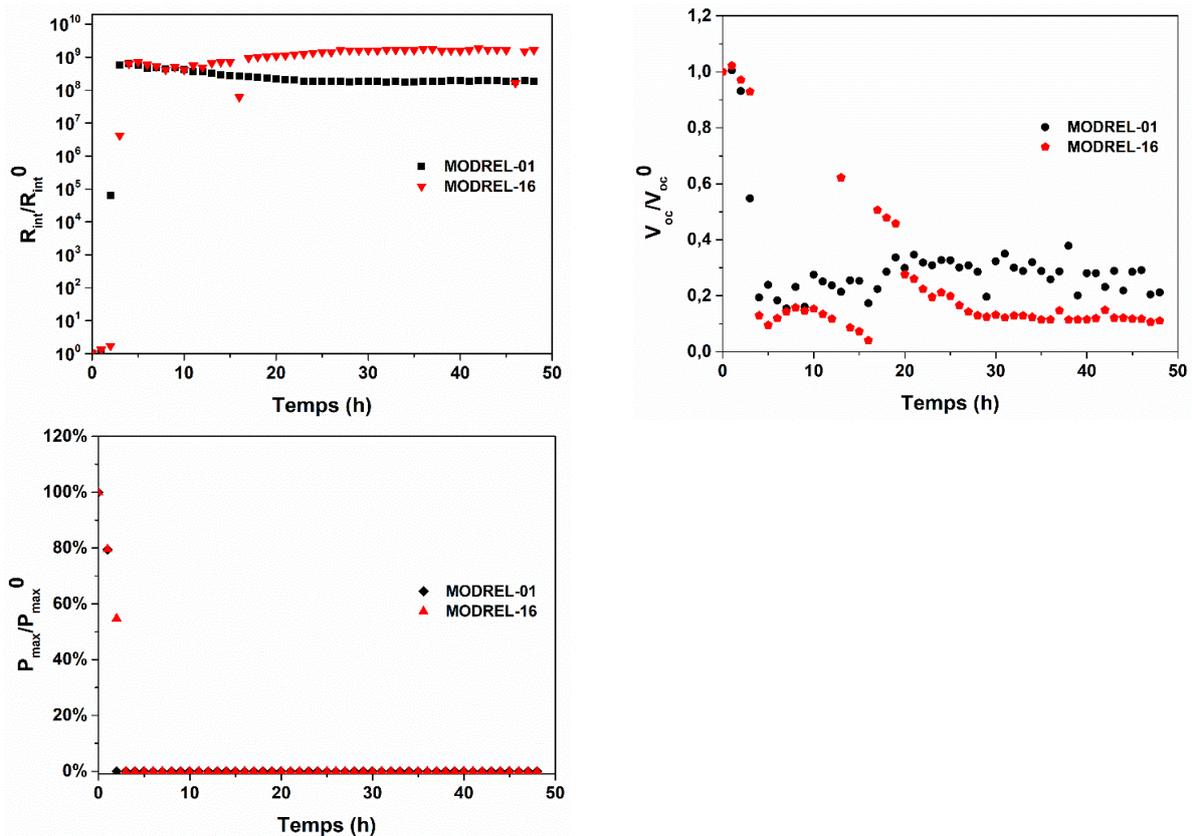


Figure III-23 : Variations relatives de P_{max} , R_{int} et V_{oc} en fonction du temps sous air des MODREL-01 et MODREL-16 ($T_{chaud} = 500^{\circ}\text{C}$)

L'oxydation côté chaud des jambes $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ du MODREL-16 a provoqué la formation de peste, entraînant le gonflement puis la fissuration et enfin la désagrégation des

jambes (Figure III-24). La déformation de la jambe a entraîné une torsion des électrodes d'argent au niveau de la jambe $MnSi_{1,77}$ avec un décollement, non seulement à cause de l'apparition de la peste mais aussi en raison de la différence de coefficient d'expansion thermique (α) entre les deux jambes, montrant en plus l'influence des contraintes mécaniques. La jambe $MnSi_{1,77}$ présente l'apparition d'une couche brunâtre côté chaud, comme nous pouvons le voir Figure III-24. Les mêmes observations ont été constatées sur le MODREL-01.

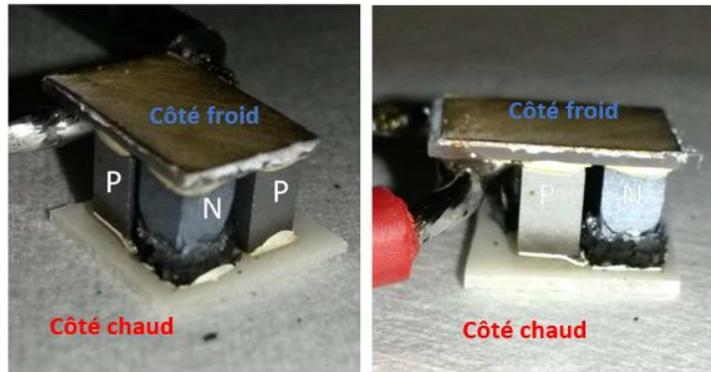


Figure III-24 : Photos du MODREL-16 après 500 h sous air ambiant ($T_{chaud} = 500^{\circ}C$)

III.3.2 Résultats des tests de stabilité à gradient de température variable

Dans le cas d'un gradient de température variable, la température côté froid est également fixée à $50^{\circ}C$, la température côté chaud variant de manière cyclique entre $150^{\circ}C$ et une température donnée ($250^{\circ}C$, $350^{\circ}C$, $400^{\circ}C$). Ces dernières correspondent en partie aux températures auxquelles ont été soumis les GTEs lors de l'application d'un gradient de température fixe. Jusqu'à 1000 cycles thermiques d'une durée de 15 min ont été appliqués sous divers gradients de température. La durée totale est donc de l'ordre de 250 heures. Ces conditions sont suffisamment longues pour activer les phénomènes de fissures et/ou rupture dus aux variations des contraintes thermomécaniques durant les cyclages thermiques ce qui permet de suivre la cinétique de dégradation des modules ainsi que l'évolution des performances cycle après cycle. Le relevé des courbes tension/courant et tension/puissance est effectué lorsque la température maximale côté chaud est stabilisée. Le *Tableau III- 4* résume les conditions expérimentales des tests.

Tableau III- 4: Conditions des tests de stabilité en cyclage thermique (1000 cycles) sous gradient de température variable

MODREL	08	10	13	09	11
Atmosphère	air	vide primaire			
Pression	900 mbar	20 mbar N_2			
T_{chaud}	150-250 $^{\circ}C$	150-350 $^{\circ}C$		150-400 $^{\circ}C$	

III.3.2.1 Test de stabilité entre 150°C et 250 °C sous air

Les premiers tests ont été réalisés avec le MODREL-08, avec une variation de température côté chaud entre 150 et 250°C, température pour laquelle il avait été établi que les modules ne se dégradent pas après 500 heures de fonctionnement sous air. Le relevé des paramètres P_{max} , R_{int} et V_{oc} , effectué quand la température maximale est atteinte durant chaque cycle, est donné dans la Figure III-25.

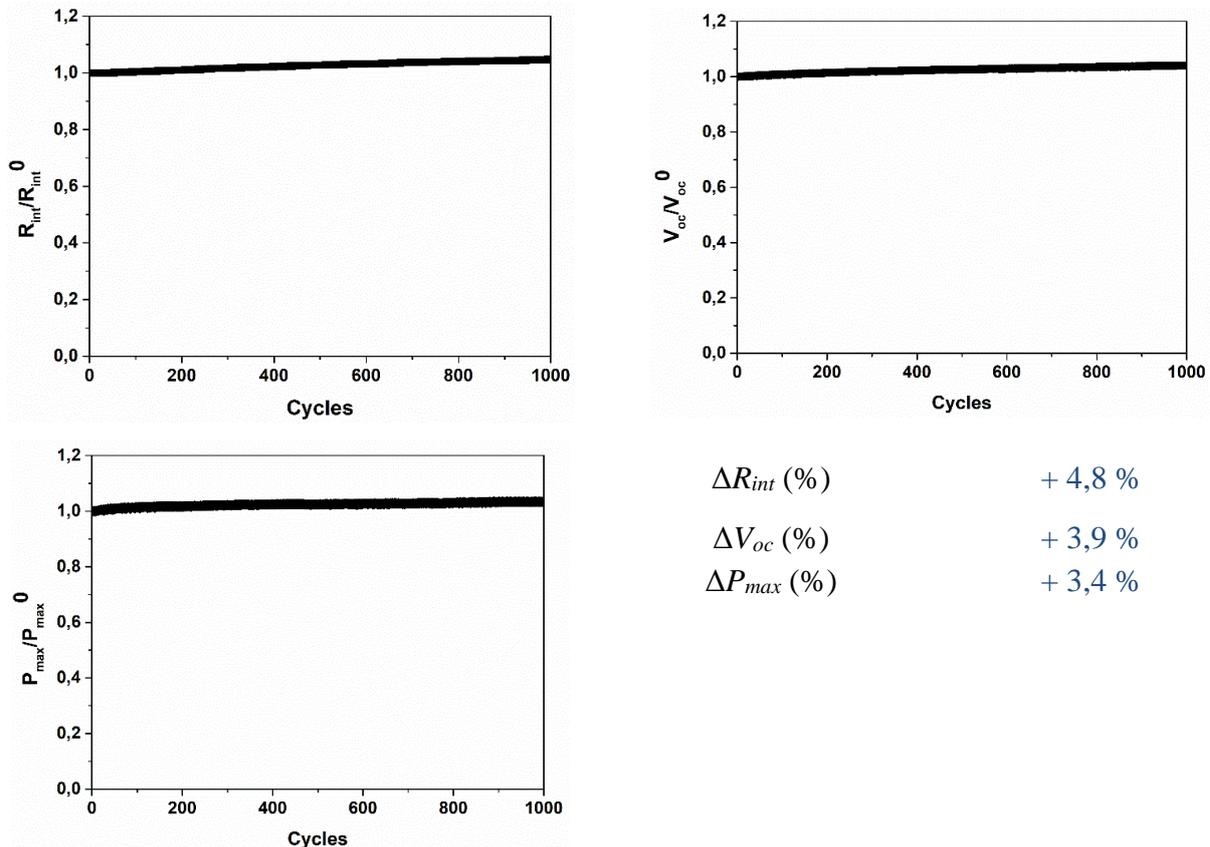


Figure III-25 : Variations relatives de P_{max} , R_{int} et V_{oc} en fonction du nombre de cycles sous air du MODREL-08 ($150^{\circ}\text{C} < T_{chaud} < 250^{\circ}\text{C}$)

Après 1000 cycles dans ces conditions, nous pouvons dire que le module est stable. Nous observons une très légère augmentation de P_{max} (+ 3,4 %), de R_{int} (+ 4,8 %) et de V_{oc} (+ 3,9 %), due comme dans le cas des conditions fixes à une légère variation des propriétés électriques des matériaux thermoélectriques durant les premières heures de fonctionnement.

D'après l'aspect visuel, le GTE ne semble pas dégradé à l'issue du test, confirmant les mesures (Figure III-26).

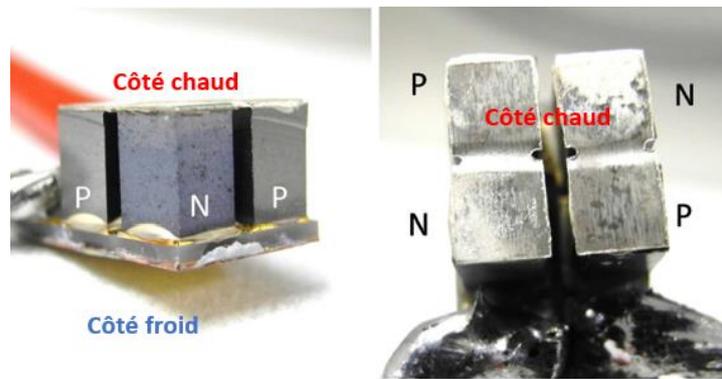


Figure III-26 : Photos du MODREL-08 après 1000 cycles thermiques sous air ($150^{\circ}\text{C} < T_{chaud} < 250^{\circ}\text{C}$)

III.3.2.2 Test de stabilité entre 150°C et 350°C sous vide primaire

Un autre test de stabilité a été effectué avec une température variant cycliquement de 150°C à 350°C côté chaud, sous vide primaire d'azote (1 cycle de purge). Le relevé des mesures est effectué lors de chaque cycle lorsque T_{chaud} atteint 350°C (Figure III-27).

Le MODREL-13 est resté stable durant les 1000 cycles en température (Figure III-28b), alors que le MODREL-10 commence à montrer de signes de faiblesse (rupture de pente légère) au bout d'environ 450 cycles (environ 110 h) avec une légère défaillance de la tension en circuit ouvert et de la puissance, sans pour autant assister à un phénomène de rupture. Il se peut que le contact thermique soit légèrement défaillant. L'examen visuel après test ne révèle la présence ni de fissure apparente, ni de changement de couleur au niveau du matériau $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ (Figure III-28a). Une défaillance au niveau de la brasure ne pourrait être aperçue à l'œil nu et des analyses par microscopie électronique à balayage pourraient être utiles pour déterminer la cause exacte du problème.

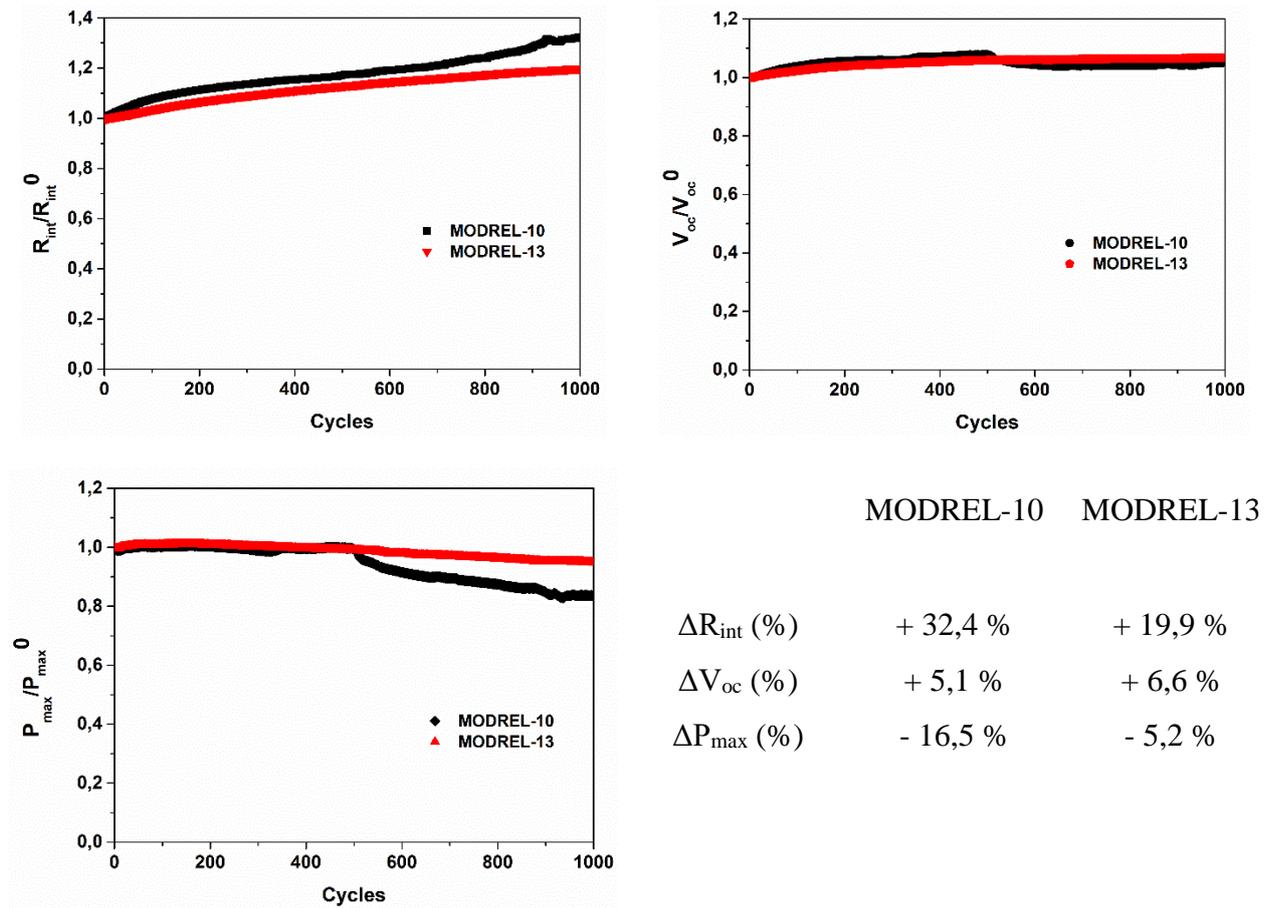


Figure III-27 : Variations relatives de P_{max} , R_{int} et V_{oc} en fonction du nombre de cycles sous vide d'azote des MODREL-10 et MODREL-13 ($150^{\circ}\text{C} < T_{chaud} < 350^{\circ}\text{C}$)

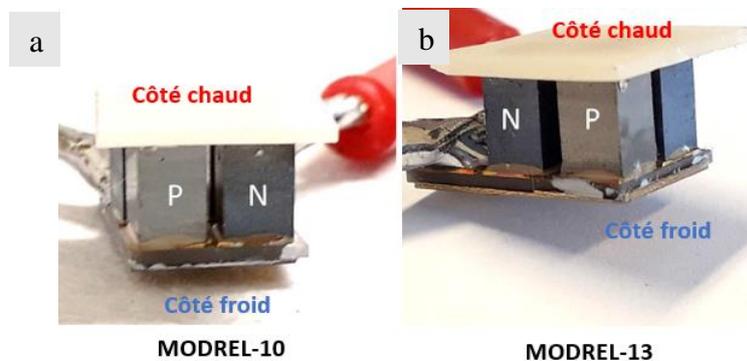


Figure III-28 : Photos des MODREL-10 (a) et MODREL-13 (b) après 1000 cycles sous vide primaire d'azote ($150^{\circ}\text{C} < T_{chaud} < 350^{\circ}\text{C}$)

III.3.2.3 Test de stabilité entre 150°C et 400°C sous vide primaire

Dans le but d'exacerber davantage les contraintes thermiques, un test de stabilité sur deux modules a été effectué à une température plus élevée (400°C) côté chaud, sous vide primaire d'azote. Le relevé des mesures, rapporté dans la (Figure III-29), montre que les deux modules se comportent de manière quasi similaire et se dégradent rapidement au bout d'environ 300 cycles (76 h) pour ce qui concerne V_{oc} et R_{int} avec des données très perturbées. La rupture se produit plus tôt pour la puissance (150 cycles, 38 h). Il y aurait des effets combinés de détérioration des

contacts au niveau des brasures : influence d'une éventuelle diffusion d'argent de la brasure dans le matériau thermoélectrique, comme mise en évidence par Funahashi *et al.* [17] lors d'un test sous air à 500°C de modules à base de siliciures, et/ou d'oxydation par peste ou encore de présence de fissures sur une ou plusieurs jambes. Les photos des MODREL-09 et MODREL-11 montrent clairement que les jambes de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)$ pestent et se délaminent à partir du côté chaud (Figure III-30).

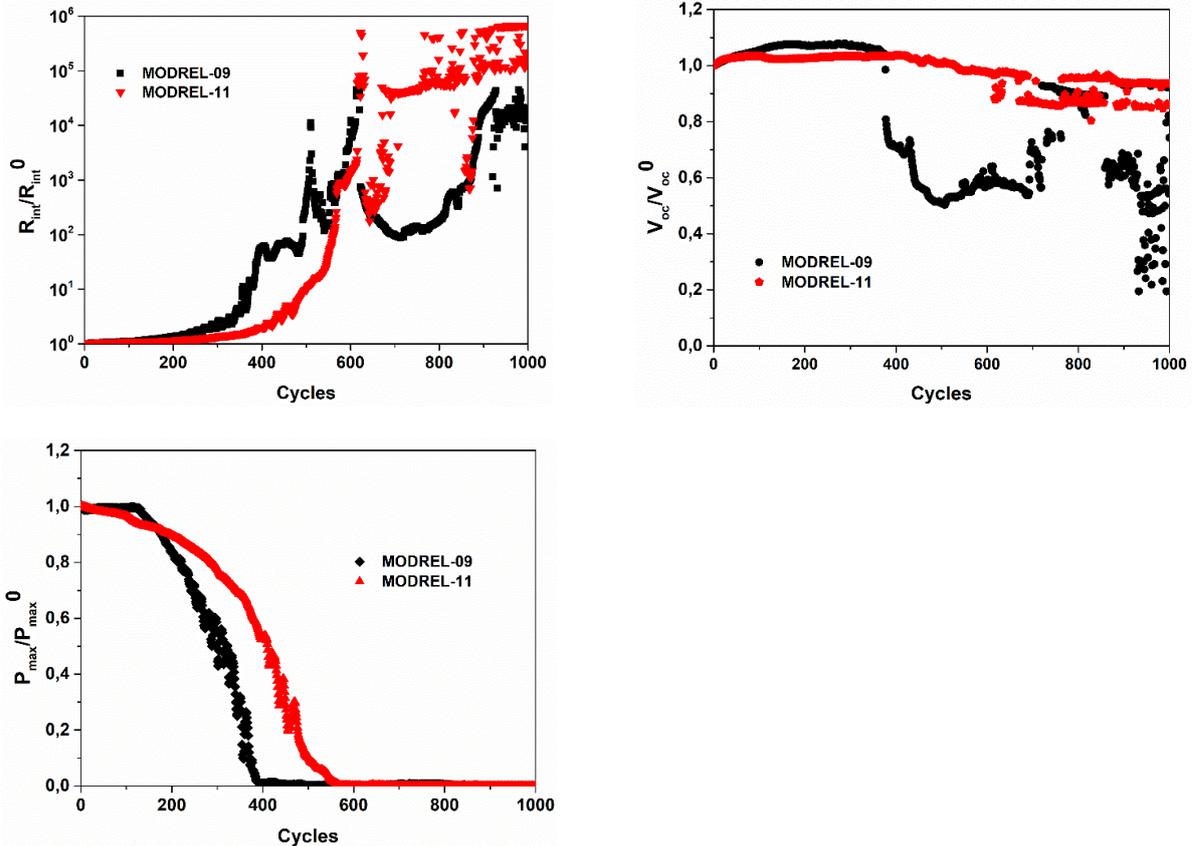


Figure III-29 : Variations relatives de P_{max} , R_{int} et V_{oc} en fonction du nombre de cycles sous vide primaire d'azote des MODREL-09 et MODREL-11 ($150^{\circ}C < T_{chaud} < 400^{\circ}C$)

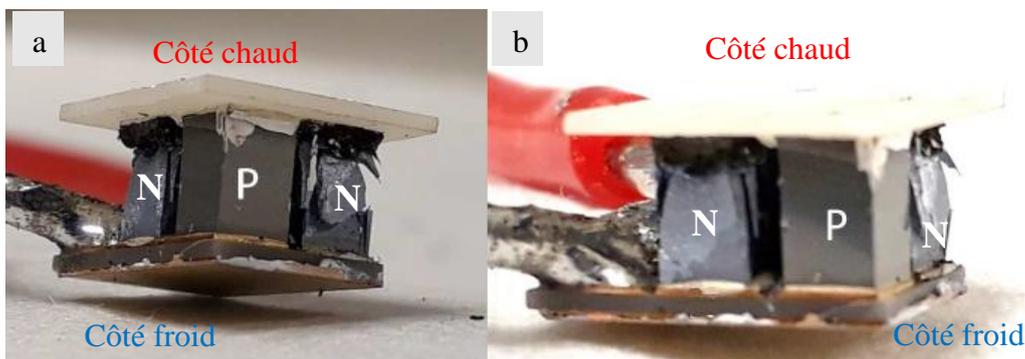


Figure III-30 : Photos des MODREL-09 (a) et MODREL-11 (b) après 1000 cycles sous vide primaire d'azote ($150^{\circ}C < T_{chaud} < 400^{\circ}C$)

Ces expériences montrent que malgré la faible pression d'oxygène résiduelle, les deux GTEs testés se dégradent rapidement à 400°C, température visée pour les applications d'HBOB.

III.3.3 Conclusion

Dans le cadre du présent travail, deux types de test ont été effectués pour étudier la stabilité des GTEs fabriqués, sous gradient de température fixe (GTF) durant une durée d ou sous gradient de température variable (GTV) durant un nombre n de cycles. Dans le *Tableau III- 5* sont résumées les principales observations déduites de ces tests. La température côté froid est systématiquement de 50°C.

Tableau III- 5: Résumé des principales observations suite aux tests de stabilité réalisés sur les GTEs

MODREL	Condition	atm	T_{chaud} (°C)	d (h)	n	Commentaire
20	GTF	air	250	500		Stable
15	GTF	air	350	100		Problème électrique au cours du test : non considéré
19	GTF	air	350	500		Dégradation totale au bout de 300 h
01	GTF	air	500	48		Dégradation totale au bout de 3 h
16	GTF	air	500	48		Dégradation totale au bout de 3 h
04	GTF	vide I (1 purge)	350	500		Dégradation totale au bout de 300 h (non montré)
18	GTF	vide I (1 purge)	350	500		Légère dégradation dans le temps mais non rupture du module
12	GTF	vide I (4 purges)	350	500		Stable
08	GTV	air	150-250		1000	Stable
10	GTV	vide I (1 purge)	150-350		1000	Dégradation lente à partir de 500 cycles, sans rupture
13	GTV	vide I (1 purge)	150-350		1000	Stable
09	GTV	vide I (1 purge)	150-400		1000	Dégradation totale au bout de 150 cycles
11	GTV	vide I (1 purge)	150-400		1000	Dégradation totale au bout de 200 cycles

Ces tests montrent que :

- les modules sont stables sous air à 250°C, durant 500 h ou sous 1000 cycles,
- les modules commencent à se dégrader sous air dès 350°C au niveau du contact électrique et/ou thermique et/ou de la puissance, par le biais d'un phénomène de peste lié à l'oxydation du matériau thermoélectrique $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)$,

- le fait de travailler sous vide ralentit le processus de dégradation mais la présence d'oxygène résiduel ne permet pas de totalement stabiliser le matériau,
- la présence de fissures verticales, mise en évidence par une baisse de puissance, mais sans altération de la tension en circuit ouvert et de la résistance interne, est souvent observée dès le début du process,
- pour un même traitement, deux modules différents ne se comportent souvent pas de la même façon, montrant un défaut de reproductibilité d'un module à l'autre. Ceci peut être lié à la présence initiale de défauts intrinsèques plus ou moins importants (homogénéité des matériaux thermoélectriques ? manque de liaison entre les interfaces (manque de brasure ?), présence de micro-fissures ? diffusion intra-matériaux ?). C'est à ces questions que nous tenterons de répondre dans la partie suivante.

III.4 Caractérisation des modules

Certains modules ont fait l'objet d'une étude microstructurale par analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) dans le but d'essayer de comprendre les phénomènes mis en évidence dans les paragraphes précédents. Des analyses complémentaires ont été réalisées par tomographie aux rayons X. Trois GTEs ont été investigués à l'IJL :

- MODREL-27, n'ayant subi ni test de performance, ni aucun traitement thermique et qui servira de référence,
- MODREL-22, qui a subi un test de mesure de performance entre 100 et 450°C (côté chaud) sous vide,
- MODREL-16, qui a subi un test de mesure de performance entre 100 et 450°C (côté chaud) sous vide, puis un test de stabilité sous air sous gradient fixe de 500°C durant 48 heures. L'évolution des performances de ce module a été décrit dans le paragraphe III.3.2.4 de ce manuscrit.

Les analyses MEB ont été réalisées sur des GTEs non polis pour voir l'effet des traitements subis sur la surface et sur des GTEs polis pour voir si les effets persistent en volume. Nous n'avons analysé à chaque fois que l'une des deux jambes des deux couples thermoélectriques. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux changements microstructuraux plutôt qu'aux phases en présence, ces dernières faisant l'objet du chapitre IV. Pour rappel, nous donnons dans la Figure III- 31, la structure schématique d'un module, afin de pouvoir faire le parallèle avec les images observées.

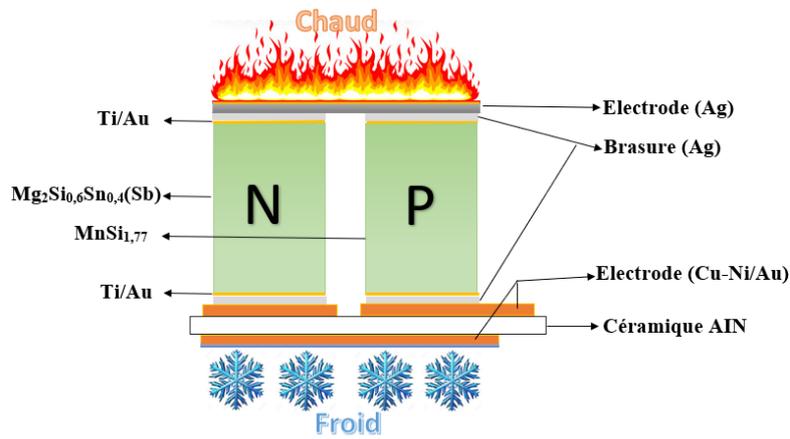


Figure III- 31: Schéma d'un couple $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}/HMS$ avec les différentes interfaces en présence

III.4.1 Caractérisation du MODREL-27 (brut de fabrication)

➤ Jambe $MnSi_{1,77}$

Une vue d'ensemble de la jambe non polie observée par MEB est montrée dans la Figure III- 32a. Nous voyons clairement un débordement de brasure d'argent sur le matériau TE, mais cela n'a pas de conséquence sur la performance (tant qu'il n'y pas de liaison d'une jambe à l'autre ou le long d'une jambe) ou la stabilité du matériau. Par contre, ce qui peut être dommageable sur le contact thermique est le manque de brasure observé à l'un des coins de la jambe, aussi mis en évidence sur la jambe polie (Figure III- 32b). Ce manque de brasure s'étend sur une distance d'environ 0,2 mm.

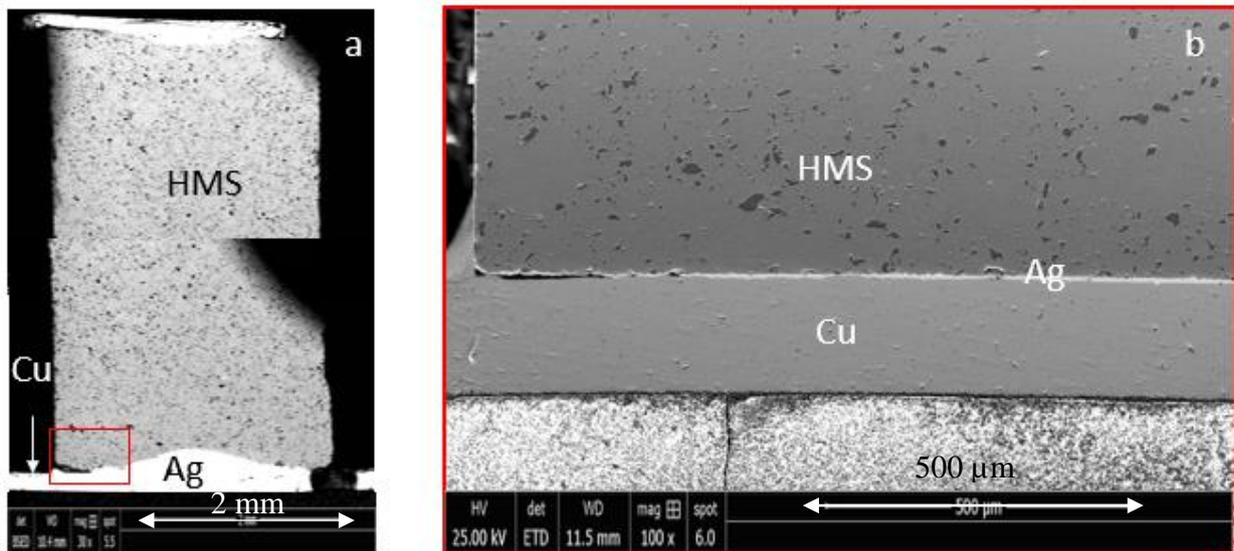


Figure III- 32: Image BSE d'une jambe HMS non polie du MODREL référence (a), image SE de la jambe polie (b) montrant un manque de brasure même en profondeur

Les analyses microstructurales et les cartographies X de la zone interfaciale des côtés que nous appelons ici froid et chaud (bien qu'il n'y ait pas eu de mise sous gradient de température, mais qui correspondront par la suite aux côtés froid et chauds effectifs) du module poli montrent une bonne qualité d'assemblage exempte de porosité et de fissures avec une bonne adhérence

entre le matériau thermoélectrique et la métallisation, entre la métallisation et la brasure et entre la brasure et l'électrode, comme le montre la Figure III-33. Aucune inter-diffusion n'est observée.

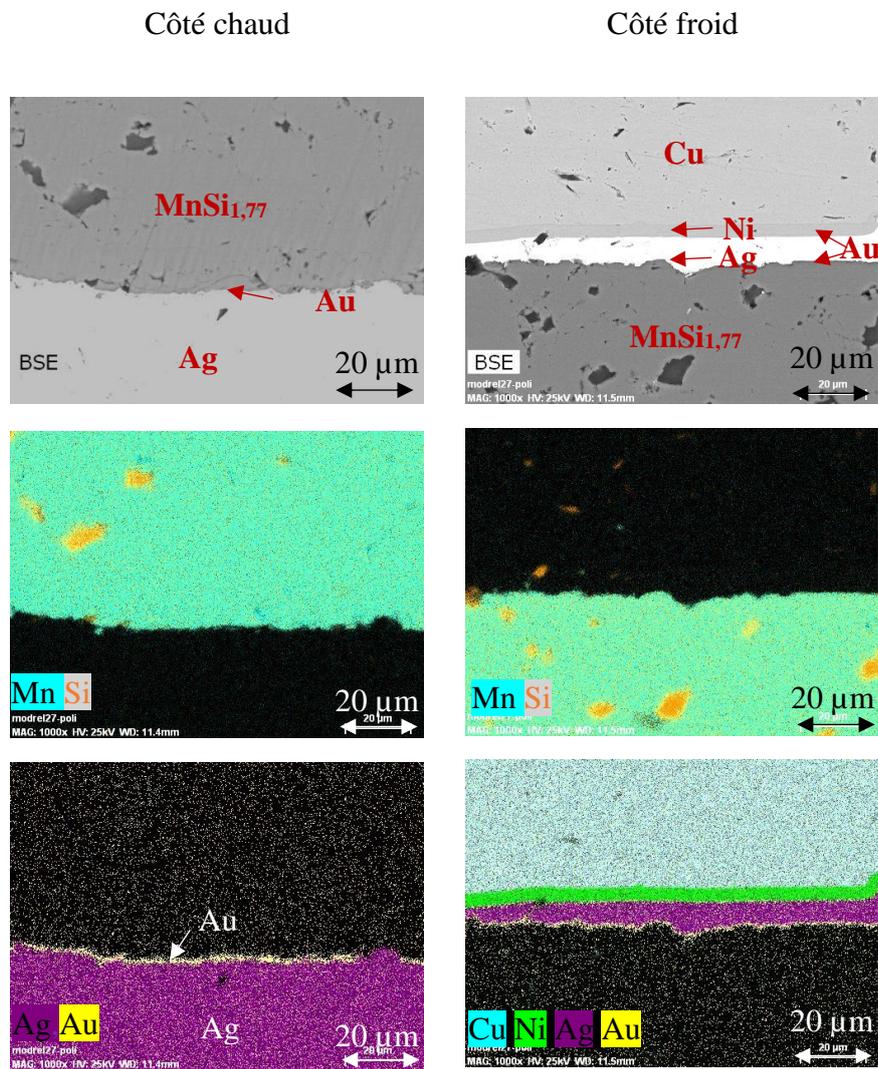


Figure III-33 : Images MEB en mode BSE des interfaces côté chaud et froid de la jambe p ($\text{MnSi}_{1,77}$) du MODREL-27 brut de fabrication et cartographies X des éléments Mn, Si, Ag, Ni, Au et Cu (remarque : les images sont inversées par rapport à la représentation du module de la Figure III- 31)

➤ **Jambe $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (MGS)**

Sur la Figure III- 34 sont représentées une image de la jambe totale non polie et quelques autres images représentant des singularités observées. Nous pouvons en particulier remarquer le départ dans le matériau TE d'une fissure verticale (Figure III- 34, encadré rouge). Ce type de fissure peut engendrer, quand le matériau est sous flux thermique, une perte régulière de puissance (sans affecter la V_{OC} ou la R_{int}), jusqu'à la rupture du matériau fragilisé par la diffusion d'oxygène dans cette fissure. Nous pouvons aussi remarquer, sur la partie basse du module, à l'interface de la brasure qui recouvre le matériau TE, l'apparition d'une zone qui paraît noire en électrons rétrodiffusés, riche en oxygène et qui correspond en fait à un manque de matière comme si du matériau avait été expulsé (Figure III- 34, encadré bleu). Ce liseré noir n'est pas observé sur la jambe HMS. Dans la partie haute du module, nous voyons des amas de MgO qui sont déposées à l'interface matériau TE-brasure, celle-ci ne recouvrant pas le matériau TE (Figure III- 34, encadré vert). Tout au long de la jambe apparaissent aussi des petits soulèvements sous lesquels se trouvent généralement des nanoparticules de MgO (Figure III- 34, encadré rose).

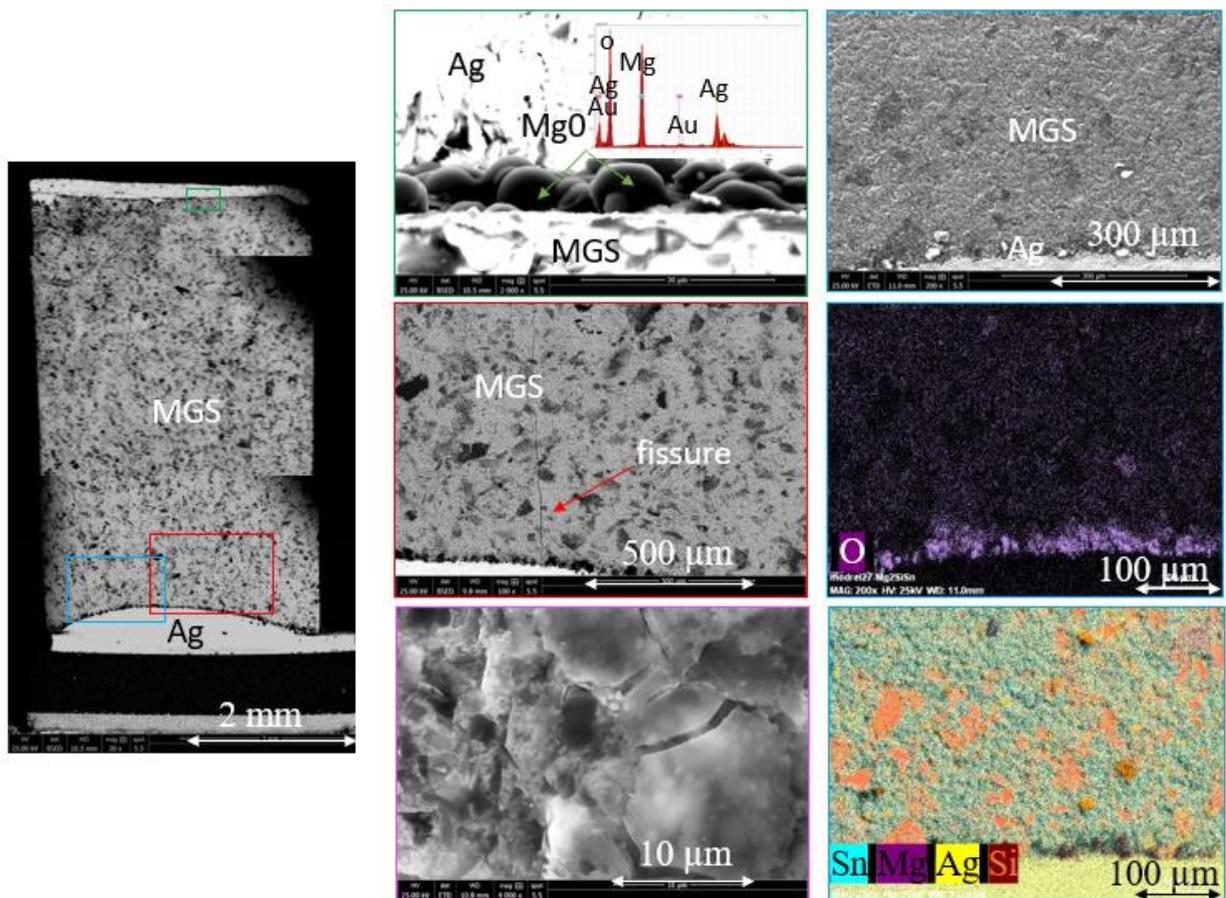


Figure III- 34: Image BSE d'une jambe MGS non polie du MODREL-27 référence (à gauche). Les autres images et les cartographies X des éléments Mg, Si, Sn, et Ag correspondent à l'endroit des encadrés sur la jambe, avec le code couleur correspondant.

Si nous regardons un peu plus précisément l'interface haute, nous distinguons en fait deux zones avec des types de microstructures différentes et dont la teneur en oxygène est différente (Figure III- 35, spectres EDS) avec une zone nettement plus oxydée (encadré bleu). Cette zone paraît plus pulvérulente et présente un espacement de l'ordre de 10-20 μm entre le MGS et l'argent de la brasure, espace nettement supérieur à l'épaisseur de la couche de métallisation de Ti-Au. Par contre, dans l'autre zone (encadré vert), nous observons un MGS dont la microstructure est similaire à celle de toute la surface et l'espacement entre l'Ag et le MGS est très faible. Entre les amas de MgO et le MGS nous observons à la place de l'or un très fin liseré où apparemment il n'y a pas de matière. Nous ne savons pas si ces différentes zones existent dans le bas du module, de la brasure débordant sur le MGS. Nous constatons que le module de référence présente initialement des problèmes d'oxydation et de sublimation de Mg. Il ne faut pas oublier que le module, lors de sa conception, a été thermopressé sous air à 250°C durant 30 min sous une pression de 0,75 bar. Le magnésium libéré lors du pressage à chaud, laisse des trous (vides), visibles à l'interface brasure du bas /MGS et dans la partie haute la plus oxydée. Selon l'endroit, le processus doit être moins violent et le Mg expulsé ne se volatilise pas et forme des amas de MgO en surface.

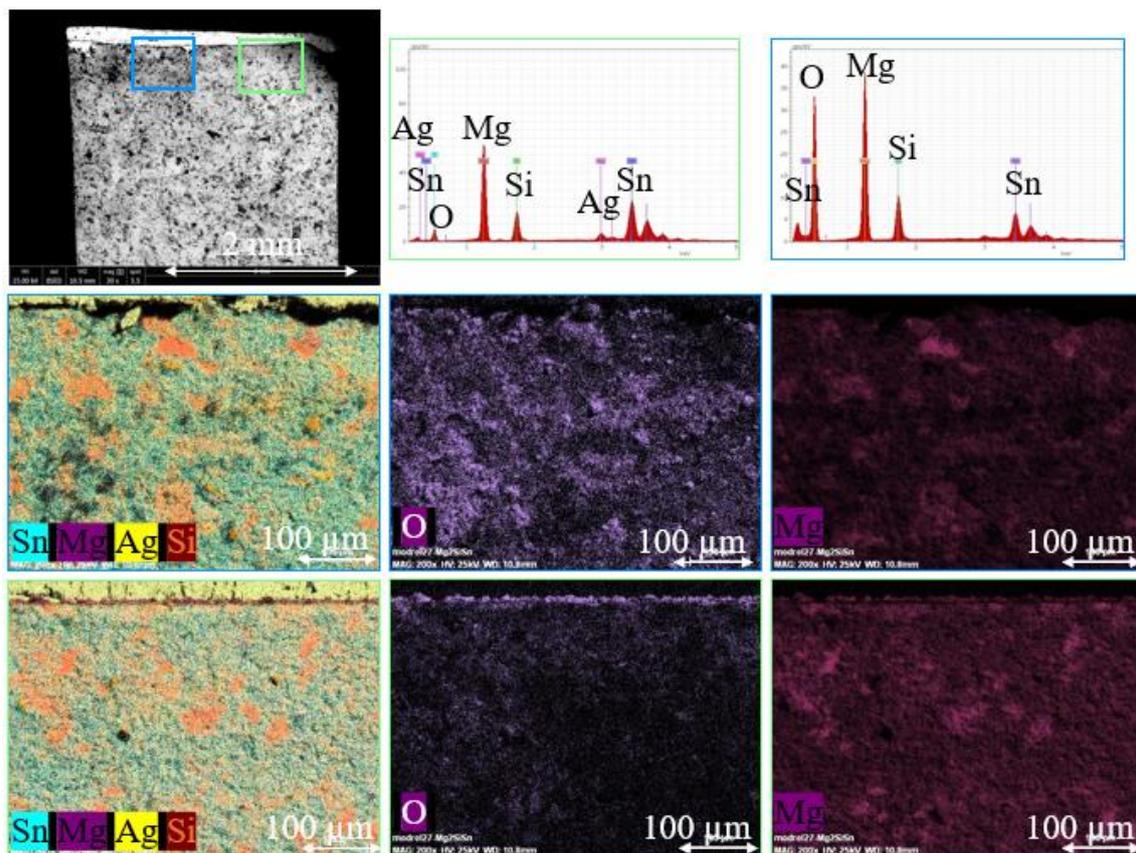


Figure III- 35: Image BSE du haut d'une jambe MGS non polie du MODREL référence (en haut). Les spectres EDS et les cartographies X des éléments Mg, Si, Sn, O, et Ag correspondent à l'endroit des encadrés sur la jambe, avec le code couleur en accord

Une fois la surface polie, nous n'observons plus tous les phénomènes aux interfaces décrits précédemment qui restent donc uniquement des phénomènes de surface. Sur les cartographies X, la zone interfaciale présente une succession de couches bien délimitées avec une bonne adhérence aux diverses interfaces (Figure III-36), quel que soit le côté, haut ou bas. Par contre, les amas apparaissant noirs et correspondant à la présence d'oxyde de magnésium MgO sont toujours présents. Ils sont répartis de manière aléatoire dans tout le matériau. Leur composition est confirmée par les cartographies X (la faible taille des particules ne permet pas de faire des mesures EDS sur leur seule zone). De même, des fissures sont toujours présentes et semblent même exacerbées, mais peut-être est-ce dû au polissage.

L'imagerie par tomographie X met en évidence des manques ponctuels de brasure côté chaud dans les jambes MGS comme le montrent les images rassemblées dans la Figure III- 37. Ces manques sont présents en surface (image a) mais aussi en profondeur. Par exemple, le manque observé sur l'image b a été trouvé à environ 1,3 mm de la surface. Il s'étale sur une profondeur de 125 μm , fait environ 30 μm d'épaisseur sur une longueur de 1 mm. Des défauts plus ponctuels sont visibles sur l'image d. L'image c met en évidence un défaut d'alignement des jambes, ce qui ne devrait cependant pas avoir d'incidence sur la stabilité en soi du module. Les jambes observées par tomographie et par MEB ne sont pas forcément les mêmes, ne mettant donc pas en évidence les mêmes types de défaut. Par exemple, le défaut de brasure observée sur la jambe HMS n'a pas été observé par tomographie.

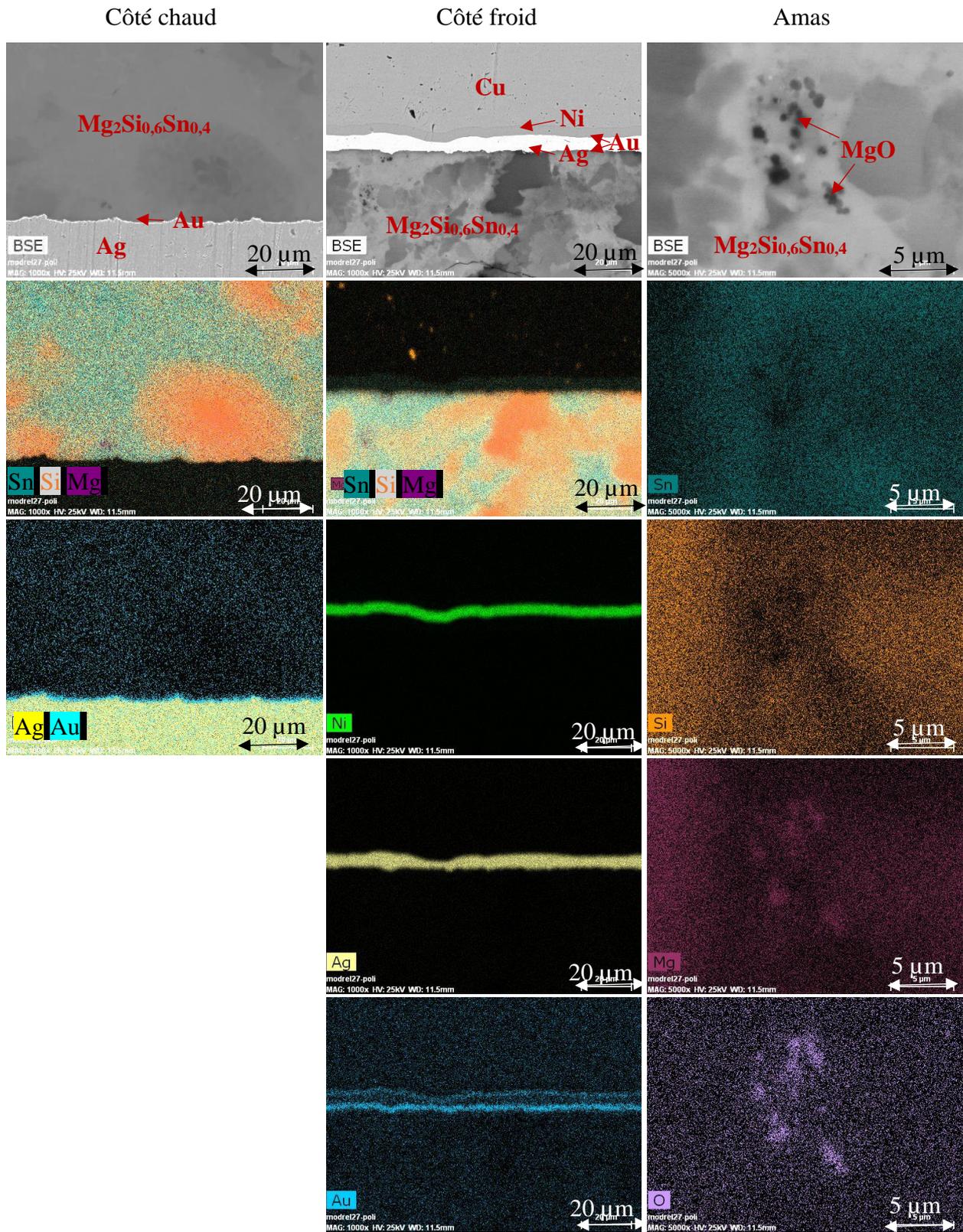


Figure III-36 : Images MEB en mode BSE des interfaces côté chaud et froid de la jambe n ($Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$) polie du MODREL-27 de référence et cartographies X des éléments Mg, Si, Sn, Ag, Ni, Au, Cu et O

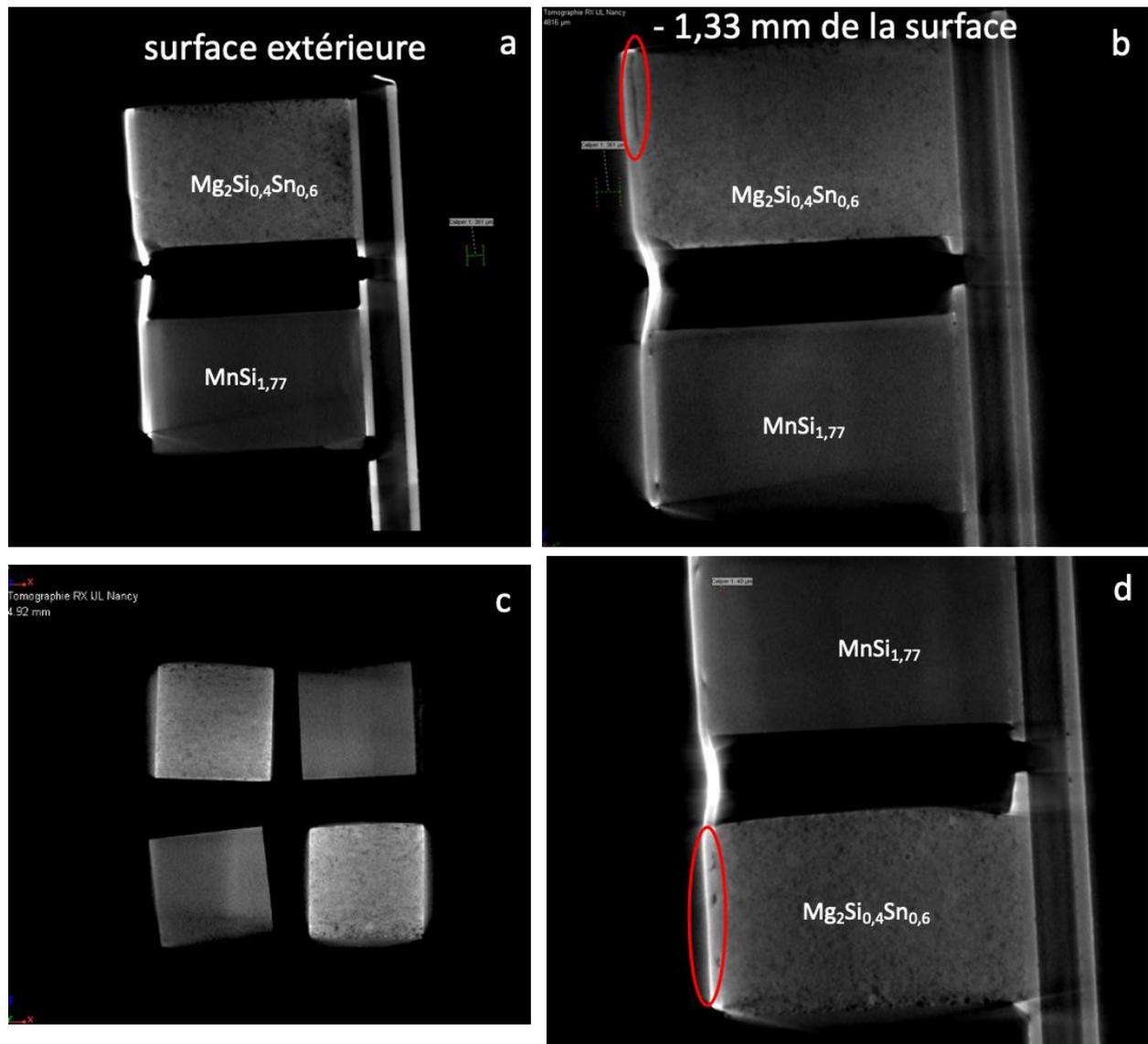


Figure III- 37: Images par tomographie aux rayons X du MODREL-27 brut de fabrication à différentes profondeurs par rapport à la surface. La taille des jambes est de $3 \times 3 \times 4,6 \text{ mm}^3$.

III.4.2 Caractérisation de MODREL-22 (test de performance à 450°C)

➤ Jambe $MnSi_{1,77}$

La jambe non polie présente la même microstructure que la jambe observée dans le module référence. Les interfaces de la jambe polie, illustrées dans la Figure III-38, sont elles aussi globalement similaires à celles observées dans le module de référence. Nous pouvons cependant remarquer que l'épaisseur de brasure est environ deux fois plus importante et que la couche d'or côté chaud semble plus fine, résultant de la diffusion de l'or dans l'argent. La Figure III- 39 montre clairement un décollement de l'électrode en Ag au coin de la jambe, non pas par un manque de brasure, mais par un décollement entre la brasure et la couche de métallisation. Ceci peut être dû au polissage qui a introduit des tensions à cet endroit extrêmement sensible.

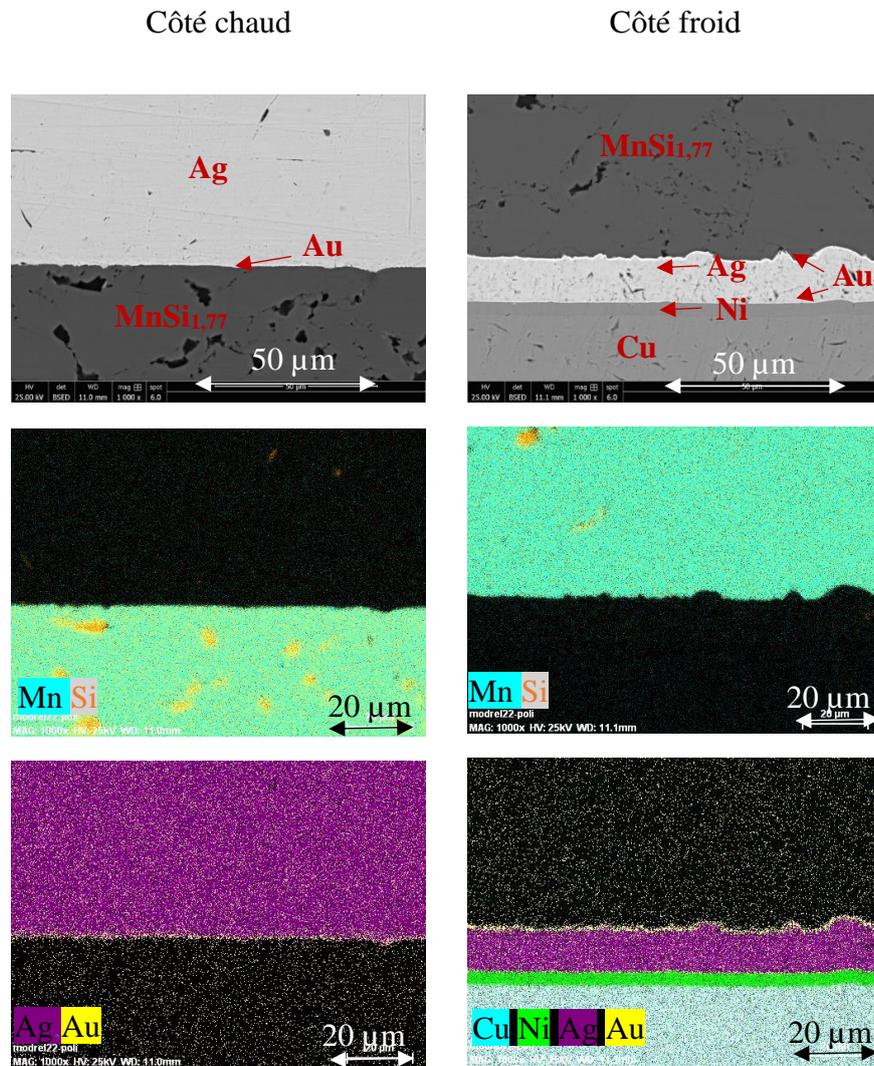


Figure III-38 : Images MEB en mode BSE des interfaces côté chaud et côté froid de la jambe p ($MnSi_{1,77}$) du MODREL-22 après le test de performance et cartographies X des éléments Mn, Si, Ag, Ni, Au et Cu

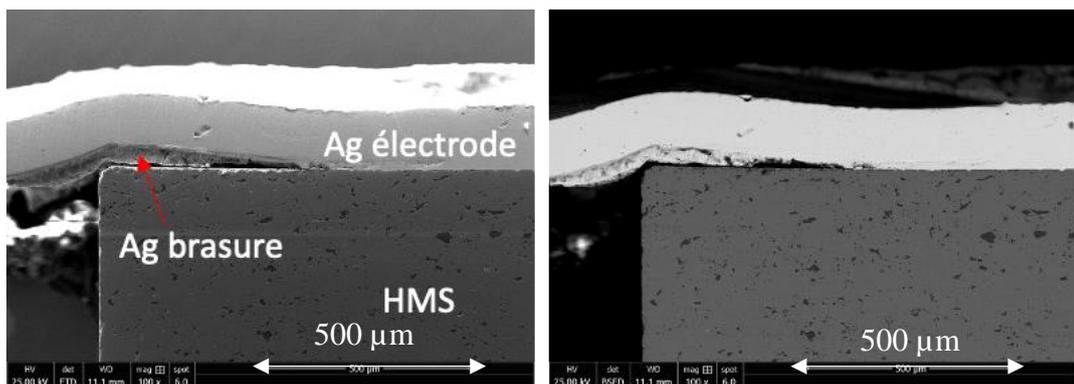


Figure III- 39: Images SE et BSE de la jambe HMS polie du MODREL-22, interface côté chaud

➤ **Jambe $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (MGS)**

La jambe non polie est présentée dans son ensemble Figure III- 40. Nous apercevons un gros amas noir qui est constitué de particules de Si dont la taille est de l'ordre de 5-10 μm et dont la présence influe sur le rapport Si/Sn. De cet amas part une large fissure transversale. Si la microstructure évolue peu le long de la jambe (Figure III- 40, la distance qui est donnée correspond à la distance à partir du bas de la jambe), la concentration atomique déterminée en

différents points de la surface de l'échantillon varie. Cependant il est important de noter que, la surface de l'échantillon n'étant pas polie plane, ces valeurs ne peuvent être interprétées que de manière qualitative. Il apparaît la présence d'oxygène en surface aussi bien du côté chaud que du côté froid. A partir d'une distance de 0,6 mm du côté chaud la quantité d'oxygène devient plus importante. D'autre part, que ce soit côté chaud ou froid, quand la brasure Ag déborde sur le MGS, la zone de déplétion de matériau observée à la lisière entre Ag et MGS sur le matériau référence est aussi présente (liseré noir observable sur l'image de la jambe (Figure III- 40). Le départ d'atomes de la surface peut modifier la concentration optimale des porteurs de charge en laissant un gradient de concentration de lacunes, qui peuvent diffuser de manière continue dans la matrice. Ceci permettrait d'expliquer l'évolution des paramètres mesurés sur les GTEs au cours du temps durant les traitements thermiques, jusqu'à une stabilisation de la diffusion des porteurs de charge. D'autre part, cette modification de la concentration optimale des porteurs peut provoquer une dégradation des performances thermoélectriques, réduisant de manière significative leur durée de vie "utile".

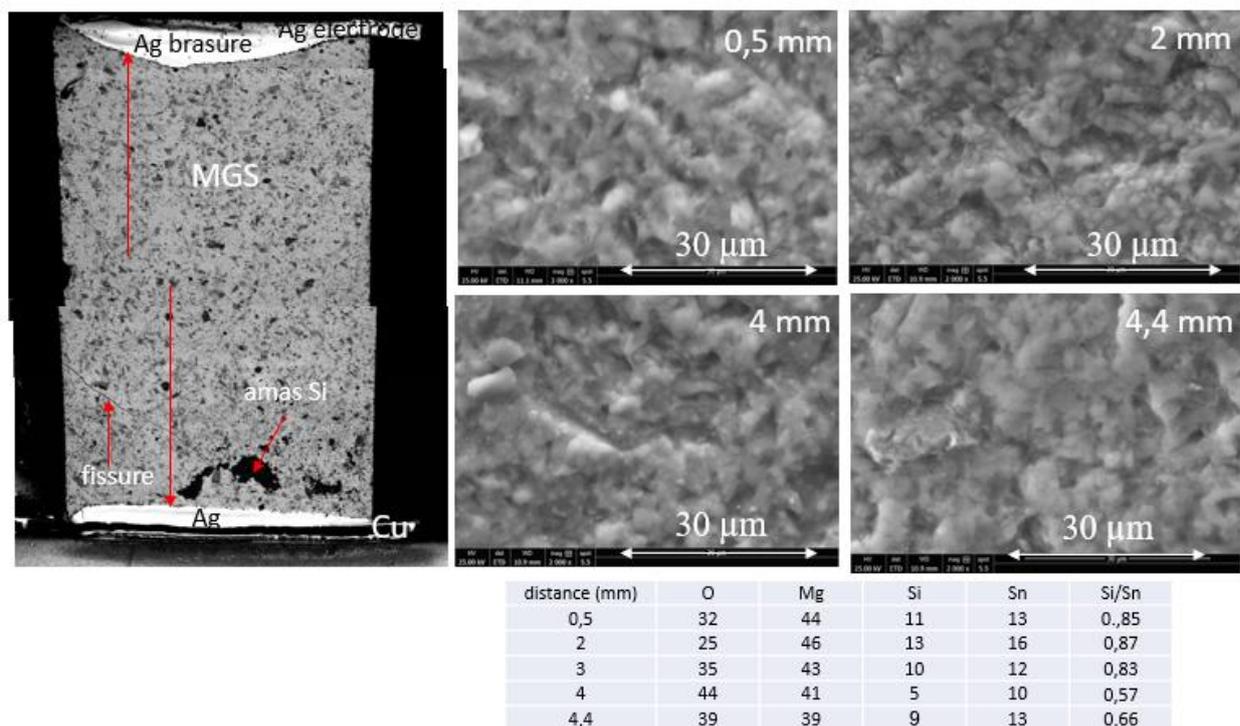


Figure III- 40: Image BSE d'une jambe MGS non polie du MODREL-22, utilisée pour un test de performance à 450°C (à gauche). Les images SE à droite ont été prises aux distances indiquées en remontant le long de la jambe. Le tableau compile les compositions atomiques obtenues par EDS pour une prise toute image de l'image correspondante.

Après polissage, l'amas de silicium n'est plus observé de même que la fissure. Ces défauts n'étaient donc présents qu'en surface. Les cartographies X des interfaces étudiées sur le MODREL-22 poli sont données dans la Figure III-41. Côté froid, nous pouvons remarquer une bonne planéité des interfaces et l'absence de porosités, avec comme pour la jambe HMS, une

épaisseur de brasure Ag importante. Par rapport au module référence, il semble que du Si de MGS ait migré dans la couche d'Ag. La couche de métallisation d'au semble aussi un peu plus épaisse. Côté chaud, différents types d'interfaces ont été observées (Figure III- 42) : des interfaces similaires au module référence et des interfaces plus complexes dont l'épaisseur est variable (de l'ordre d'une dizaine de microns) où l'argent aurait diffusé à travers la couche d'or de métallisation. Cette zone est aussi riche en Si. L'or aurait lui aussi tendance à diffuser, l'épaisseur de la couche étant apparemment plus importante. Comme pour le module référence, un manque de brasure en profondeur est observé par tomographie X dans quelques zones de la jambe *n*, aussi bien côté froid que côté chaud (Figure III-43).

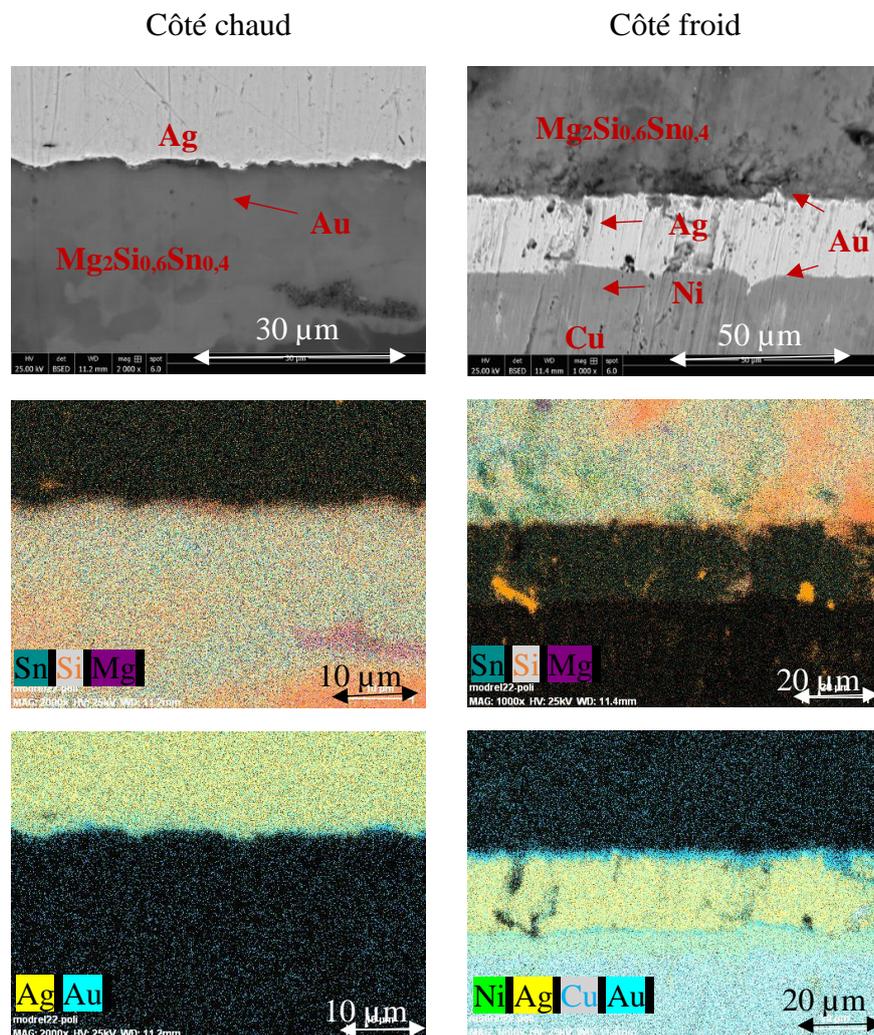


Figure III-41 : Images MEB en mode BSE de l'interface des côtés chaud et côté froid de la jambe *n* ($Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$) du MODREL-22 après le test de performance et cartographies X des éléments Mg, Si, Sn, Ag, Ni, Au, et Cu

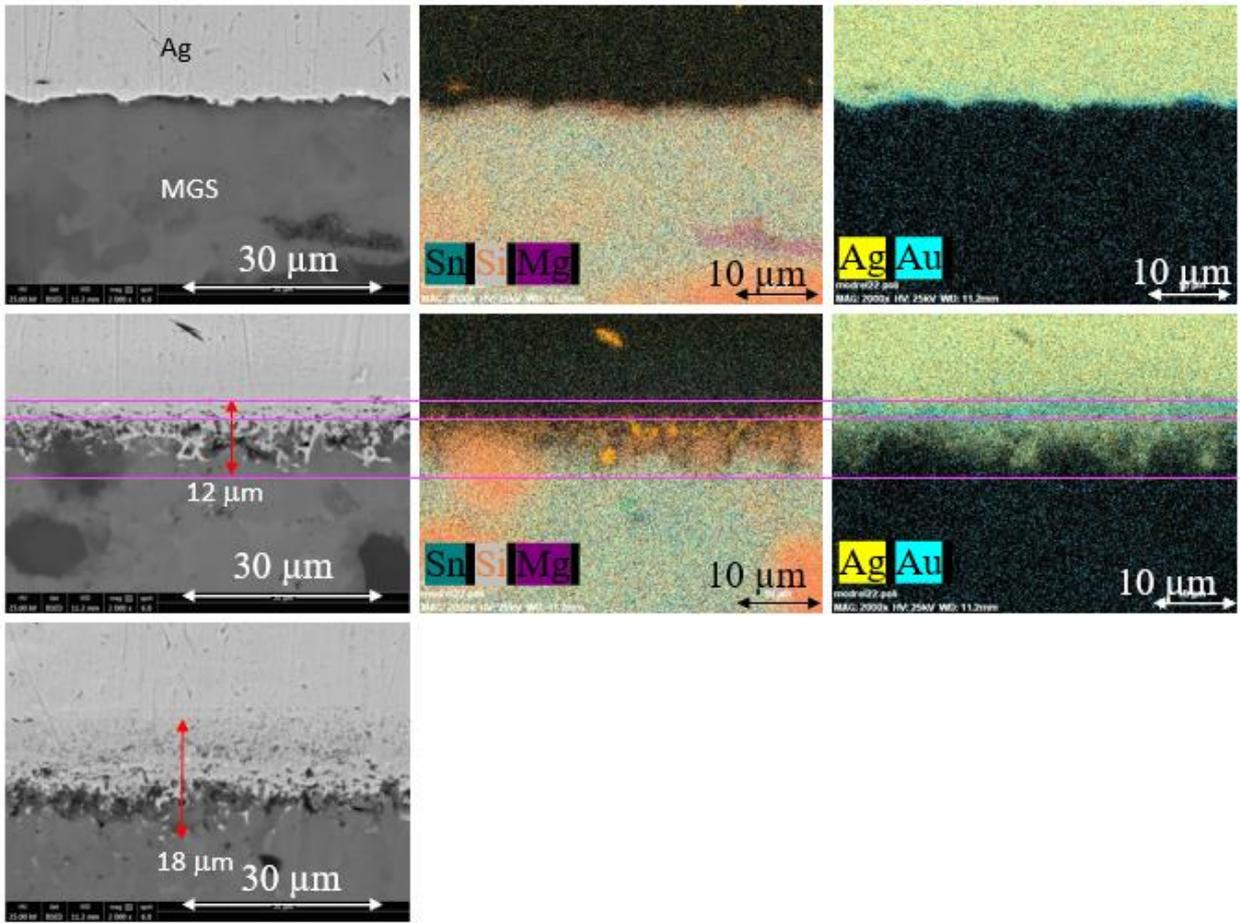


Figure III- 42: Interface côté chaud de la jambe ($Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$) du MODREL-22 prise à différents endroits. Les lignes rose sont des guides pour les yeux

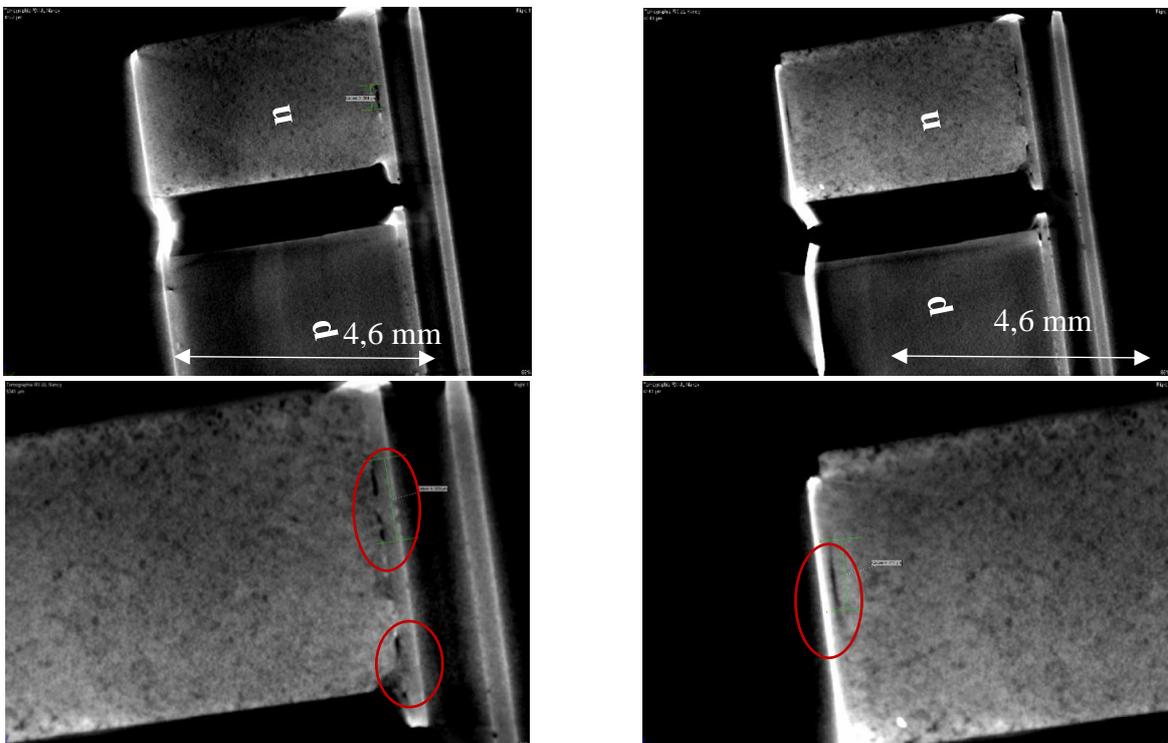


Figure III-43 : Imagerie multi-résolution par tomographie aux rayons X du MODREL-22 après le test de performance à 450°C. Des manques de brasure sont visibles (cerclage rouge).

III.4.3 Caractérisation de MODREL-16 (test de performance à 450°C et traitement thermique à 500°C durant 48 h)

➤ **Jambe MnSi_{1,77}**

Sur la jambe HMS du module non poli (Figure III-44), nous pouvons observer plusieurs défauts :

- un décollement important de l'électrode d'argent sur environ 1,5 mm à partir du bord du HMS, liée aux contraintes thermomécaniques et à la dilatation plus importante du MGS et sa transformation en peste par rapport au HMS. Ce décollement, déjà observé lors du simple test de performance, s'est fortement aggravé sous l'effet du traitement sous air. L'adhérence de la brasure sur la couche d'or n'est pas suffisante pour endiguer les différences d'expansion des deux matériaux.

- un défaut de surface (tache sombre) riche en carbone, qui ne sera plus visible après polissage.

- un changement d'aspect apparaissant à une distance d'environ 3 mm à partir du côté froid, se traduisant sur l'image BSE par un changement de nuances de gris. Une analyse plus fine de cette zone permet de mettre en évidence un changement de morphologie avec l'apparition de zones présentant des aspects pulvérulents (encadré rose). Plus la zone est pulvérulente, plus la quantité d'oxygène est élevée (encadré bleu). Un profil de concentration, réalisé le long d'une ligne (ligne verte) au travers des zones montre clairement une variation de la teneur en oxygène entre les zones claires et foncées. Le rapport Si/Mn reste lui constant, laissant supposer qu'il n'y a aucune perte des deux éléments. Cette oxydation sur une longueur d'environ 1 mm du côté chaud semble aller à l'encontre d'études précédentes ayant montré que les HMS sont stables jusqu'à 760°C [18], [29].

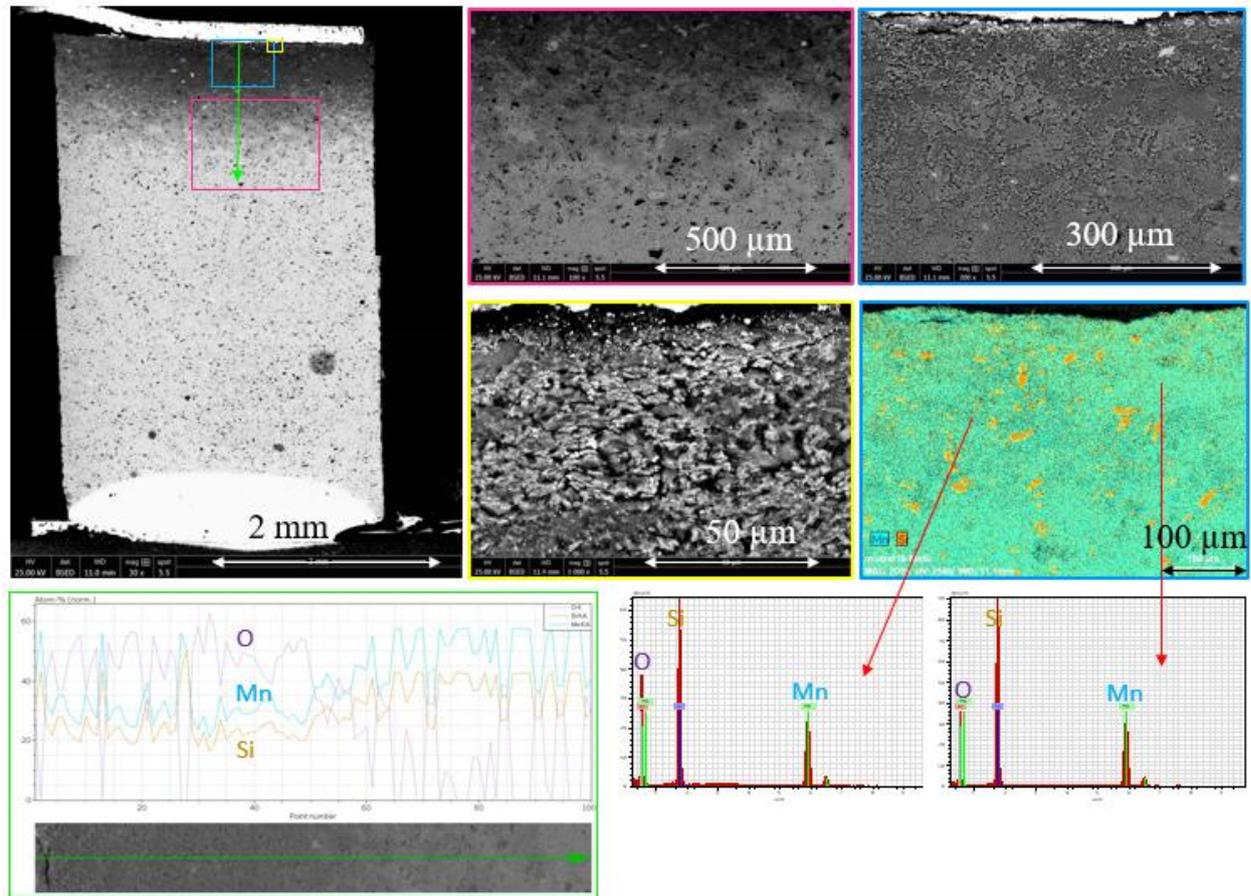


Figure III-44 : Images MEB, spectres EDS et profil de concentration des éléments exprimée en pourcentage atomique de la jambe *p* du MODREL-16 non poli. Prendre en compte les codes couleurs pour le positionnement des images par rapport à l'image générale de la jambe.

Pour la jambe HMS polie, les interfaces du côté froid sont propres et quasi similaires à celles des MODREL-27 et MODREL-22. Nous pouvons cependant noter une légère interdiffusion entre le cuivre et le nickel, sur une épaisseur d'environ 5-10 μm (Figure III-45). Côté chaud, la surface extérieure ne présente plus de variation de couleur. Comme dans le cas de la jambe non polie, un liseré noir de faible épaisseur est observé entre l'électrode d'argent et le HMS comme le montre l'image BSE. Les cartographies X montrent que l'or a diffusé totalement dans l'argent ce qui libère un espace favorisant l'entrée d'oxygène et ensuite sa diffusion.

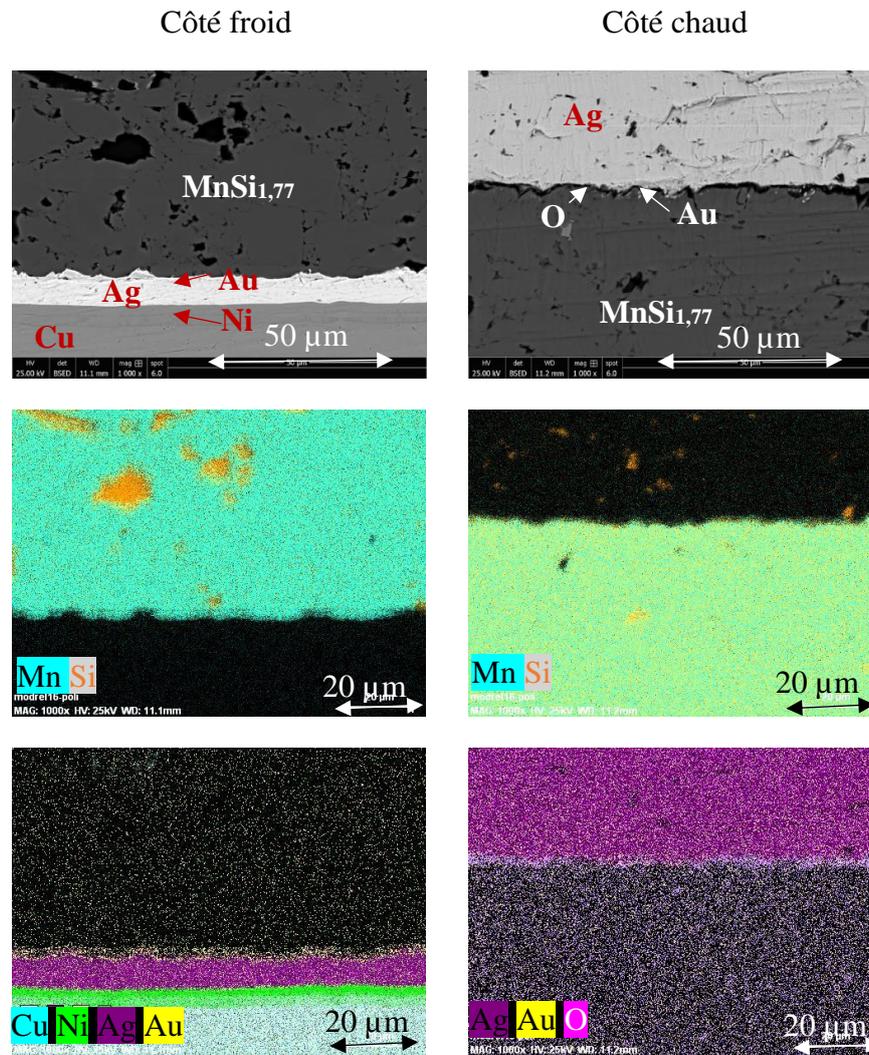


Figure III-45 : Images MEB (BSE) et cartographies X des éléments Ag, Au, Mn, Ni, Si et O au voisinage de l'interface des côtés chaud et froid de la jambe p du MODREL-16

➤ Jambe $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ (MGS)

Contrairement à la jambe p , la jambe n ($\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$) du MODREL-16 est très dégradée côté chaud par le phénomène de peste après le traitement subi comme nous l'avons déjà constaté dans la Figure III-24. L'ensemble du MODREL-16 a été scanné par tomographie aux rayons X (Figure III-46). Une cassure latérale apparaît clairement sur les deux jambes n à environ 3 mm du côté froid. Les deux jambes MGS ont subi une rupture mécanique engendrant des morceaux qui se détachent latéralement et perpendiculairement. Au-dessus de ces blocs se trouve une fine poudre noire. Cette rupture a provoqué une augmentation du volume de la jambe qui s'est finalement désolidarisée de l'électrode et a entraîné aussi le décollement de l'électrode de la jambe HMS. La cassure de la jambe en morceaux conduit bien sûr à la défaillance du module.

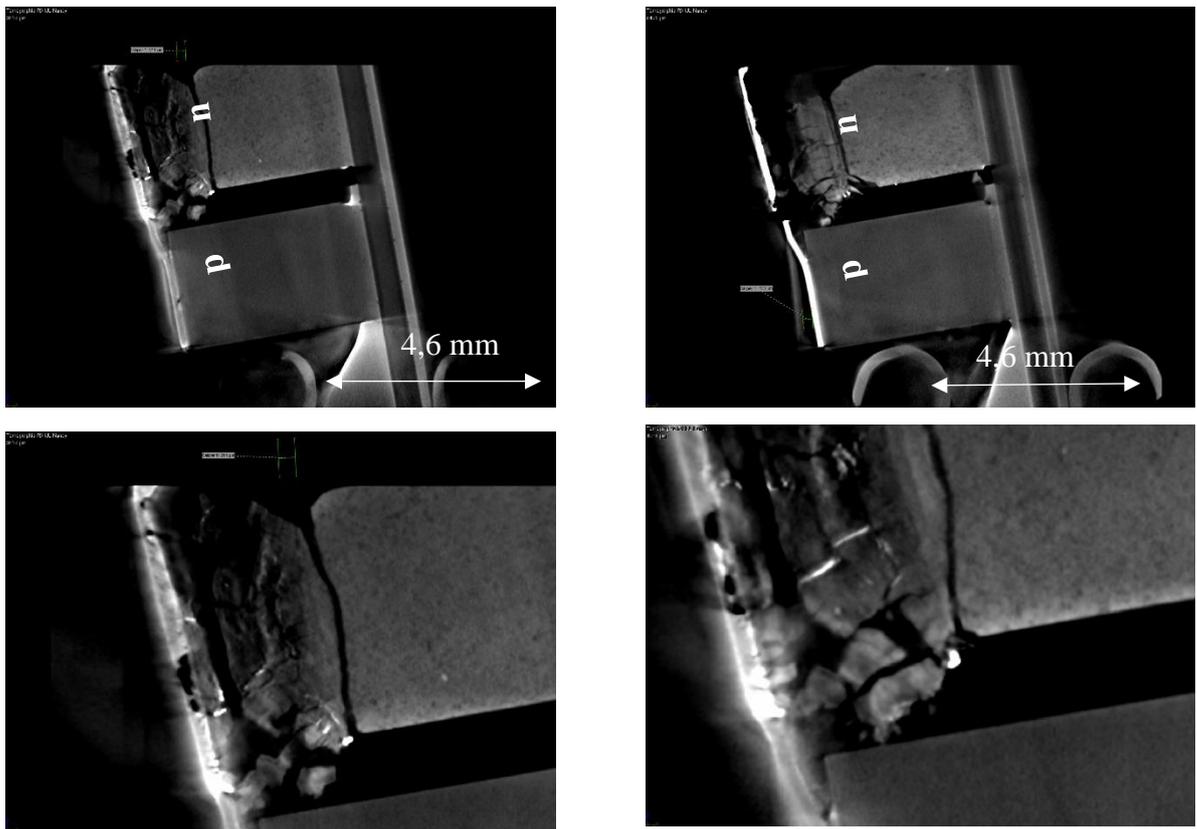


Figure III-46 : Imagerie multi-résolution par tomographie aux rayons X du MODREL-16 ; détails des zones de rupture côté chaud des jambes MGS

Les résidus de peste du côté de l'électrode en Ag et du côté du MGS ont été analysé plus finement. Des résidus de peste restés accrochés à l'électrode d'argent sont montré dans la Figure III- 47. Ils font environ 300 μm d'épaisseur et forment des blocs encore compacts constitués d'une poudre oxydée, fissurée et pauvre en Mg. Le cordon de brasure n'est pas homogène en épaisseur.

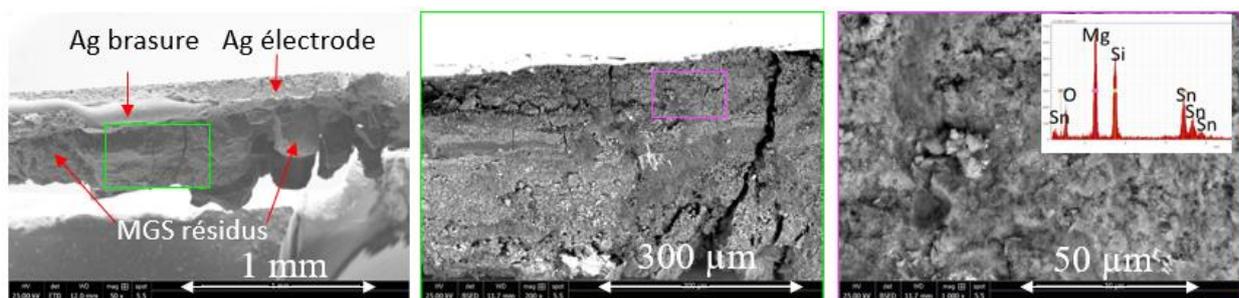


Figure III- 47: Images SE et BSE de la morphologie des résidus de peste sur l'électrode côté chaud du MGS du MODREL 16

Dans Figure III- 48 sont données quelques images MEB caractéristiques prises à différents endroits d'un plot de résidu resté collé sur l'électrode. La composition et la morphologie ne sont pas les mêmes selon la position en hauteur dans le plot. Au niveau de l'électrode, des amas de Si (point 2) sont observés, comme nous en avons déjà vu en surface sur le MODREL-22 ayant subi un test de performance. Ce n'est donc peut-être pas purement fortuit. En remontant de l'électrode

dans le plot, de grandes fissures sont observées (points 3,4, en noir sur l'image SE) qui proviennent d'un espèce d'éclatement lié à la présence d'argent dans le plot (pourtant le coefficient d'expansion thermique de l'argent est proche de celui du MGS). Les filaments observés sont composés a priori d'Ag et de Sn, comme les particules apparaissant en blanc sur les images BSE. L'argent semble donc contribuer à la dégradation de la jambe MGS. Au même niveau, la surface est pauvre en Mg et riche en Si (les données EDS sont uniquement données à titre indicatif pour servir de base de comparaison si les spectres sont pris dans les mêmes conditions), du Sn s'étant liquéfié (billes apparaissant blanches en BSE). A la surface du plot, correspondant ici à la position de rupture avec le MGS, de l'oxygène est toujours détecté, mais fait plus étrange, de l'argent aussi. L'Ag migre sur une épaisseur d'au moins 300 μm , formant même de gros amas (point 7). L'analyse chimique par EDS révèle la présence de silicium libre, de billes d'étain solidifié, d'argent, de Ag_2Sn , la présence d'oxygène pouvant conduire à la formation des oxydes SnO_2 , MgO et Ag_2O .

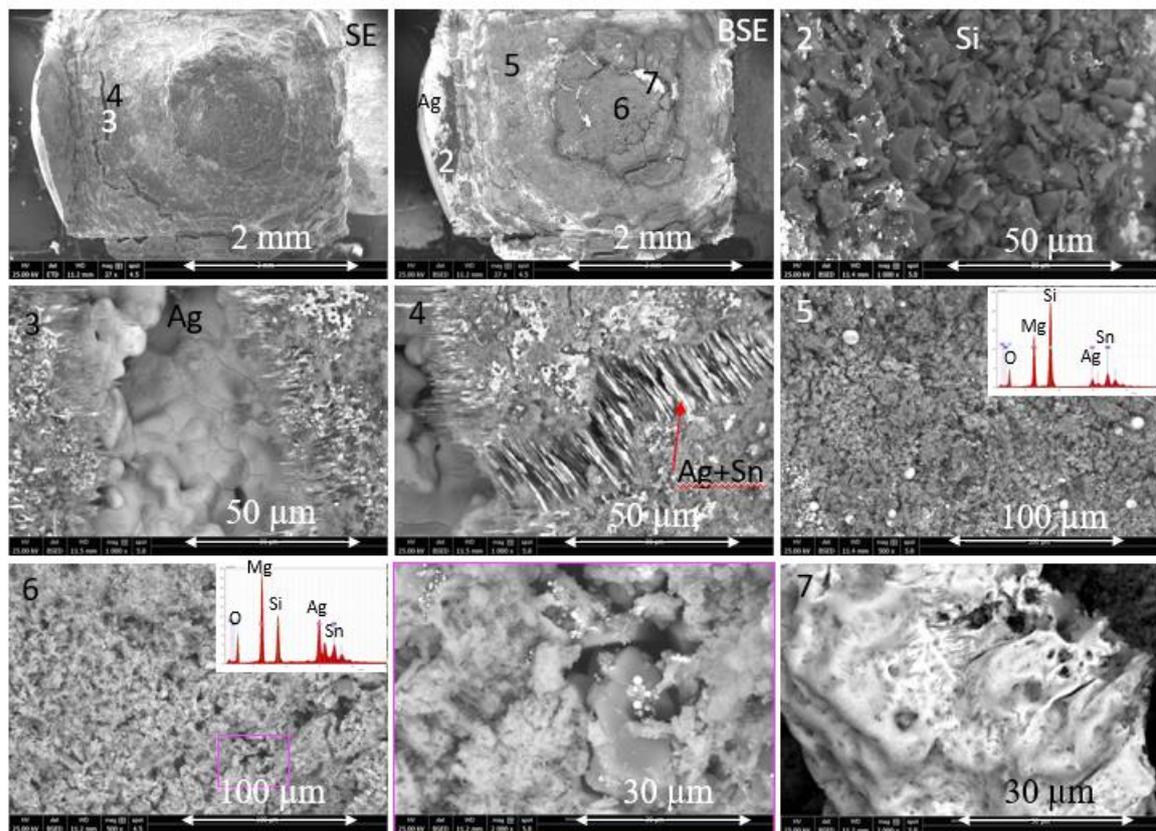


Figure III- 48: Images générales SE et BSE d'un plot de résidu de peste vu de dessus resté accroché à l'électrode d'argent. Images BSE et spectres EDS correspondant aux zones 2-7 identifiées sur les images SE ou BSE générales.

La peste résiduelle sur la jambe MGS a aussi été observée (Figure III- 49). La partie pulvérulente (encadré rose), toujours riche en oxygène, est pauvre en Mg. La partie qui apparaît plus solide (encadré vert), bien que présentant un peu d'oxygène, possède environ la composition initiale. Des traces d'Ag sont toujours détectées.

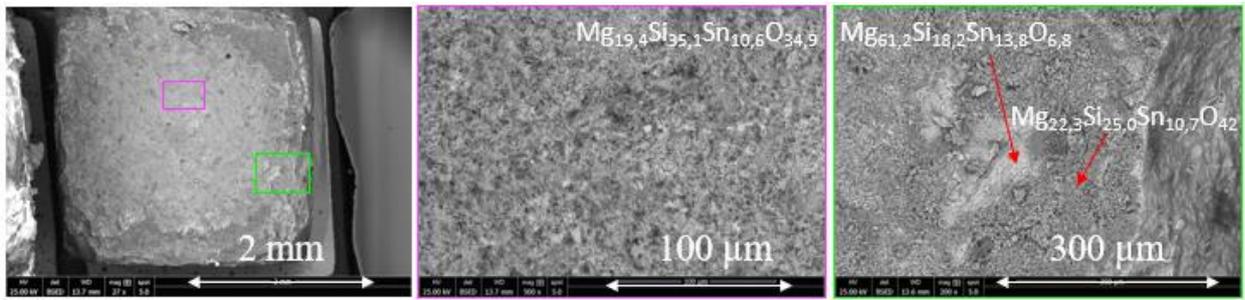


Figure III- 49: Images BSE du résidu de peste sur la jambe MGS

L'observation par cartographies X de la jambe MGS polie montre que le côté froid de la jambe MGS est intact (Figure III- 50). Comme pour la jambe HMS, on note une diffusion du Si et du Sn dans l'Ag. Par contre, l'inter-diffusion Ni-Cu n'existe pas. Côté chaud, la situation est nettement plus complexe et correspond à une évolution de celle amorcée pour le MODREL-22 ayant subi uniquement le test de performance. Une diffusion d'étain, de magnésium et d'or dans toute l'épaisseur de la brasure d'argent est observée, jusqu'à une certaine épaisseur selon l'élément, suivant la séquence Si<Mg<Sn. L'étain diffuse même dans l'électrode. Les éléments Sn et Mg sont sous forme oxydés. Concernant la diffusion de l'Ag dans le MGS, aucune conclusion ne peut être tirée, l'épaisseur de la couche de résidu de peste étant trop faible.

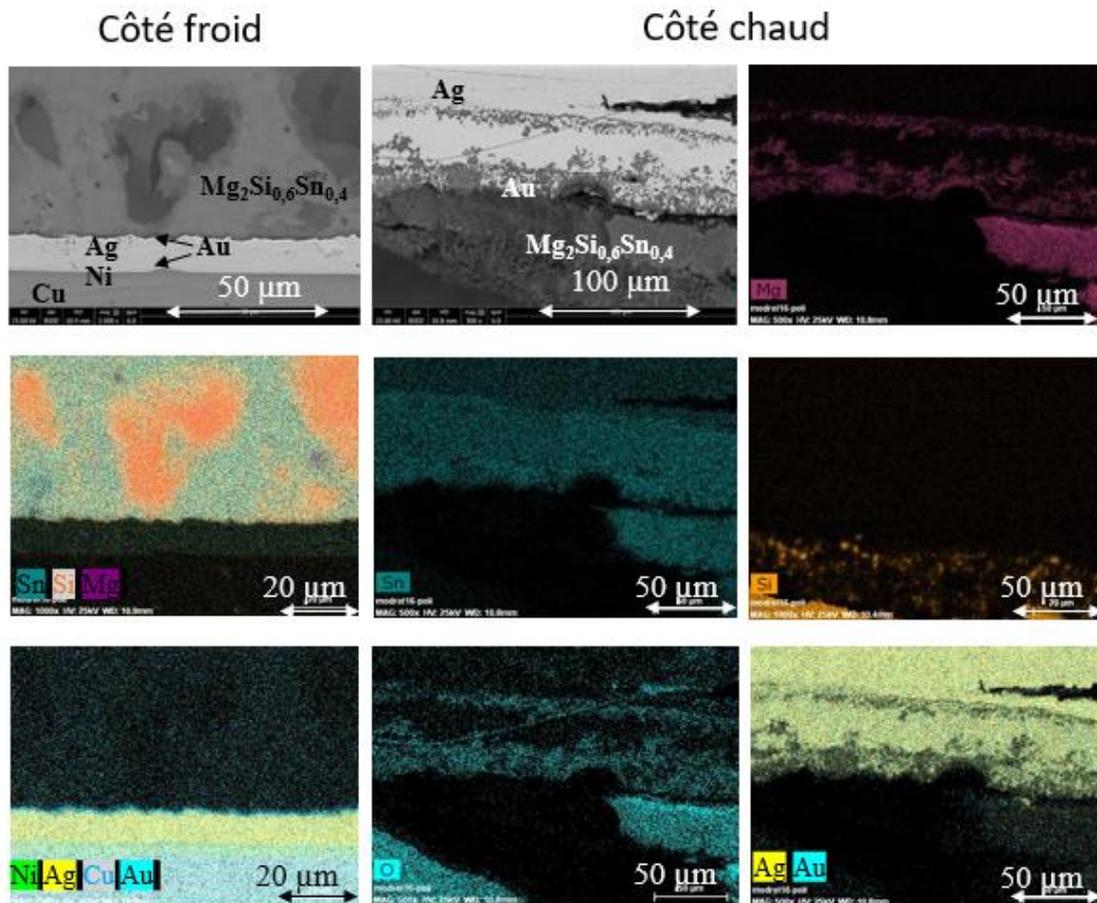


Figure III- 50: Images MEB (BSE) et cartographies X des éléments Ag, Au, Mg, Si, Sn et O au voisinage de l'interface des côtés chaud et froid de la jambe MGS du MODREL-16

III.4.4 Conclusion

Sur les trois modules analysés par tomographie X, nous avons observé un manque de brasure (Ag) que ce soit côté chaud ou froid pour la jambe n ou p . D'autre part, l'épaisseur de brasure n'est pas identique module à module.

Concernant la jambe HMS, aucune différence notable est à noter entre le module référence et celui mesuré à 450°C. Par contre, un début d'oxydation surfacique est observé côté chaud dès 500°C sous air.

A l'interface brasure/MGS, une sublimation de Mg accompagnée de la formation de MgO est déjà constatée dans le module de référence, ce qui est certainement lié à l'étape de brasage à chaud. Ce phénomène reste visible pour les modules traités thermiquement.

La jambe MGS a révélé une dégradation côté chaud à cause du phénomène de peste ce qui a entraîné aussi le décollement de l'électrode de la jambe HMS. Les caractérisations micrographiques ont montré en plus une diffusion de l'étain, du magnésium et de l'or dans la brasure d'argent. Les éléments Sn et Mg sont présents aussi sous forme oxydés. Nous pouvons noter que le côté froid de la jambe MGS reste intact mais présente toujours une diffusion du Si et du Sn dans l'Ag. La détérioration mécanique et chimique de la jambe n en morceaux a conduit à la défaillance du module.

III.5 Conclusion

Les performances des GTEs ont été évaluées sur un banc de test au CEA-LITEN sous différentes conditions de température (50°C côté froid et de 100°C à 450°C côté chaud par pas de 50°C). Trois paramètres ont été extraits : la tension en circuit ouvert, la résistance interne et la puissance électrique maximale produite. Lorsque la température côté chaud est de 450°C, les modules produisent en moyenne une puissance électrique maximale de 254 mW en ayant une résistance interne moyenne de 60,5 mΩ et une tension en circuit ouvert moyenne de 247 mV. Le rendement thermoélectrique est égal à 3,8 %, plaçant les GTEs fabriqués au niveau de l'état de l'art mondial.

La modélisation des modules thermoélectriques par le logiciel COMSOL Multiphysics a permis de montrer que les performances réelles des modules $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ et $\text{MnSi}_{1,77}/\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{Sb})$ sont bonnes, mais elles restent plus faibles que les résultats théoriques, laissant envisager des améliorations possibles dans la conception des GTEs. La baisse de la teneur en étain de $x = 0,4$ à $x = 0,1$ diminue de 17% la puissance maximale que le GTE peut délivrer.

Deux types de test ont été effectués pour étudier la stabilité des GTEs. Le premier test représente le cas d'un gradient de température fixe entre les deux côtés du module, c'est-à-dire lorsque la source de chaleur est continue. Le second test représente le cas d'un gradient de température variable c'est-à-dire lorsque la température côté chaud varie. Les tests ont mis en évidence une bonne résistance des modules sous air soumis à une température côté chaud de 250°C pendant 500 heures ou à 1000 cycles thermiques avec une température variable côté chaud comprise entre 150°C et 250°C. Dès 350°C sous air, le phénomène de peste dégrade les jambes de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)$, provoquant la défaillance des modules après 400 heures de traitement. Ce phénomène est considérablement ralenti (pas de défaillance au bout de 500 heures) si le test est réalisé sous vide primaire d'azote, soulignant le rôle néfaste de l'oxygène. La même observation est constatée lorsque le module est soumis à 1000 cycles thermiques de 15 minutes avec une température côté chaud comprise entre 150°C et 350°C. Néanmoins une utilisation des GTEs à 350°C sous vide peut être envisagée.

Des problèmes d'assemblage ont été relevés au niveau de l'interface entre la brasure d'argent et matériau TE que ce soit côté chaud ou froid pour la jambe n ou p . D'autre part, l'épaisseur de brasure n'est pas identique module à module. Les jambes HMS n'ont pas montré de dégradation jusqu'à 450°C. En revanche, un début d'oxydation surfacique est observé côté chaud dès 500°C sous air. Les jambes MGS du module traité à 450°C sous vide suivi d'un traitement thermique à 500°C pendant 48 heures sous air ont révélé leur détérioration à cause du phénomène de peste côté chaud. Les caractérisations micrographiques ont montré en plus une diffusion de l'étain, du magnésium et de l'or dans la brasure d'argent. Les éléments Sn et Mg sont présents aussi sous forme oxydés. Nous pouvons noter que le côté froid de la jambe MGS reste intact mais toujours avec une diffusion du Si et du Sn dans l'Ag. Le gonflement du haut de la jambe entraîne des fissures, puis une rupture mécanique de la jambe MGS et la torsion de l'électrode supérieure d'argent ce qui conduit à la défaillance du module complet.

III.6 Références bibliographiques

- [1] K. Romanjek, S. Vesin, L. Aixala, T. Baffie, G. Bernard-Granger, et J. Dufourcq, « High-performance silicon–germanium-based thermoelectric modules for gas exhaust energy scavenging », *Journal of Elec Materi*, vol. 44, no 6, p. 2192-2202, 2015.
- [2] P. Kolodner, « High-precision thermal and electrical characterization of thermoelectric modules », *Review of Scientific Instruments*, vol. 85, no 5, p. 054901, 2014.
- [3] L. Rauscher, S. Fujimoto, H. T. Kaibe, et S. Sano, « Efficiency determination and general characterization of thermoelectric generators using an absolute measurement of the heat flow », *Meas. Sci. Technol*, vol. 16, no 5, p. 1054–1060, 2005.
- [4] T. Nemoto, T. Lida, J. Sato, T. Sakamoto, N. Hirayama, T. Nakajima, et Y. Takashi, « Development of an Mg₂Si unileg thermoelectric module using durable Sb-doped Mg₂Si Legs », *Journal of Elec Materi*, vol. 42, no 7, p. 2192-2197, 2013.
- [5] K. R. Tarantik, J. D. König, M. Jäggle, J. Heuer, J. Horzella, A. Mahlke, M. Vergez, et K. Bartholomé, « Thermoelectric modules based on silicides – Development and characterization », *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, no 2, p. 588-595, 2015.
- [6] T. Nakamura, K. Hatakeyama, M. Minowa, Y. Mito, K. Arai, T. Iida et K. Nishio, « Power-generation performance of a π -structured thermoelectric module containing Mg₂Si and MnSi_{1.73} », *Journal of Elec Materi*, vol. 44, no 10, p. 3592-3597, 2015.
- [7] G. Skomedal, L. Holmgren, H. Middleton, I.S. Eremin, G.N. Isachenko, M. Jaegle, K. Tarantik, N. Vlachos, M. Manoli, T. Kyratsi, D. Berthebaud, N. Y.D. Truong, et F. Gascoin, « Design, assembly and characterization of silicide-based thermoelectric modules », *Energy Conversion and Management*, vol. 110, p. 13-21, 2016.
- [8] M. Dannowski, W. Beckert, L. Wagner, et H.-P. Martin, « 3D-model of asymmetric thermo-electric generator modules for high temperature applications », *Proceedings of the COMSOL Conference*, Rotterdam, p. 6, 2013.
- [9] M. Jaegle, « Multiphysics simulation of thermoelectric systems - Modeling of Peltier cooling and thermoelectric generation », *Proceedings of the COMSOL Conference*, Hannover, p. 7, 2008.
- [10] S. Dhoopagunta, « Analytical modeling and numerical simulation of a thermoelectric generator including contact resistances », *Masters Thesis*, Western Michigan University, 2016.
- [11] D. G. Ebling, A. Krumm, B. Pfeiffelmann, J. Gottschald, J. Bruchmann, A. C. Benim, M. Adam, R. Labs, R. R. Herbertz, et A. Stunz, « Development of a system for thermoelectric heat recovery from stationary industrial processes », *Journal of Elec Materi*, vol. 45, no 7, p. 3433-3439, 2016.
- [12] M. Mirhosseini, A. Rezaia, et L. Rosendahl, « Harvesting waste heat from cement kiln shell by thermoelectric system », *Energy*, vol. 168, p. 358-369, 2019
- [13] J. LaGrandeur, « Thermoelectric waste heat recovery program for passenger vehicles », *US Department Energy Efficiency & Renewable Energy*, p. 16, 2012.
- [14] S. Yu, Q. Du, H. Diao, G. Shu, et K. Jiao, « Effect of vehicle driving conditions on the performance of thermoelectric generator », *Energy Conversion and Management*, vol. 96, p. 363-376, 2015.
- [15] G. Skomedal, A. Burkov, A. Samunin, R. Haugsrud, et H. Middleton, « High temperature oxidation of Mg₂(Si-Sn) », *Corrosion Science*, vol. 111, p. 9, 2016.
- [16] Von E. Fitzner et F. Benesovsky « Molybdenum disilicide as high-temperature material », *Plansee Proceedings*, 2nd Seminar, p. 56–79, Reutte/Tyrol, 1955.
- [17] R. Funahashi, O. Matsumura, T. Barbier, T. Takeuchi, R. O. Suzuki, S. Katsuyama, A. Yamamoto, H. Takazawa, et E. Combe, « Durability of silicide-based thermoelectric modules at high temperatures in air », *Journal of Elec Materi*, vol. 44, no 8, p. 2946-2952, 2015.
- [18] S. Okada, T. Shishido, Y. Ishizawa, M. Ogawa, K. Kudou, T. Fukuda, et T. Lundström, « Crystal growth by molten metal flux method and properties of manganese silicides », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 317-318, p. 315-319, 2001.

[29] S. Okada, T. Shishido, Y. Ishizawa, M. Ogawa, F. Matsukawa, Y. Ishizawa, K. Nakajima, T. Fukuda, et T. Lundström, « MnSi and MnSi_{2-x} single crystals growth by Ga flux method and properties », *Journal of Crystal Growth*, vol. 229, p. 5, 2001.

Chapitre IV :
Stabilité thermique des matériaux
thermoélectriques

Chapitre IV : Stabilité thermique des matériaux thermoélectriques

Ce chapitre est consacré à l'étude de la stabilité thermique des matériaux thermoélectriques utilisés dans les modules fabriqués par HBOB. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les modules sont particulièrement sensibles à l'environnement (air, vide) dans lequel ils travaillent, aux conditions (gradient de température fixe ou variable) et à la température d'utilisation. Nous travaillerons uniquement sur des jambes TE non métallisées. Nous avons donc testé les deux matériaux constituant les GTEs HBOB, à savoir $\text{MnSi}_{1,77}$ de type p et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}(\text{Sb})$ de type n , avec une attention plus particulière pour ce dernier qui s'est révélé comme étant le plus sensible aux dégradations. Dans le but d'améliorer la fiabilité des modules et de remplacer cette jambe qui présente souvent des défaillances, nous nous sommes aussi intéressés au matériau $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{Sb})$ qui serait plus stable dans les conditions d'utilisation requises par HBOB [1]. Celui-ci présente malheureusement des performances en terme de ZT plus faibles [2] se répercutant par une puissance utile récupérée moindre comme l'a montré la modélisation que nous avons réalisée avec COMSOL Multiphysics.

Dans ce contexte, la morphologie, la microstructure et l'homogénéité des matériaux initiaux a été étudiée dans un premiers temps, puis la dilatation thermique des matériaux a été mesurée. En effet, la température a une influence directe sur la stabilité dimensionnelle des matériaux parce qu'elle est proportionnelle à la variation du volume spécifique caractérisé par le coefficient de dilatation thermique (CET). L'étude s'est ensuite focalisée sur le comportement en oxydation à l'air des matériaux sous conditions sévères d'utilisation (temps longs, cyclage thermique), la caractérisation de la nature des produits d'oxydation et la description des mécanismes d'oxydation. Tout le travail présenté dans ce chapitre a été réalisé à l'IJL, les échantillons massifs de matériaux étant fournis par HBOB et donc fabriqués de la même façon que les jambes des modules.

IV.1 Etude de $\text{MnSi}_{1,77}$ (HMS)

IV.1.1 Morphologie du matériau initial

Avant d'étudier la stabilité thermique de la jambe p $\text{MnSi}_{1,77}$, il est important de vérifier le plus précisément possible le matériau initial en lui-même, notamment la morphologie et la composition de la poudre et des éléments massifs fournis par notre partenaire industriel HBOB. Cette étape de caractérisation s'appuie sur la microscopie électronique à balayage (MEB)

couplée à des analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et sur la diffraction des rayons X (DRX).

La microstructure et la composition chimique ont été obtenues après polissage d'échantillons massifs mis en forme par spark plasma sintering. Sur les images BSE de la Figure IV- 1, nous observons clairement la présence de deux phases dont l'une (inclusions en contraste noir) est du silicium pur. Ces inclusions sont réparties de manière homogène dans la matrice. Une analyse globale par EDS de toute une image donne une composition $\text{MnSi}_{1,7}$, en accord avec la composition attendue. Par contre, si des pointés sont effectués dans la matrice, la composition moyenne est plutôt de l'ordre de $\text{MnSi}_{1,43}$, indiquant une nette déficience en Si par rapport à la composition souhaitée de $\text{MnSi}_{1,75}$ ($\text{MnSi}_{1,77}$ étant la composition nominale avec un excès de Si pour éviter la formation de MnSi). Toutefois, elle semble normale à la vue du nombre d'inclusions de Si (9% de silicium pur selon une analyse d'image effectuée avec ImageJ [3]), ce qui signifie que les échantillons ne sont pas tout à fait à l'équilibre.

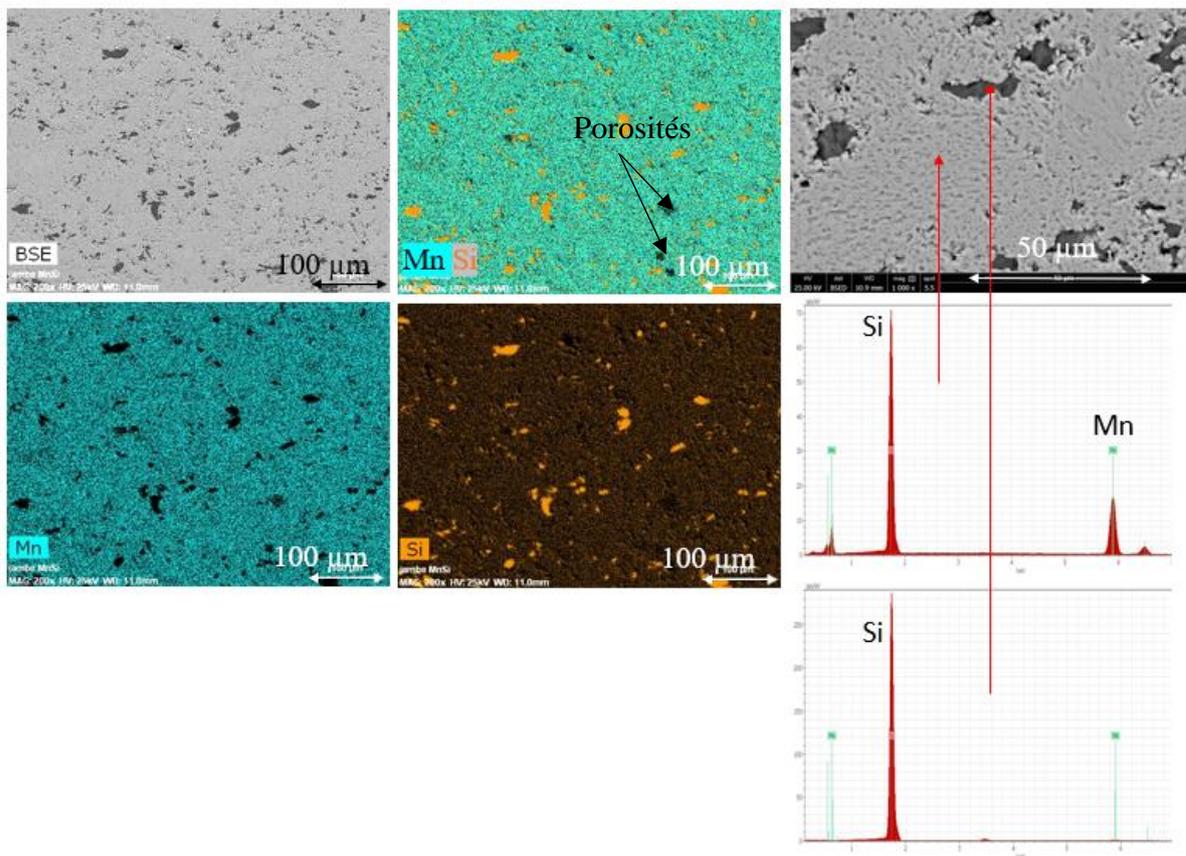


Figure IV- 1: Images BSE à diverses échelles du matériau HMS massif et cartographies X des éléments Mn et Si. Spectres EDS correspondant aux zones pointées par les flèches.

Nous pouvons aussi observer sur les images BSE, ainsi que sur la superposition des éléments Mn+Si des cartographies X, la présence de quelques porosités, la densité relative n'étant que 96% (§II.1.1.2). La présence de MnSi , néfaste pour la performance TE, n'a pas été détectée.

Les analyses par DRX réalisées sur les poudres initiales et les matériaux massifs de HMS présentent des diffractogrammes similaires (Figure IV-2). Tous les pics ont pu être attribués à la phase Mn_4Si_7 (PDF 04-016-2993) cristallisant dans le système I-42d. Les pics sont fins et intenses, indiquant une bonne cristallisation de la phase. La présence de Si, indexée selon (PDF 01-077-2107), a elle aussi été observée. L'estimation des contributions relatives des deux phases est en accord avec les analyses d'imagerie MEB.

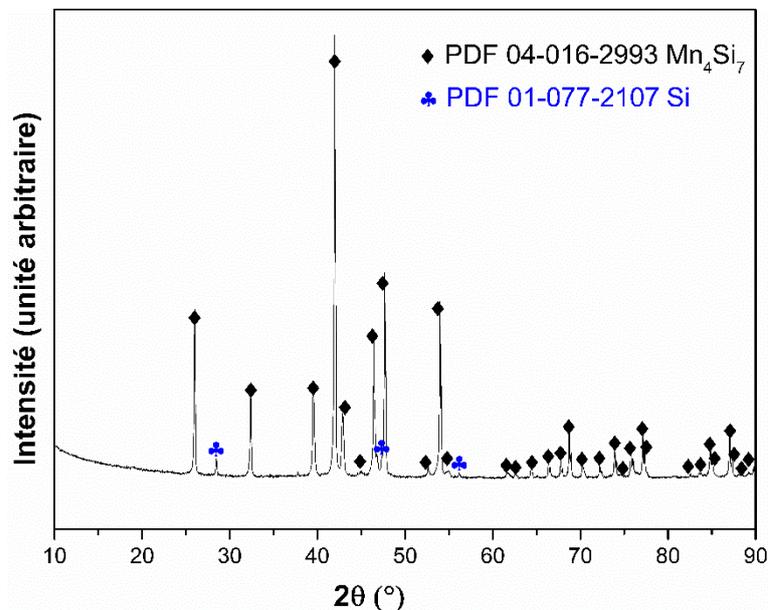


Figure IV-2 : Analyse par DRX du matériau initial $MnSi_{1,77}$ fourni par HBOB

IV.1.2 Coefficient de dilatation thermique linéaire du HMS

Des mesures de dilatation ont été effectuées entre 25 et 870°C sous argon sur un échantillon massif poli de taille $5 \times 5 \times 4,6 \text{ mm}^2$ avec un dilatomètre commercial SETARAM TMA L96 dans le but de déterminer la valeur du coefficient de dilatation thermique linéaire (α) du HMS. Les résultats de ces mesures sont mentionnés à la Figure IV- 3.

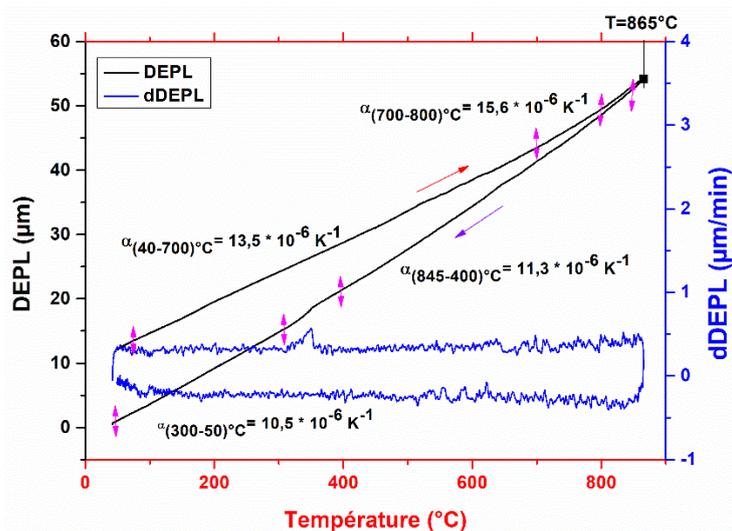


Figure IV- 3: Coefficient de dilatation thermique du HMS mesuré par analyse thermo-dilatométrique (noir); dérivée de la courbe de déplacement du palpeur (bleu)

La valeur obtenue du coefficient de dilatation linéaire est de $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ de l'ambiante jusqu'à 700°C puis augmente pour des température supérieures pour atteindre $15,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 800°C . Au refroidissement, elle est plus faible ($11,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Tenant compte des incertitudes expérimentales, ces valeurs sont en bon accord avec les résultats de la littérature (Tableau IV- 1). La dérivée de la courbe de déplacement du palpeur liée à la dilatation du HMS confirme que le coefficient est constant dans l'intervalle de température de mesure ($40\text{-}700^\circ\text{C}$).

Tableau IV- 1 : Coefficient de dilatation thermique de $\text{MnSi}_{1,7}$

$\alpha \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	Référence
$13 \cdot 10^{-6}$	25-450	[4]
$12 \cdot 10^{-6}$	25-1050	[5]
$13,5 \cdot 10^{-6}$	25-700	ce travail

IV.1.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) sous air

Avant la mesure, les échantillons de $5 \times 5 \times 4,6 \text{ mm}^3$ sont polis au papier SiC grade 1200, nettoyés aux ultra-sons et séchés. Les arêtes sont polies pour limiter les contraintes associées à la croissance des couches d'oxyde en surface. Ils sont pesés à l'aide d'une balance de précision (10^{-5} g) avant et après l'analyse thermogravimétrique pour vérifier si la variation de masse totale est identique à celle enregistrée par le suivi thermogravimétrique. L'aire en contact avec l'atmosphère est également mesurée. Les ATG sont réalisées à l'aide d'une thermobalance SETARAM SETSYS Evolution décrite dans le chapitre II.

Un échantillon de HMS a été chauffé jusqu'à 1200°C sous air. La Figure IV-4 présente le gain de masse par unité de surface en fonction de la température. Il n'y a pas de prise de masse avant 500°C . L'oxydation de l'échantillon commence avec une vitesse très lente au-dessus de 500°C et devient légèrement plus significative entre 800°C et 900°C , pour se stabiliser à cette température, signifiant la formation d'une faible couche d'oxyde passivante. Il est à noter que même après 900°C , la prise de masse est très faible par rapport à la masse initiale de l'échantillon (0,30%) et reste inférieure à $1,5 \text{ mg/cm}^2$.

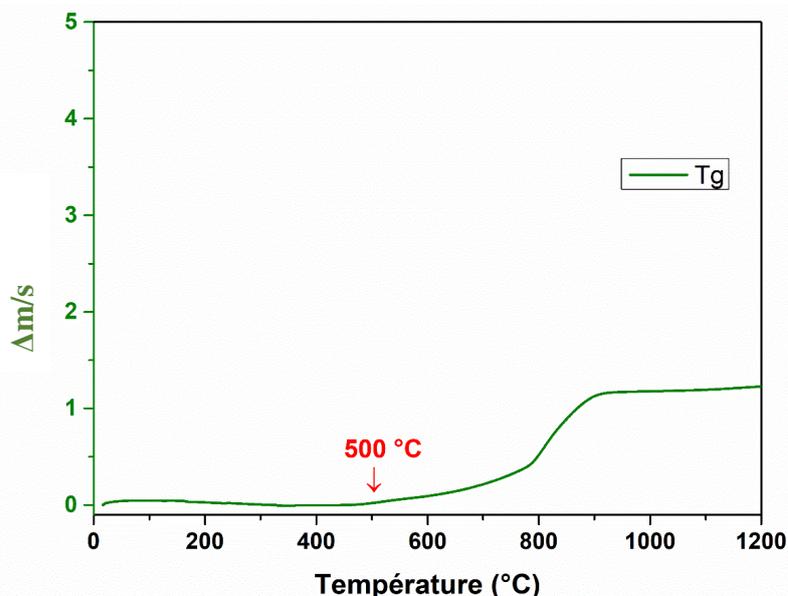


Figure IV-4 : Evolution de la prise de masse de HMS en fonction de la température sous air mesurée par analyse thermogravimétrique (vitesse de chauffe 10°C/min)

Un autre échantillon de HMS a été chauffé à 500°C sous air pendant 200 heures. La Figure IV-5, présente l'évolution de la prise de masse en fonction du temps obtenue par analyse thermogravimétrique. A l'issue du test d'oxydation isotherme, la prise de masse de l'échantillon est uniquement de l'ordre de 0,7 mg/cm². L'augmentation de masse est de 0,15 % par rapport à la masse initiale.

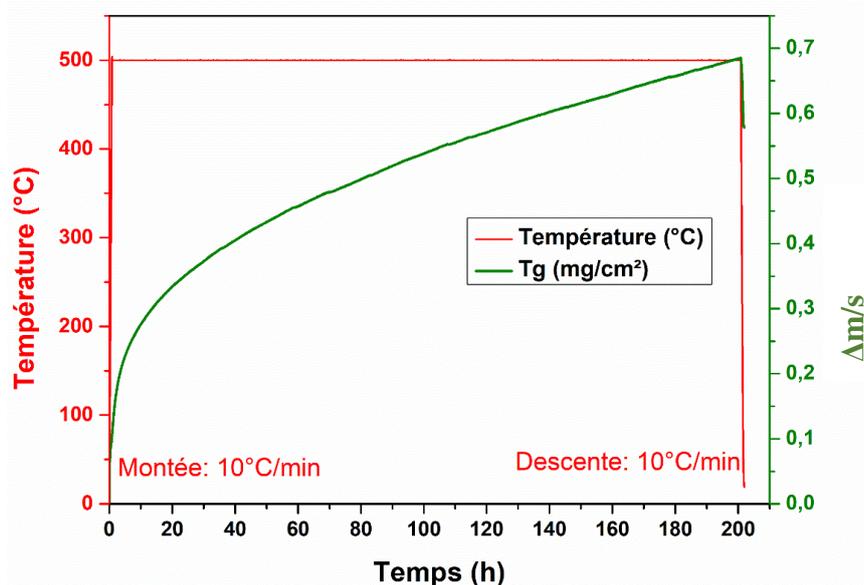


Figure IV-5 : Evolution de la prise de masse obtenue par analyse thermogravimétrique d'un échantillon HMS chauffé à 500°C pendant 200 heures sous air

L'analyse de la surface de l'échantillon par DRX (Figure IV- 6) après 200 h à 500 °C montre la formation de l'oxyde Mn₂O₃. La quantité d'oxyde Mn₂O₃ formé est très faible (2 %), ce qui est cohérent avec la très faible prise de masse mesurée par ATG. Par contre, nous pouvons noter que la phase HMS s'est décomposée partiellement en MnSi (79 %) et Si (4 %) pur.

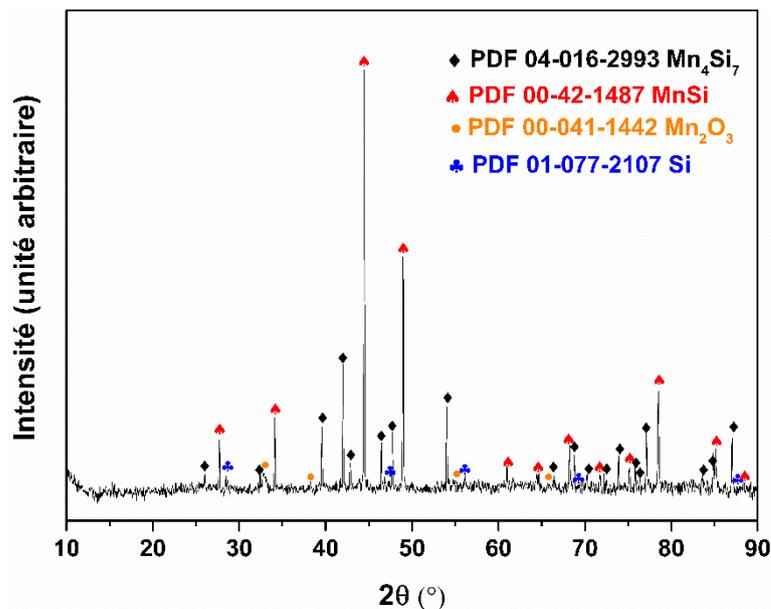


Figure IV- 6: Diffractogramme de la surface d'un alliage HMS après traitement thermique à 500°C sous air pendant 200 heures

La formation de MnSi a déjà été soulignée dans la littérature [6], [7]. Dans ces travaux, les études par DRX ont montré que la quantité de phase MnSi formée lors du chauffage sous vide de la phase HMS incommensurable $MnSi_y$ augmente à partir de 800°C, et atteint un maximum vers 900°C. Un comportement similaire a également été signalé par Allam *et al.* [8] à partir d'un mélange multiphasé de composition $Mn_{38}Si_{62}$, dans lequel une quantité importante de MnSi était initialement présente en plus du HMS. En travaillant sous air, le processus de décomposition aurait lieu à une température plus faible. Dans ce contexte nous pouvons considérer que l'apparition de la phase MnSi est un résultat de l'inter-évolution de différentes structures HMS (par exemple : $3Mn_4Si_7 \rightarrow Mn_{11}Si_{19} + MnSi + Si$).

Okada *et al.* ont étudié le processus d'oxydation de cristaux de $Mn_{27}Si_{47}$ sous air [9]. Ils ont constaté que la réaction d'oxydation de $Mn_{27}Si_{47}$ commence à environ 760°C. De même, l'oxydation de $Mn_{15}Si_{26}$ débute à environ 780 °C, conduisant à la formation de MnSi, γ - Mn_2O_3 (tétraédrique) et SiO_2 (tétraédrique). Le composé MnSi présente une résistance plus élevée à l'oxydation par rapport à $Mn_{15}Si_{26}$ puisqu'il est stable jusqu'à 1045°C [10]. Dans notre cas, nous n'avons pas observé de formation de SiO_2 à 500°C.

Après 200 heures à 500°C, la surface de HMS présente un aspect granuleux comme observé par MEB (Figure IV-7). Des cartographies X de la surface de l'échantillon ont également été effectuées de manière à identifier et localiser les différents éléments (Mn, Si et O) (Figure IV-7). Ces cartographies X révèlent que l'oxygène est quasiment présent sur toute la surface. Des particules de silicium pur sont encore observées. Les zones les plus claires peuvent être assimilés à la formation de MnSi. Cette morphologie n'avait pas été observée sur le module

traité 48 h à 500°C sous air. Nous pouvons donc penser que l'oxydation surfacique se fait préalablement à la transformation de phase des HMS en MnSi.

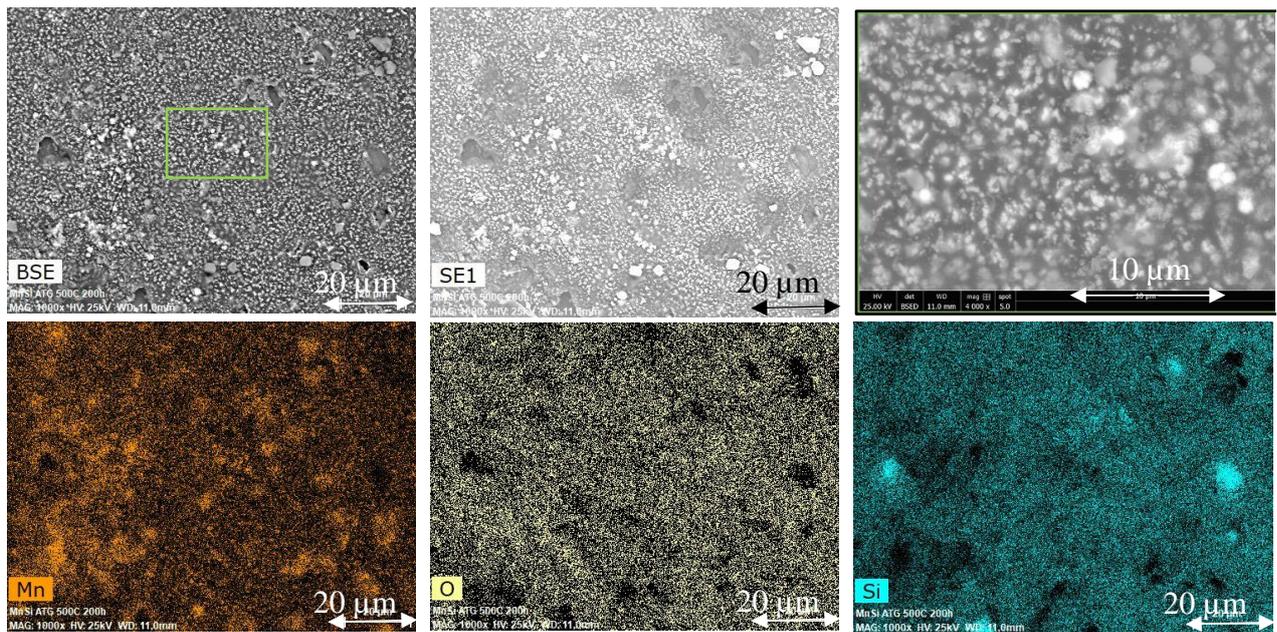


Figure IV-7 : Images MEB et cartographies X (correspondant à l'image BSE en haut à gauche) de la surface de HMS après 200 heures d'oxydation à 500°C sous air

A partir de la courbe de la variation de masse en fonction du temps (Figure IV-5), la cinétique de croissance de la couche d'oxyde a été déterminée. Elle est décrite par une cinétique parabolique, dans laquelle la constante de vitesse parabolique est notée k_p [11]–[13]. Comme l'ont montré Tamman [14] et Pilling et Bedworth [15], la loi parabolique s'écrit :

$$\Delta m^2 = k_p \cdot t \quad (\text{IV-1})$$

où Δm est la prise de masse par unité de surface à un instant t .

La représentation de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps permet de déterminer k_p selon l'équation suivante :

$$(\Delta m/S) = \sqrt{k_p \cdot t} \quad (\text{IV-2})$$

où S est la surface.

Pour un intervalle de temps t de 700 ks (Figure IV-8), la courbe de gain de masse expérimentale est ajustée avec une parabole correspondant à un K_p constant égal à $4,9 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est faible ce qui est en accord avec la faible prise de masse finale de l'échantillon après 200 heures. L'oxydation est donc contrôlée par la diffusion des espèces réactives à travers l'oxyde et/ou le métal.

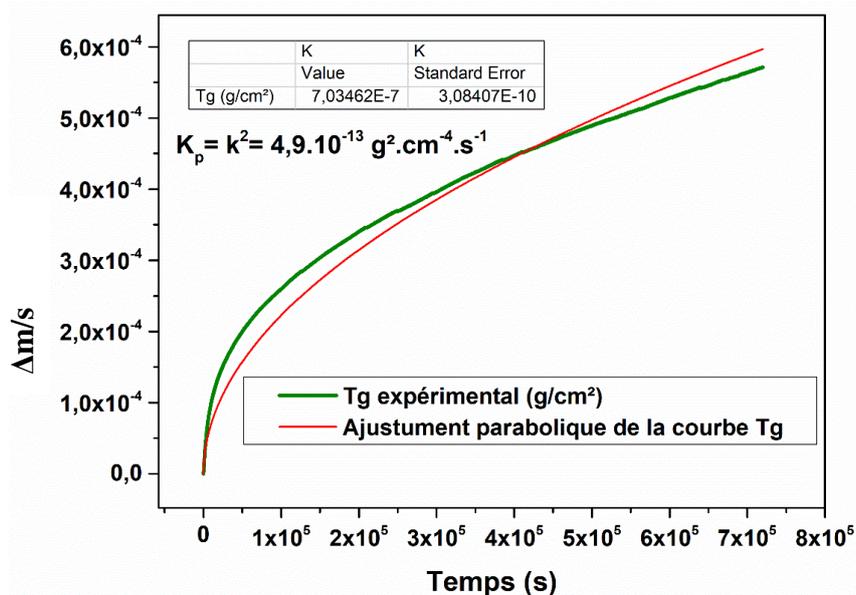


Figure IV-8 : Mesure de la variation de masse d’un alliage HMS à 500°C sous air en fonction du temps par ATG ; ajustement parabolique de la cinétique d’oxydation

IV.1.4 Comportement en oxydation cyclique

Dans la plupart des applications thermoélectriques, les matériaux ne subissent pas uniquement des expositions à température constante, mais aussi des cycles thermiques correspondant aux départs et arrêts des objets sur lesquels la chaleur est récupérée. Les variations cycliques de la température d’une jambe de HMS ont été réalisées dans le banc dédié à l’oxydation cyclique (§ II.2.4). Les conditions expérimentales sont les suivantes : 1 heure à 500°C dans un four sous air, puis 15 min à température ambiante en dehors du four sous air également. Lors de la période hors du four à température ambiante, l’échantillon est pesé. Cette opération est réalisée une fois par jour soit tous les 18 cycles. La Figure IV-9 présente la variation de masse mesurée en fonction du nombre de cycles.

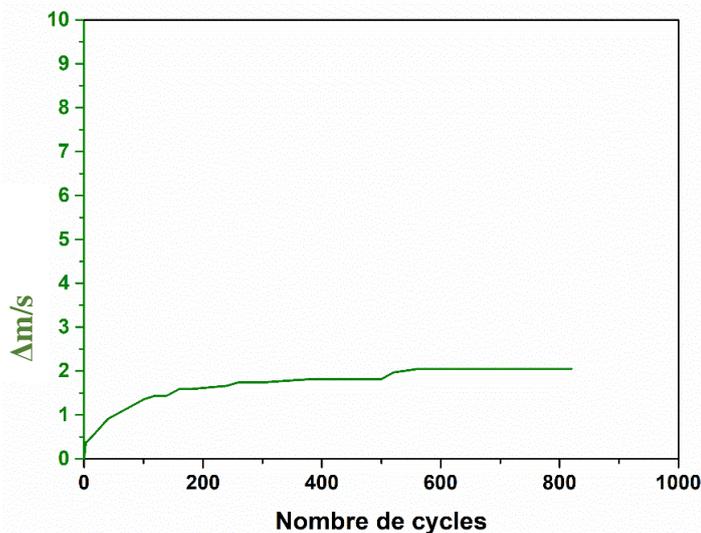


Figure IV-9 : Variation de la prise de masse d’un alliage HMS en fonction du nombre de cycles d’oxydation cyclique réalisées sous air à 500 °C

Nous constatons une prise de masse initiale de l'ordre de 1 mg.cm^{-2} due à la formation d'un oxyde Mn_2O_3 couvrant la surface de l'échantillon. Un régime protecteur s'établit ensuite à partir de 150 cycles environ (190 h) conduisant à une faible prise de masse de l'ordre de 2 mg.cm^{-2} après 820 cycles (1025 h, 42 jours), montrant une bonne résistance à l'oxydation du HMS à 500°C , même sous oxydation cyclique. On notera que l'aspect des jambes après oxydation cyclique est en tout point comparable à celui qui a été observé en conditions isothermes (Figure IV- 6).

IV.2 Etude de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ (MGS)

IV.2.1 Morphologie du matériau initial

L'analyse par MEB d'une jambe polie de MGS montre, sur la base du contraste des images BSE, que le matériau est très inhomogène, avec la présence de multiples compositions comme l'illustrent quelques images typiques données à différentes échelles (Figure IV- 10). Cette morphologie est la même quelle que soit la position dans la jambe. Nous n'observons pas l'effet de gravitation (accumulation de Sn et de phases riches en Sn au bas de la galette frittée) qui a été rapporté par Farahi *et al.* suite au frittage par SPS [16]. La matrice est globalement composée de la phase attendue. Un profil de composition réalisé par EDS sur une zone présentant un dégradé de gris (Figure IV- 10e) montre que la composition varie de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ (zone la plus foncée) à $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ de manière quasi linéaire. De telles zones, montrant des variations de composition sur une centaine de microns, sans forcément posséder le dégradé de l'exemple, sont nombreuses. Les cartographies élémentaires X mettent aussi en évidence ces variations (Figure IV-11). Des zones plus riches en Sn ($x > 0,8$), apparaissant comme blanches sur les images MEB, sont aussi présentes en de nombreux endroits (Figure IV- 10c). De même, nous observons en divers endroits des amas apparaissant comme noirs sur les images MEB, constitués de petits grains de taille micrométrique de MgO, souvent facettés (Figure IV- 10c, d). Nous avons déjà observé leur présence dans les jambes MGS des GTEs : elles sont donc déjà présentes dans le matériau initial. C'est une impureté qui a souvent été observée lors de différentes synthèses des matériaux $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ [17]–[19]. La co-existence de ces nombreuses phases dans la jambe MGS indique qu'elle n'est pas à l'équilibre.

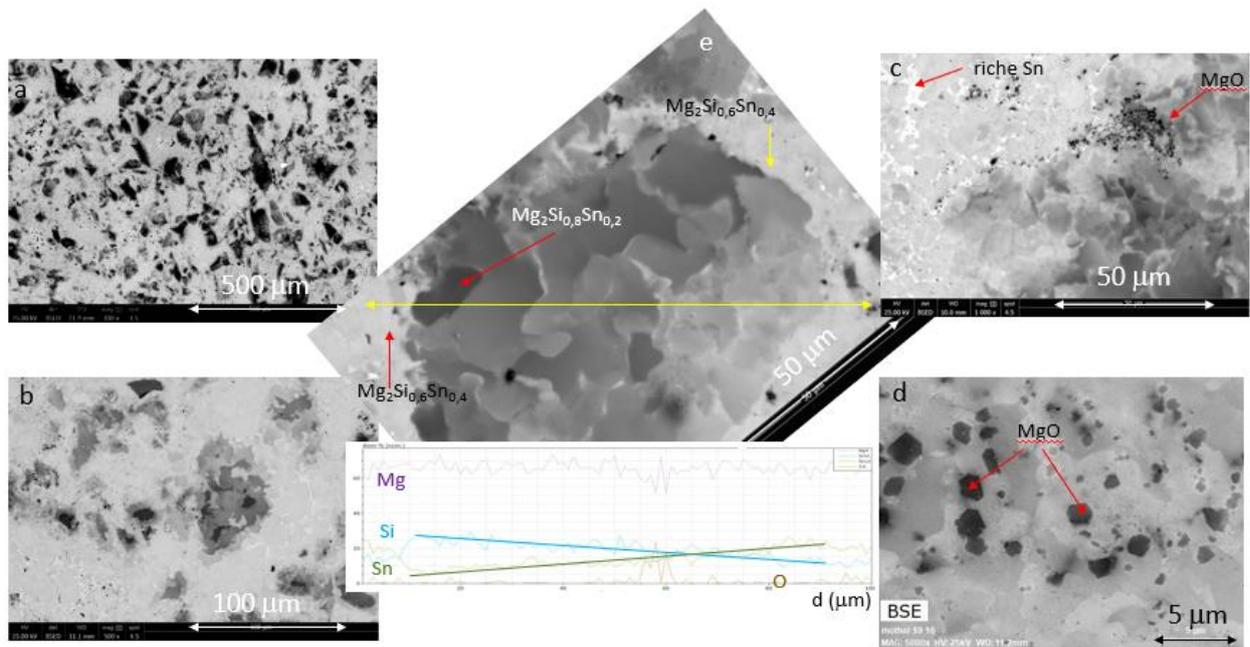


Figure IV- 10: Images MEB (mode BSE) du matériau initial $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ à différentes échelles illustrant les phases en présence (a-d). Le profil de composition réalisé par EDS correspond à la ligne jaune de longueur 100 mm de l'image MEB correspondante (e).

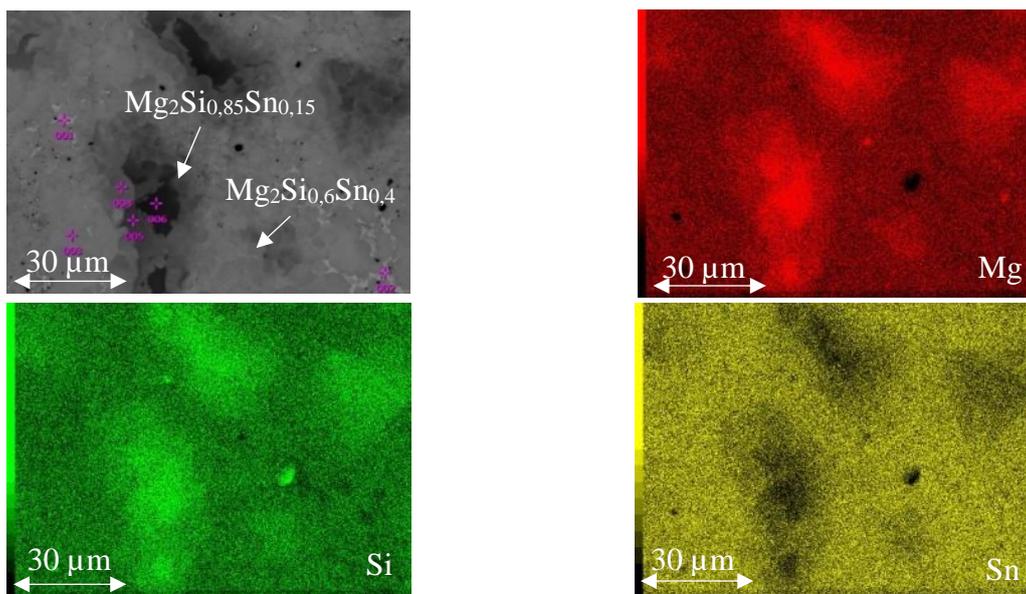


Figure IV-11 : Cartographies X du matériau initial $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$

Que l'on considère la section isoplèthe proposée par Jung *et al.* [20] ou par Kozlov *et al.* [21], la composition initiale $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ conduit inévitablement à un matériau biphasé lorsque l'équilibre est atteint. Bien que notre matériau soit inhomogène, les compositions observées ne sont pas conformes à celles attendues d'après les différents diagrammes de phases proposés dans la littérature [20]–[24]. L'inhomogénéité résulte de la synthèse très délicate des alliages $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ en raison i) de la différence importante entre les températures de fusion des trois éléments Mg (650°C), Si (1414°C), et Sn (232°C) et ii) de la pression de vapeur saturante élevée et de la réactivité chimique des éléments volatils (Mg et Sn) constituant le matériau. Ces propriétés physiques compliquent le contrôle du rapport molaire entre Mg, Si et Sn, lors de la

synthèse du matériau. Selon le procédé de fabrication employé, tels que la méthode de flux [17], de la fusion [22], [25]–[29], de la réaction liquide-solide [30]–[32], de la mécanosynthèse [33]–[35] ou encore d'irradiation par micro-ondes [36], généralement suivis par des procédés de compression à chaud ou de frittage par SPS, les matériaux obtenus sont plus ou moins homogènes.

La caractérisation par DRX de la poudre initiale de la solution solide de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ indique la présence de Mg_2Sn , Mg_2Si , Si et Sn (Figure IV- 12). Après le frittage, l'analyse par DRX réalisée sur le matériau MGS massif après broyage montre que seuls les pics correspondant à la solution solide $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ sont présents dans le diffractogramme des rayons X et que les pics sont devenus plus fins (Figure IV-13). Les résultats indiquent la formation d'une phase majoritaire de formulation $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ qui présente une structure anti-fluorite avec un groupe spatial $Fm\bar{3}m$. On observe que tous les pics sont asymétriques, avec la présence d'un épaulement vers les plus grands angles, indiquant la présence de phases plus riches en Si. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, plus le matériau est riche en Si, plus le paramètre de maille est petit, conduisant à un déplacement des pics vers les grands angles. Ces observations sont conformes aux résultats obtenus par MEB, où mis à part la phase principale $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, nous avons aussi observé la présence de phases plus riches en Si. Un petit pic est visible aux alentours de $2\theta = 43^\circ$, correspondant à la présence de MgO.

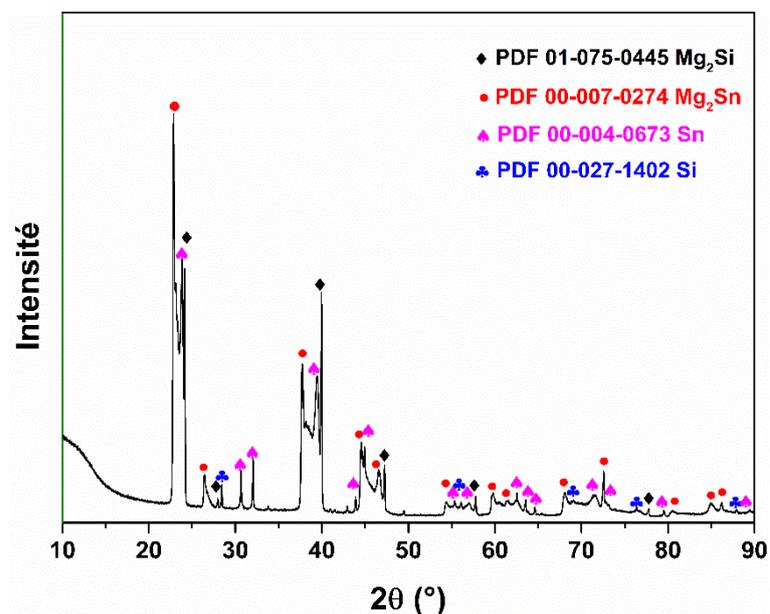


Figure IV- 12: Analyse par DRX de la poudre initiale $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ fournie par HBOB

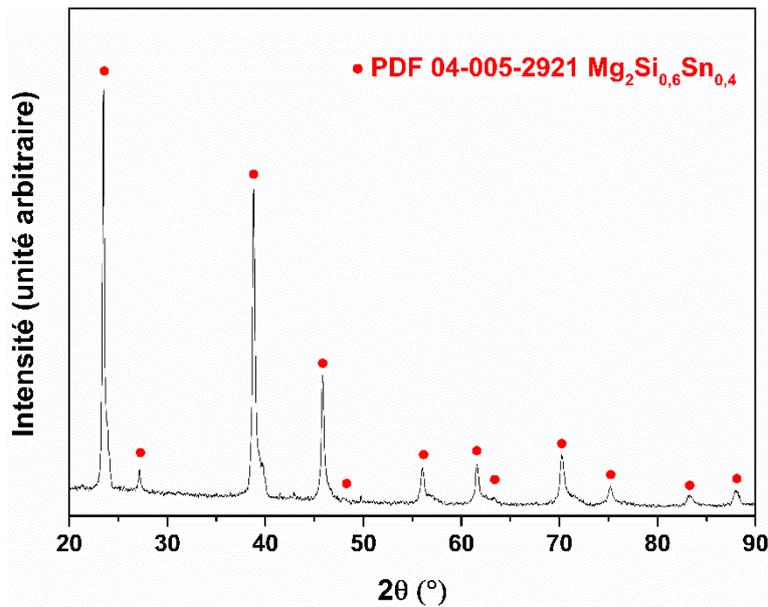


Figure IV-13 : Analyse par DRX du matériau massif fritté Mg₂Si_{0.6}Sn_{0.4} fourni par HBOB

L'affinement de la structure a été fait par la méthode des moindres carrés de Rietveld [37] en utilisant le logiciel d'affinement de structure Topas [38]. Il s'agit de minimiser la différence entre l'intensité mesurée et l'intensité calculée ; R_{wp} représente la différence des moindres carrés entre le diffractogramme calculé et celui obtenu expérimentalement.

$$R_{WP}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2} \quad (\text{IV-3})$$

w_i est le poids statistique du point et y_i est l'intensité du pic

La qualité d'un affinement de structure est jugée au moyen de différents facteurs, dont le critère de convergence R_{wp} , le facteur de profil, le facteur de profil pondéré, le facteur de profil pondéré attendu, le facteur de Bragg et le facteur cristallographique [39]. La Figure IV-14 présente une comparaison entre les diffractogrammes mesuré et calculé par Topas. L'affinement par Topas confirme que la composition de la phase majoritaire de la solution solide Mg₂Si_{1-x}Sn_x est proche de Mg₂Si_{0.6}Sn_{0.4}. Cependant, en raison des limites des programmes d'ajustement de profil, un ajustement parfait n'a pas pu être obtenu pour le composé. En effet les paramètres finaux de l'affinement par Topas ont conduit à un facteur de profil $R_{wp} = 12,9 \%$, ce qui reste élevé. L'ajout dans l'affinement des positions des pics de Mg₂Si_{0.5}Sn_{0.5}, Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6}, et Mg₂Si_{0.9}Sn_{0.1} n'a pas permis un meilleur affinement.

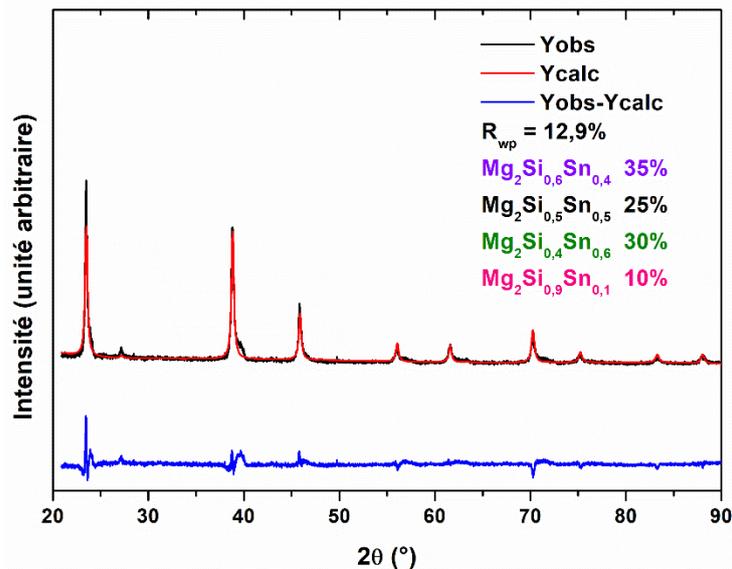


Figure IV-14 : Affinement par Topas du diffractogramme X du matériau fritté $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$; le diffractogramme calculé (Ycalc en rouge) par affinement des différents paramètres (fond continu, paramètres de positions, de forme, d'intensité des différentes raies) est superposé au diffractogramme expérimental (Yobs en noir). La courbe en bleue (Yobs - Ycalc) correspond à la différence entre le diffractogramme expérimental et calculé.

IV.2.2 Mesures de dilatation thermique de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$

La mesure de la déformation induite par une variation de température permet de déterminer le coefficient de dilatation thermique du matériau, caractérisé par la pente de la courbe de déformation en fonction de la température. Cette courbe a été obtenue grâce à l'analyse thermomécanique (SETARAM TMA L96) du matériau sous argon. La Figure IV-15a présente la déformation dimensionnelle en fonction de la température pour un cycle de chauffage-refroidissement depuis la température ambiante jusqu'à 850°C. Lors du chauffage jusqu'à 700°C, le coefficient de dilatation thermique est de $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ce qui est en accord avec les valeurs mentionnées dans la littérature regroupées dans le

Tableau IV- 2. Nous pouvons noter une rupture de pente à partir de 750°C qui est due au franchissement du solidus côté Mg_2Sn jusqu'à la température de transition 824°C qui correspond au franchissement du solidus côté Mg_2Si . Le coefficient de dilatation thermique diminue à $14,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ lors de la descente en température. Cela est dû à la perte de magnésium (environ 4,5 %) et à la formation de phases de Sn, de Si et de phases plus riches en silicium ou en étain comme nous pouvons le constater dans la Figure IV- 16.

Sur la Figure IV-15b sont tracées les courbes de déformation dimensionnelle en fonction de la température et du temps sur deux cycles consécutifs depuis la température ambiante jusqu'à 400 °C suivi d'un palier de 1 h à 400 °C, pour simuler ce qui pourrait se passer lors d'un cyclage thermique dans les conditions d'utilisation d'un module. Lors du chauffage, le coefficient de

dilatation thermique est très similaire lors des deux cycles. Lors de la descente en température, la valeur est légèrement inférieure, de l'ordre de $17,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La valeur moyenne est de l'ordre de $17,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, légèrement plus élevée par rapport aux valeurs issues de la littérature (

Tableau IV- 2).

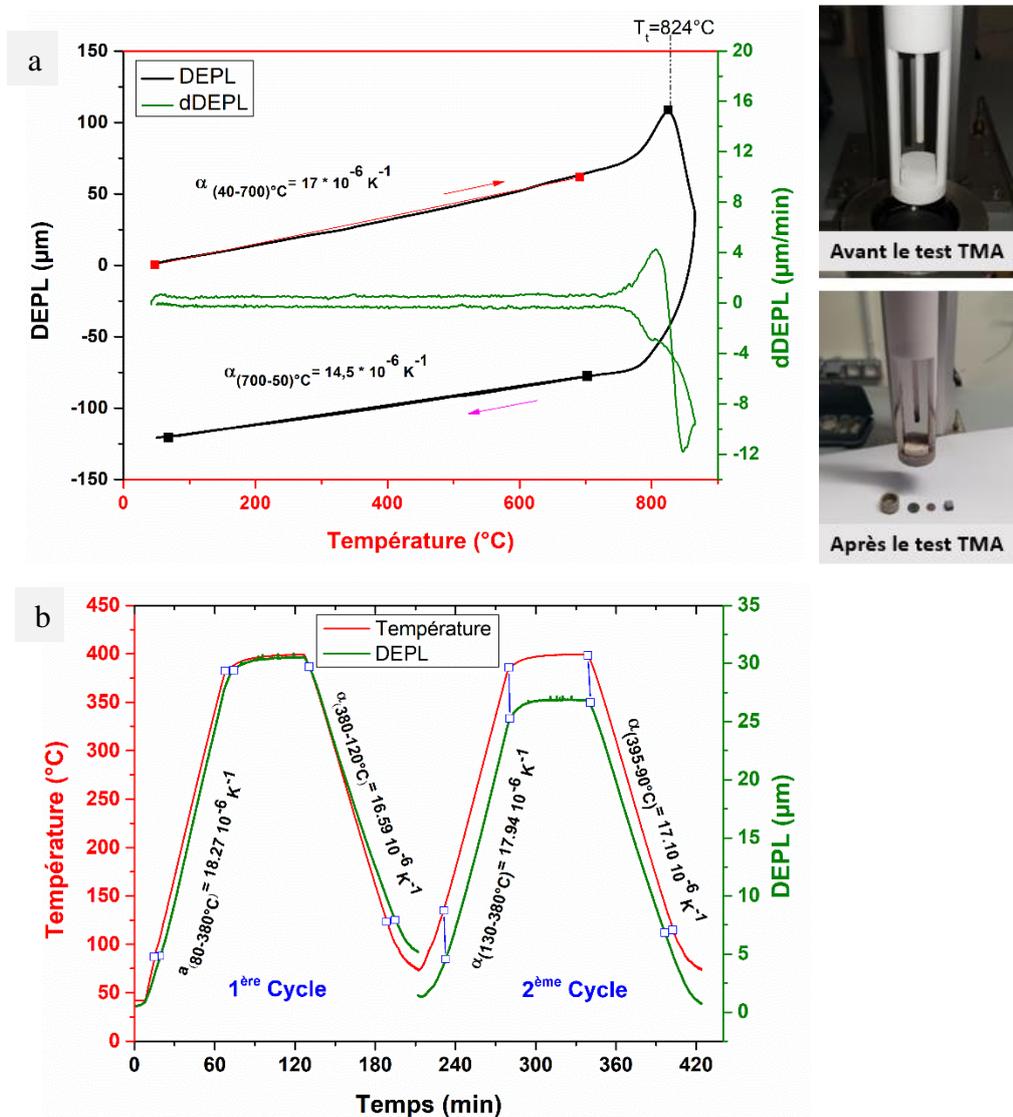


Figure IV-15 : Coefficient de dilatation thermique d'un alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ mesuré par analyse dilatométrique (a) un cycle jusqu'à 850°C (b) sur deux cycles consécutifs

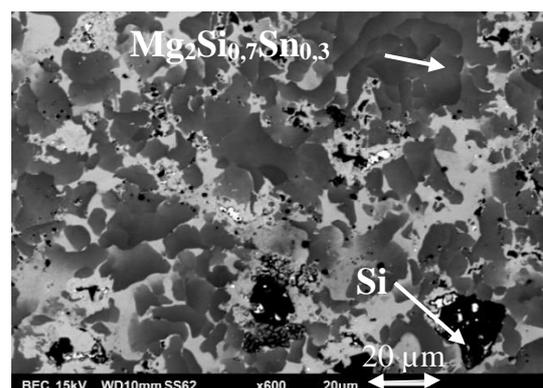
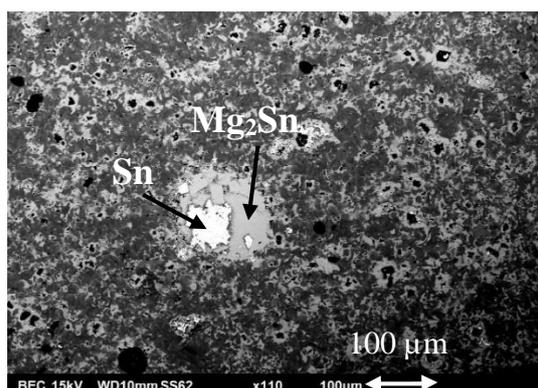


Figure IV- 16: Images MEB (mode BSE) du $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ à différentes échelles illustrant les phases en présence après analyse dilatométrique jusqu'à $850^\circ C$ Tableau IV- 2: Coefficient de dilatation thermique de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$

α (K^{-1})	T($^\circ C$)	Référence
$17 \cdot 10^{-6}$	-	[4]
$17 \cdot 10^{-6}$	-	[5]
$18 \cdot 10^{-6}$	(40-400)	ce travail
$17 \cdot 10^{-6}$	(40-700)	ce travail

IV.2.3 Essais thermogravimétriques sous air

La résistance à l'oxydation sous air de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ a été étudiée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (SETARAM TG-DTA SETSYS Evolution) sous air. Dans un premier temps, afin de déterminer la température de dégradation du matériau, nous avons conduit une étude du comportement en oxydation en conditions non isothermes. Connaissant la température de décomposition, nous avons ensuite conduit des études en mode isotherme à une température donnée, inférieure à celle de dégradation, afin d'essayer de déterminer la cinétique de la réaction d'oxydation. Des échantillons massifs polis dont les arêtes ont été rectifiées, se présentant sous forme de parallélépipèdes de $5 \times 5 \times 4,6 \text{ mm}^3$, ont été utilisés.

Dans le cadre de l'analyse en conditions non isothermes, l'échantillon a été chauffé depuis la température ambiante jusqu'à $600^\circ C$ avec une vitesse de montée en température constante de $1^\circ C/min$. La température est donc atteinte en 10 heures. La Figure IV-17 illustre la variation de la masse des échantillons par unité de surface en fonction de la température et du temps. La prise de masse correspondant à l'oxydation de l'échantillon débute très lentement au-delà de $350^\circ C$ pour brusquement s'emballer vers $550^\circ C$. A $600^\circ C$, quand nous avons arrêté l'expérience, la prise de masse est environ égale à 22 mg/cm^2 , correspondant à une augmentation de 12 % de la masse totale. Ces températures (350 et $550^\circ C$), d'abord d'oxydation lente avec la formation d'un oxyde protecteur MgO , puis de brutale dégradation quand celui-ci ne joue plus son rôle, sont en accord avec ceux de la littérature pour la teneur en Sn donnée [1], [40]. L'échantillon après le test, présenté sur la photo de la Figure IV-17, montre un aspect dégradé avec de larges fissures apparentes.

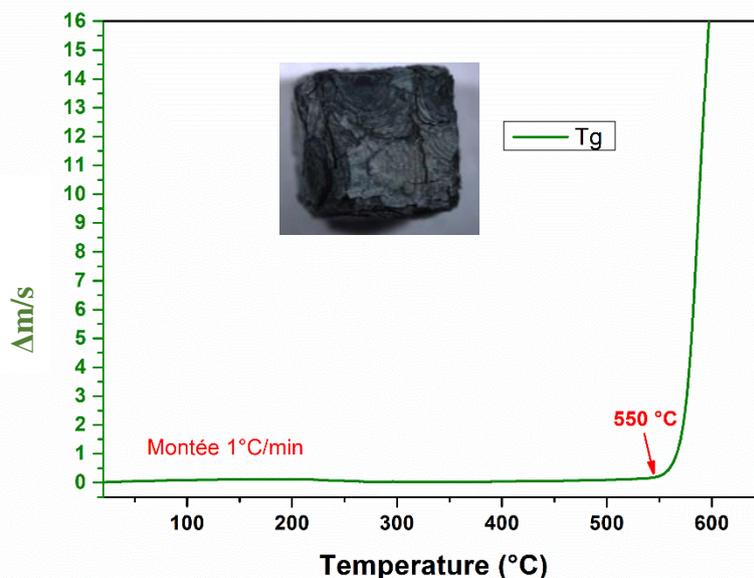


Figure IV-17 : Courbe d'analyse thermogravimétrique réalisée sur $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ depuis la température ambiante jusqu'à $600^\circ C$ sous air. Une photo de l'échantillon montrant son aspect après oxydation est donnée

Dans le cas des études de l'oxydation en mode isotherme, les températures de $400^\circ C$ et $500^\circ C$ ont été sélectionnées, températures pour lesquelles des tests avaient été faits sur les modules et/ou prérogatives de HBOB. Les échantillons ont d'abord été chauffés à 10 K/min depuis la température ambiante jusqu'à la température de travail puis maintenus à cette température pendant plusieurs heures. Les courbes thermogravimétriques des échantillons testés à ces températures sont tracées sur la Figure IV-18. A $400^\circ C$ (Figure IV-18a), la prise de masse par unité de surface est très faible, même après un traitement thermique de 100 heures. Sur la photo présentée, l'aspect macroscopique de l'échantillon est préservé, seule la couleur surfacique a changé (aspect bleuté caractéristique de MgO). Un GTE avait tenu à $350^\circ C$ durant environ 300h (§ III.3.2.2). A la température la plus élevée ($500^\circ C$), les résultats d'ATG montrent un début d'oxydation après 2 heures et demie. La dégradation de l'échantillon est totale après 9 h (Figure IV-18b), alors qu'un GTE perdait ses propriétés dès 3 h sous air $500^\circ C$. Les contraintes mécaniques imposées sur l'ensemble du module, la formation de peste et la différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux TEs expliquent la rupture plus précoce de la jambe n dans le GTE. L'échantillon récupéré présente un aspect pulvérulent (photo Figure IV-18b). A l'issue de la mesure, la prise de masse est équivalente entre les tests réalisés en mode isotherme ou non isotherme. Pourtant, en mode non isotherme, bien que dégradé, l'échantillon a gardé sa forme originale, alors qu'en mode isotherme, il est réduit en poudre. Cela est dû à la durée d'exposition entre $550^\circ C$ et $600^\circ C$, 50 minutes en mode non isotherme et 7 heures en mode isotherme.

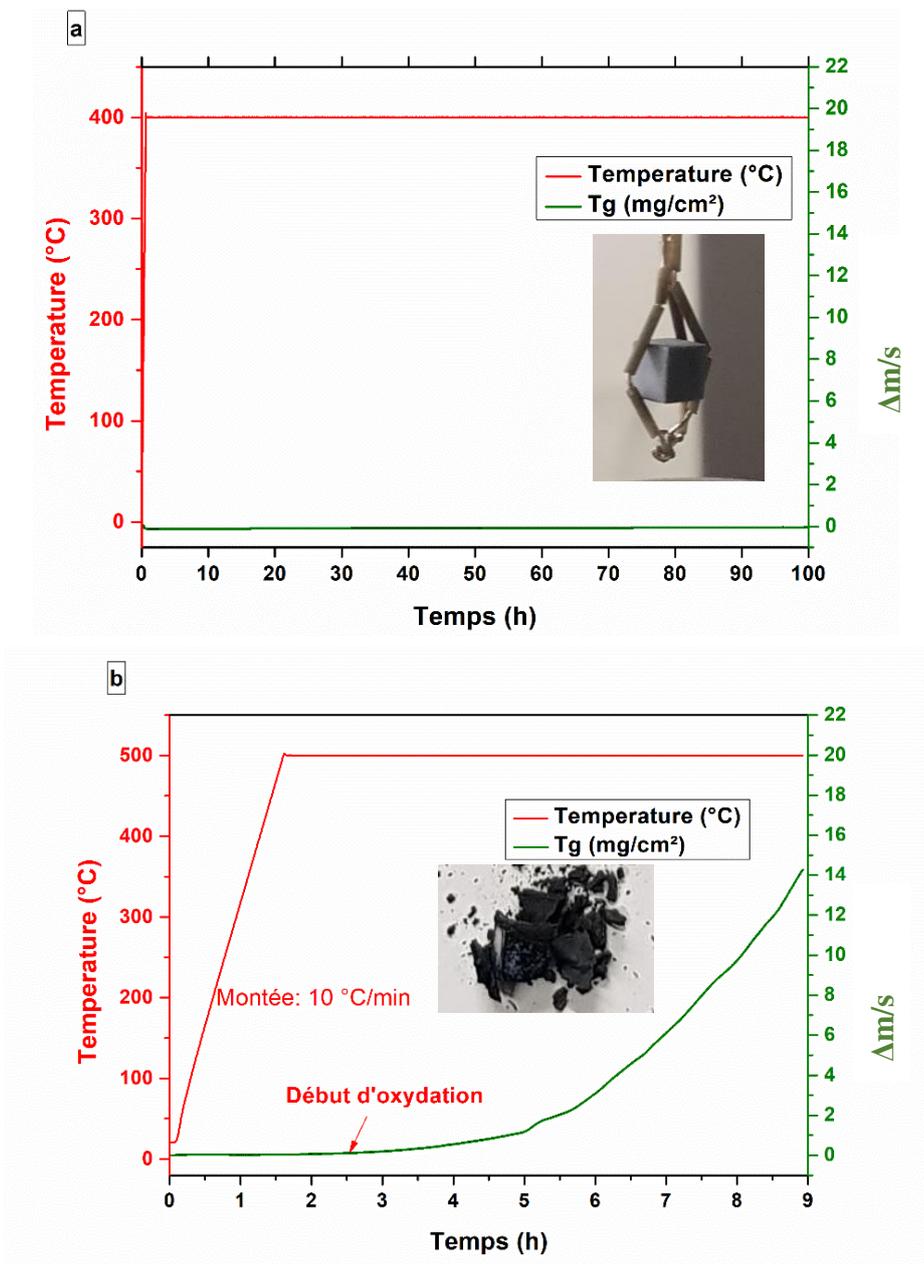


Figure IV-18 : Courbes d'analyse thermogravimétrique de $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ sous air : à 400°C pendant 100 heures (a) ; à 500°C pendant 9 heures (b) et photos des échantillons à l'issue de l'analyse

Cette poudre a été analysée par DRX (Figure IV-19). Le matériau est totalement décomposé en MgO , SnO_2 , SnO , Sn et Si , avec SnO_2 comme phase majoritaire, ce qui est conforme à la littérature pour cette température [1].

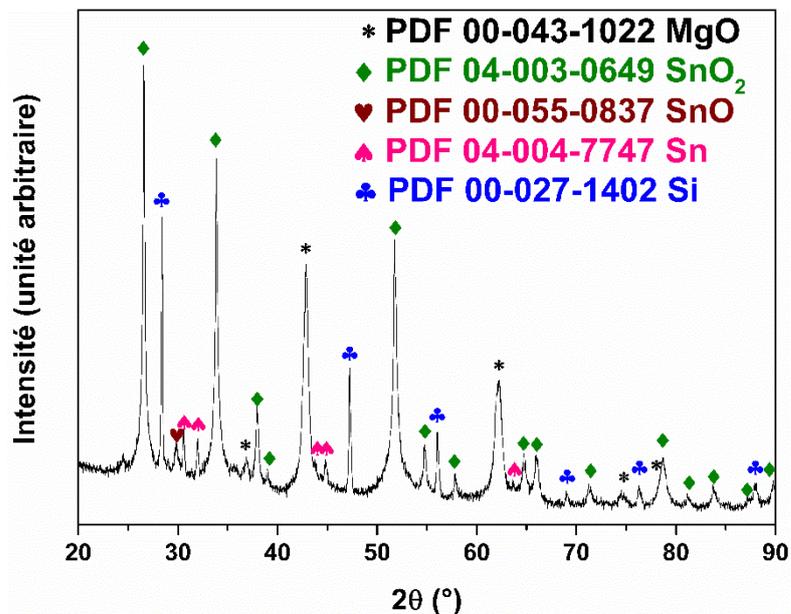


Figure IV-19 : Diffractogramme obtenu par DRX d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ après oxydation sous air à $500^\circ C$

IV.2.4 Suivi de l'oxydation par DRX en température

Afin de tester plus finement la stabilité thermique de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, nous avons réalisé des mesures de DRX sous air *in situ* dans une chambre haute température (HTK 1200). Les diffractogrammes DRX ont été enregistrés avec un diffractomètre MPD PANalytical X'Pert Pro équipé d'une anticathode Cu ($K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) et d'un détecteur X'Celerator multicanal à grande vitesse en mode balayage (§ II.2.1.3). Comme précédemment, nous avons opéré soit en conditions non isothermes avec une montée en température jusqu'à $510^\circ C$ pour voir l'évolution du matériau avec la température, soit en conditions isothermes en nous plaçant à $500^\circ C$ pour étudier la cinétique de décomposition.

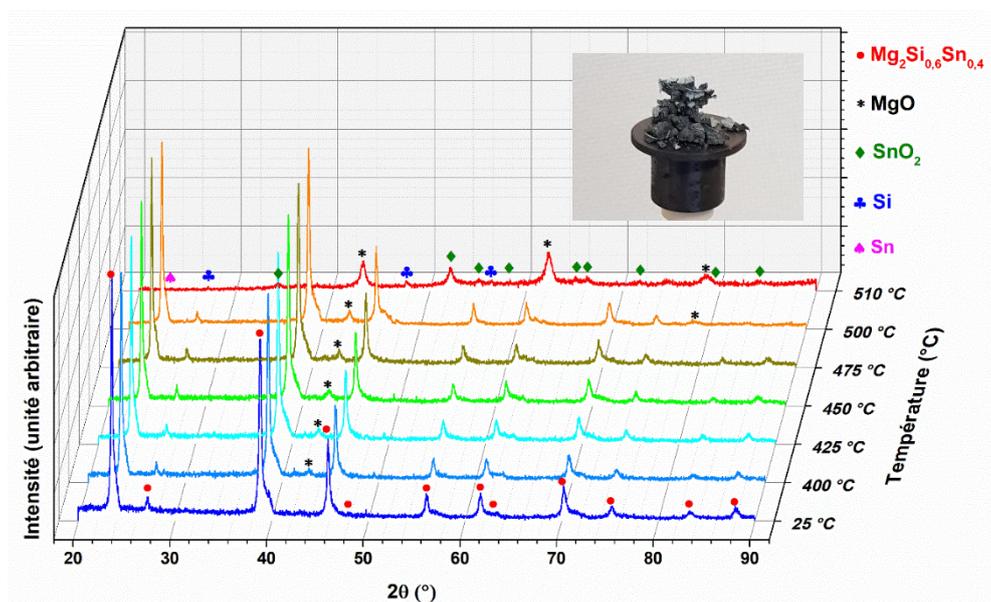


Figure IV-20 : Analyse par DRX *in situ* de l'oxydation sous air de la lame $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ chauffée de

la température ambiante jusqu'à 510°C et photos des échantillons à l'issue de l'analyse

Les spectres obtenus lors d'un chauffage de 25°C à 510°C (montée en température de 5°C/min, prise de spectres tous les 25°C à partir de 400°C) sont représentés sur la Figure IV-20. Les résultats indiquent que le matériau s'oxyde progressivement en surface à partir de 400°C comme en témoigne l'augmentation jusqu'à la température de 500°C de l'intensité des pics de MgO (particulièrement visibles à un angle de diffraction $2\Theta = 43^\circ$) par rapport à ceux de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$, ce qui concorde avec les observations de Skomedal *et al.* [1]. La forme des pics de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ ne bouge pas avec la température, l'épaulement vers les grands angles étant toujours présent même à 500°C. Par contre, Bourgeois *et al.* [41] avaient observé un changement de la phase $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ en une autre phase $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ lors d'un traitement à 500°C, l'étude ayant néanmoins été effectuée sous argon. A 510°C, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ est totalement décomposé en MgO, Si, Sn et SnO_2 . La phase majoritaire formée en surface, la technique DRX in situ ne permettant de caractériser que la surface, est MgO, alors que l'analyse de la poudre après le test thermogravimétrique montrait la formation de SnO_2 . Celle-ci se ferait donc plutôt en volume. L'augmentation du bruit à 510°C est associée à la décomposition de l'échantillon comme en témoigne la photo de la Figure IV-21. Nous avons calculé le coefficient de dilatation thermique à partir de la variation des paramètres de maille a , induite par l'augmentation de température entre 25°C et 450°C, selon l'équation IV-4. Les paramètres de maille ont été extraits à partir de la position du pic de diffraction le plus intense (Figure IV-21) de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$. La valeur obtenue est de $20,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, légèrement plus élevée par rapport à la valeur mesurée par dilatométrie (Figure IV-15).

$$\alpha = \frac{1}{a_{25^\circ\text{C}}} \frac{(a_{450^\circ\text{C}} - a_{25^\circ\text{C}})}{(450 - 25)} = 20,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (\text{IV-4})$$

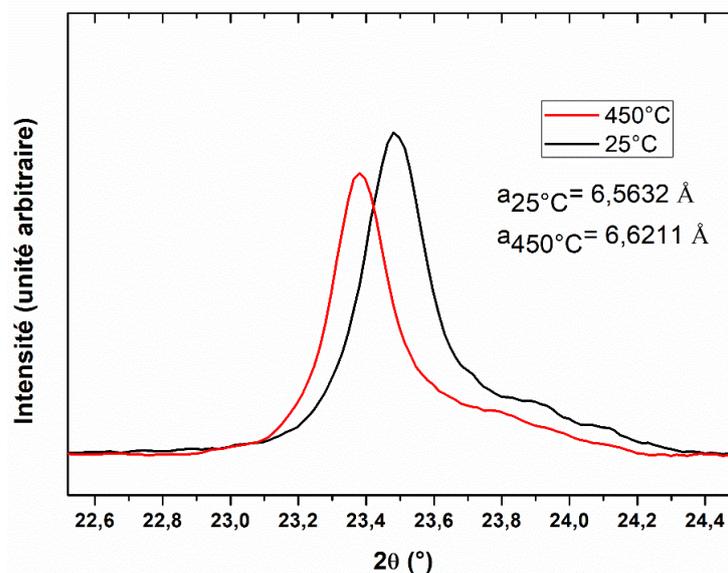


Figure IV- 21: Zoom sur le pic de diffraction le plus intense permettant de déterminer le paramètre de maille a de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ à 25°C et à 450°C

Les résultats des tests d'oxydation isotherme à 500°C sous air pendant quelques heures, avec un enregistrement des diffractogrammes effectué toutes les heures, sont donnés Figure IV-22. L'analyse des résultats obtenus jusqu'à 2 heures montre qu'il n'y a pas de changement important des pics de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ lié à l'oxydation. On peut également noter que le spectre enregistré à 500°C après 2 heures est caractérisé par l'apparition d'un pic de SnO_2 à $2\theta = 52^\circ$. La décomposition de l'alliage initial est progressive puis complète après 3 heures à 500°C, montrant comme lors du chauffage anisotherme jusqu'à 510°C, la présence de MgO , SnO_2 , Sn et Si dans les mêmes proportions. Ces résultats sont également en excellent accord avec les études thermogravimétriques présentées à la Figure IV-18, où une augmentation de masse significative de l'échantillon de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ avait été notée après 3 heures de traitement thermique à 500°C.

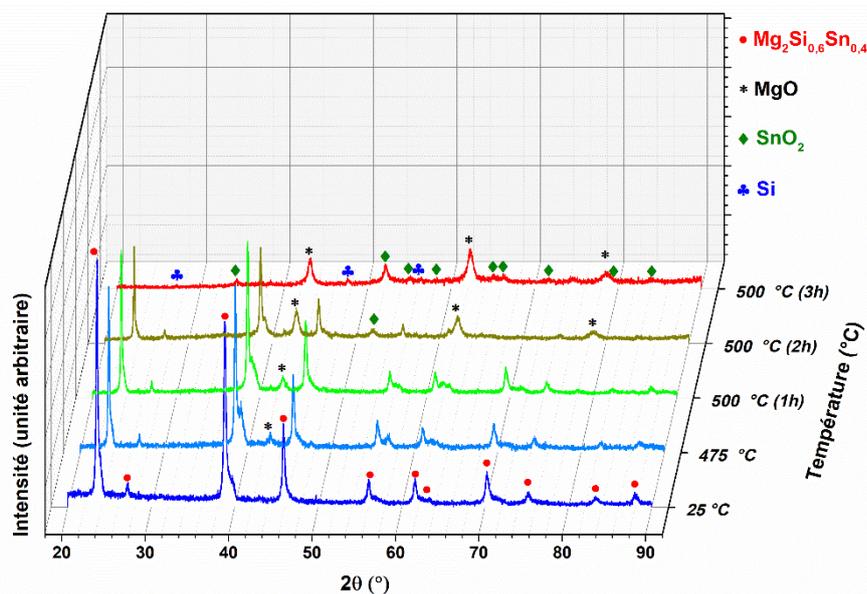


Figure IV-22 : Analyse par DRX *in situ* de l'oxydation sous air de la lame n $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ chauffée à 500°C pendant 3 heures

IV.2.5 Suivi de l'oxydation par MEB

Les tests de stabilité sous air à 500°C, suivis par DRX, ont montré une dégradation de l'échantillon au bout de 3 heures. Afin de suivre l'évolution des modifications structurales et de tenter de déterminer le mécanisme d'oxydation de $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$ sous air, des analyses par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur cinq échantillons massifs différents, correspondant à 5 durées de traitement thermique à 500°C (1 h, 2 h, 3 h, 3h30 et 4 h).

Si ce n'est la couleur, les échantillons traités jusqu'à 3h30 ne montrent pas de phénomènes particuliers et restent intacts de forme (Figure IV- 23). Par contre, l'échantillon traité durant 4 heures est partiellement décomposé comme le montrent les images MEB de la surface de l'échantillon (Figure IV-24). De nombreuses et importantes fissures sont observées en surface de même que la formation de billes de Sn et SnO_2 .

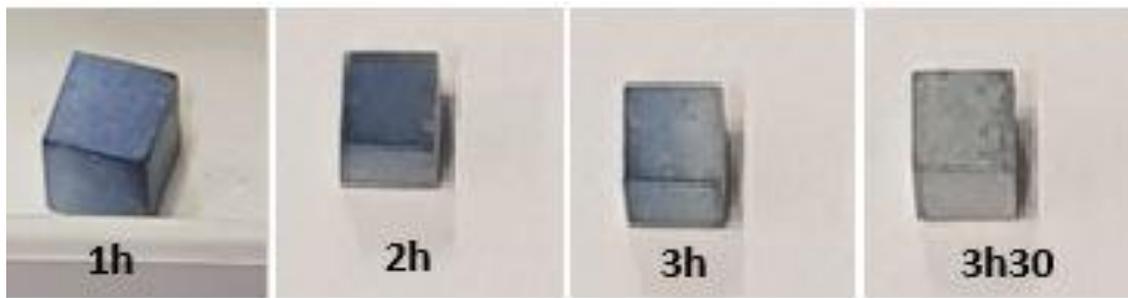


Figure IV- 23: Photos des échantillons de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ après traitement sous air à $500^\circ C$ durant différentes durées

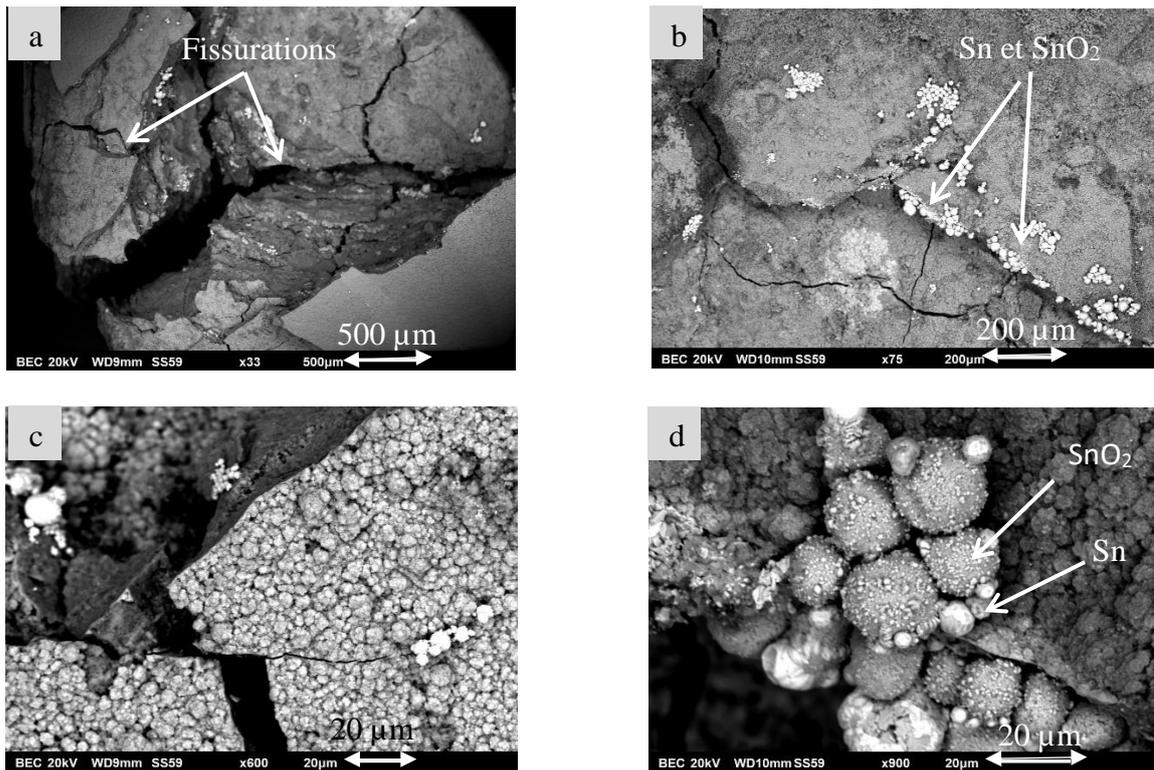


Figure IV-24 : Images MEB de la surface d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ après oxydation sous air à $500^\circ C$ pendant 4 heures

La Figure IV- 25 présente les cartographies X prises au centre de chacun des cinq échantillons coupés transversalement et polis. Aucune différence notable n'est à signaler ni entre les échantillons, ni par rapport à un échantillon non traité (§ IV-2-1).

Lorsque l'on examine le bord des échantillons, l'influence de la durée de traitement entre les échantillons traités durant 1, 2 ou 3 h est manifeste, notamment au regard de l'épaisseur de la couche d'oxyde développée (Figure IV-26). Cette couche, que l'on suppose être MgO d'après les résultats des DRX en température, a une épaisseur inférieure à $1 \mu m$ pour des durées de 1 et 2 h. En revanche, à l'issue du traitement thermique de 3 heures, son épaisseur est beaucoup plus importante, soit environ $5 \mu m$.

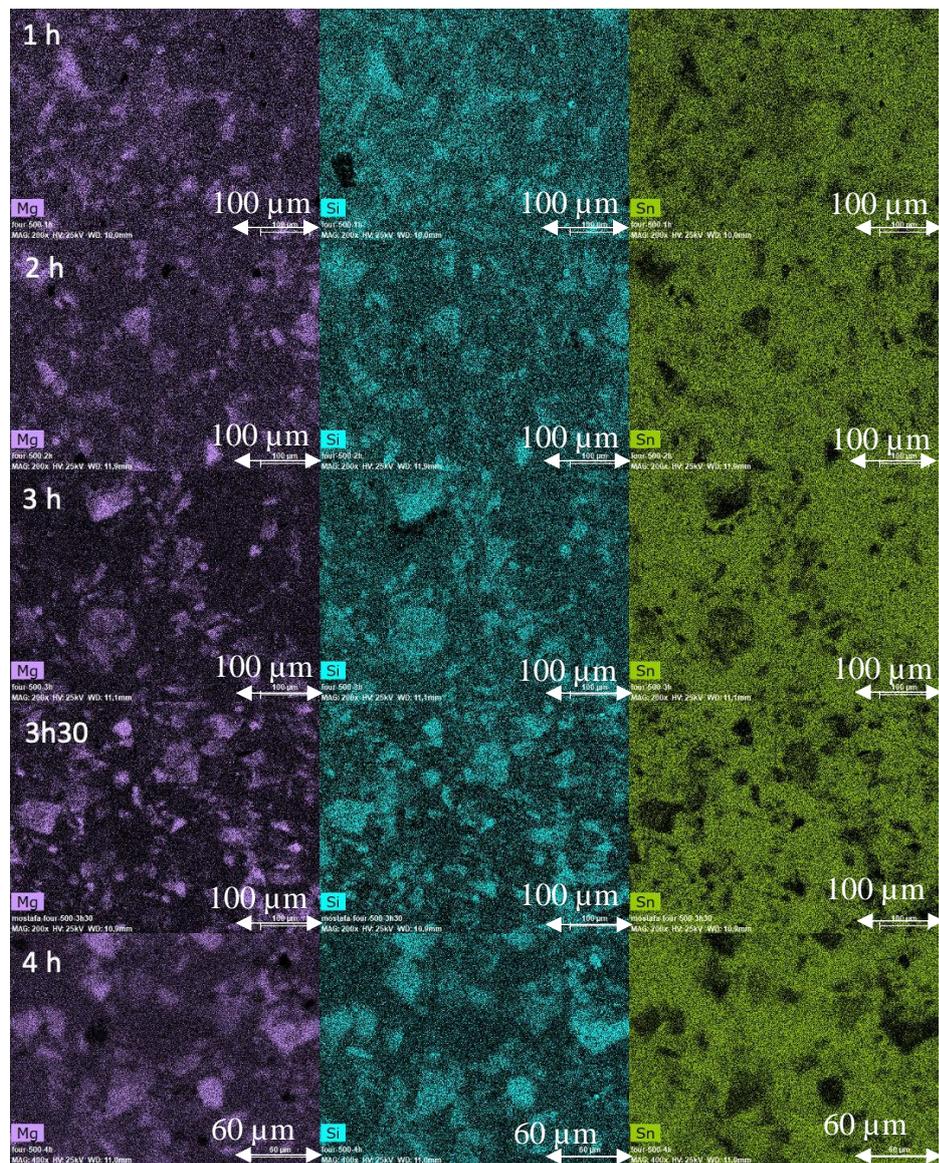


Figure IV- 25: Cartographies élémentaires X des alliages $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ traités sous air à $500^\circ C$ durant différentes durées

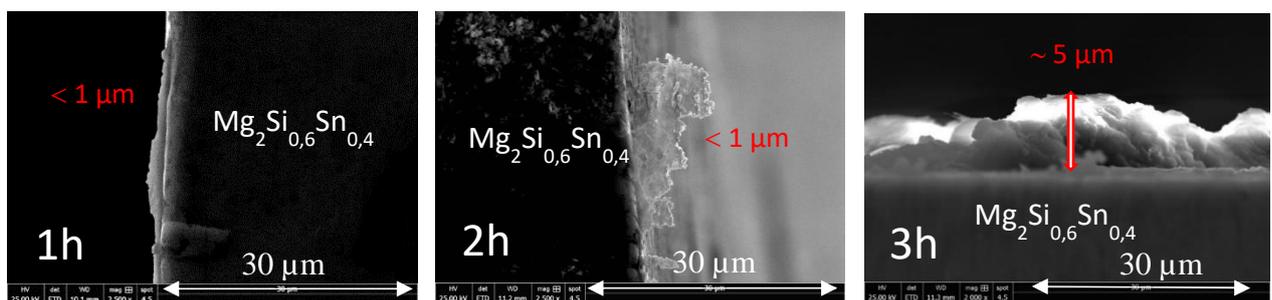


Figure IV-26 : Images MEB des alliages $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ recuits sous air à $500^\circ C$ pendant 1 h, 2 h et 3 h

Nous allons maintenant porter une attention plus particulière aux durées de traitement de 3h30 et 4h, pour lesquelles les évolutions en surface et en volume des échantillons sont beaucoup plus importantes. L'observation d'une surface non polie de l'échantillon traité durant 3h30 (Figure IV- 27) montre la formation d'une couche d'environ 40-60 μm d'épaisseur visible le long de tous les bords (sur toutes les faces). C'est une couche oxydée qui contient tous les éléments

mais qui, paradoxalement, en regardant les cartographies X (Figure IV- 27d) semble moins riche en oxygène et en magnésium que le reste de la surface. Sur un des coins, nous pouvons nettement voir une fissure dans son volume (Figure IV- 27a et b), qui va inévitablement provoquer le détachement d'un bloc de matière à partir de ce coin, favorisant ensuite une oxydation plus en profondeur. Sur la coupe transverse polie, nous pouvons toujours apercevoir une fissure le long d'un coin (la même que précédemment ?), à environ seulement 25 μm du bord de l'arête (Figure IV- 28a). C'est aussi à cette distance que nous pouvons voir sur un autre bord, un liseré constitué d'une phase riche en Sn et de MgO qui peut fragiliser le matériau (Figure IV- 28b). Sur cette image BSE, le contraste de phase de la matrice ne semble révéler que la présence de deux phases (la composition indiquée sur l'image a été normalisée à trois atomes), toutes deux plus pauvres en Mg que la valeur attendue et surtout nettement plus riches en Sn. Ceci n'est observé qu'en certains endroits. Nous pouvons aussi apercevoir en différents emplacements, des zones oxydées associées avec du Mg qui apparaissent comme des boursoufflures plus ou moins grandes sur les images SE (Figure IV- 28c et d).

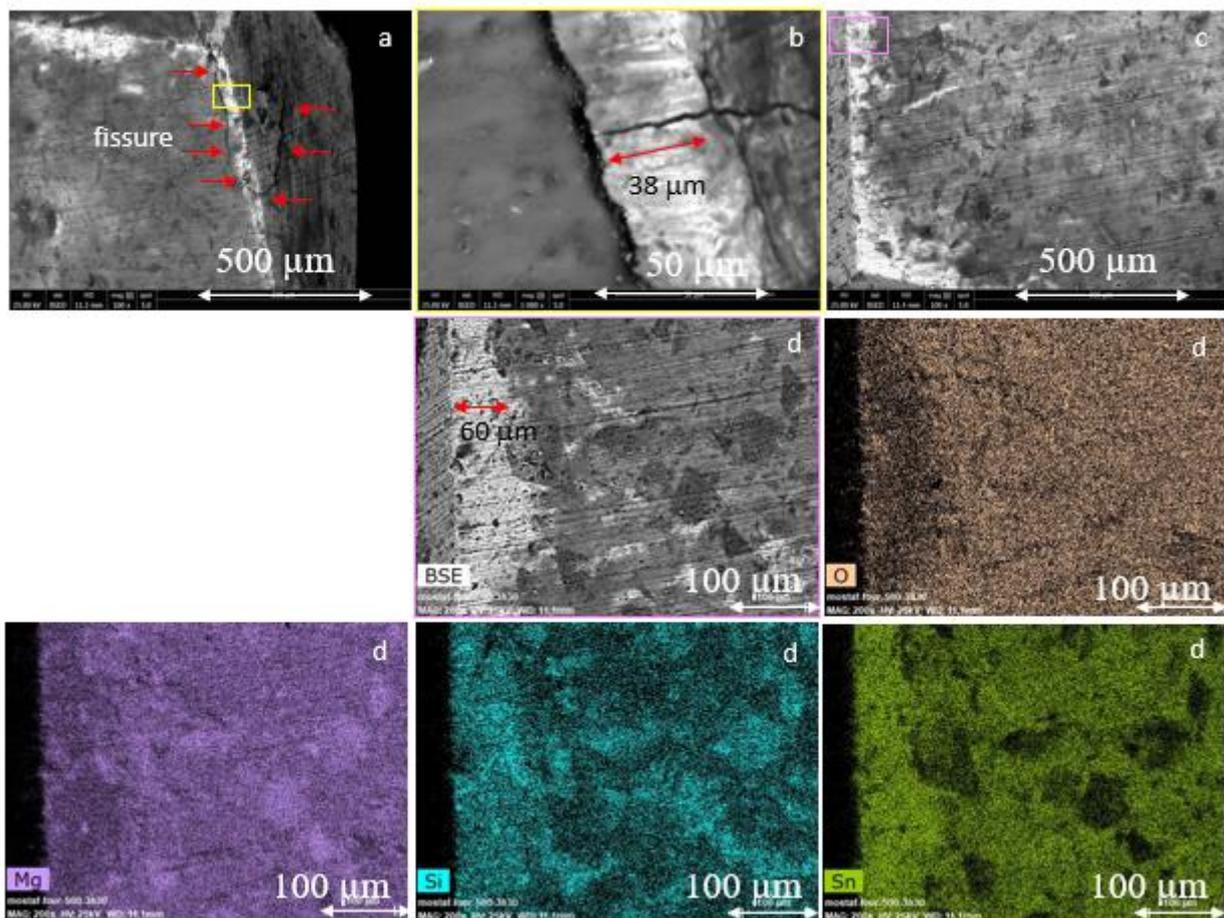


Figure IV- 27: Images MEB et cartographies X élémentaires de l'échantillon $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ non poli traité sous air à 500°C durant 3h30

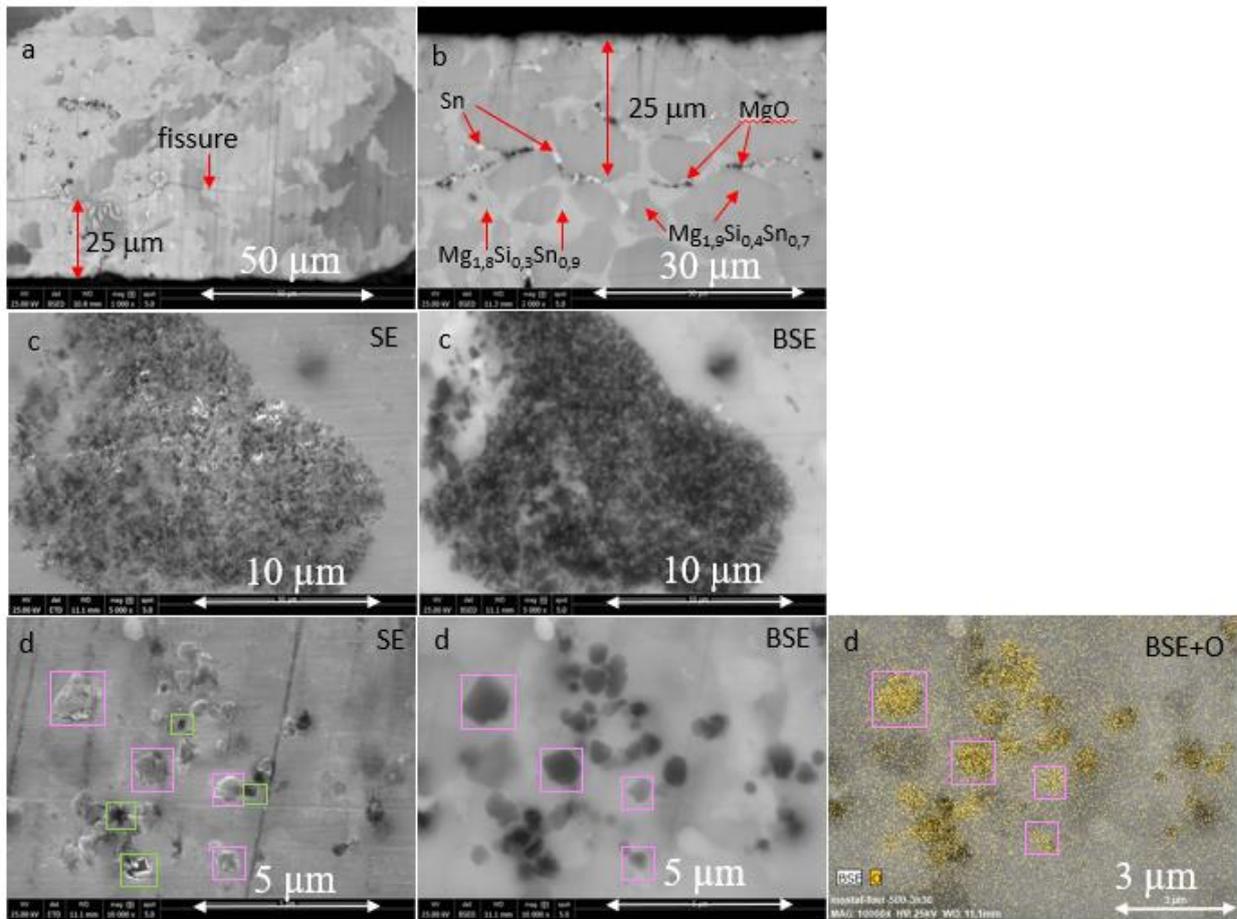


Figure IV- 28 : Images MEB de l'échantillon $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ poli traité sous air à $500^\circ C$ durant 3h30 illustrant plusieurs types de défauts présents

L'échantillon de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ traité sous air durant 4h à $500^\circ C$ a été poli. Bien que le matériau soit fortement décomposé, il reste d'un échantillon de $5 \times 5 \times 4,6 \text{ mm}^2$ initial un cœur d'environ $2,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ intact (Figure IV-29). En regardant les cartographies X élémentaires, nous observons une alternance de couches riches en Mg et riches en Sn, formant des cercles concentriques autour du cœur, et présentant des fissures à chaque interface. Outre ces fissures 'circulaires', des fissures perpendiculaires sont aussi détectées.

En rassemblant tous les résultats obtenus par les différentes analyses thermogravimétriques, DRX en température et MEB, nous affirmons que la dégradation de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ par oxydation sous air à $500^\circ C$ est d'abord liée à la formation d'une couche de MgO protectrice qui devient non protectrice lorsqu'elle atteint une épaisseur d'environ 20-40 μm . La formation de MgO conduit en même temps à la libération de Sn et de Si métalliques, ce qui est conforme aux résultats rapportés par Bourgeois *et al.* [41]. La plus faible teneur en Mg dans l'alliage déplace les équilibres vers la bordure binaire Si-Sn. Il n'y a aucune solubilité dans chacun des deux éléments comme indiqué par les diagrammes de phase binaires Mg-Si [42] et Mg-Sn [43]. Rappelons qu'à ces températures, l'étain libre est liquide. Il diffuse à l'interface et peut alors s'oxyder sous forme de SnO_2 . Ce mécanisme est illustré schématiquement Figure IV-30.

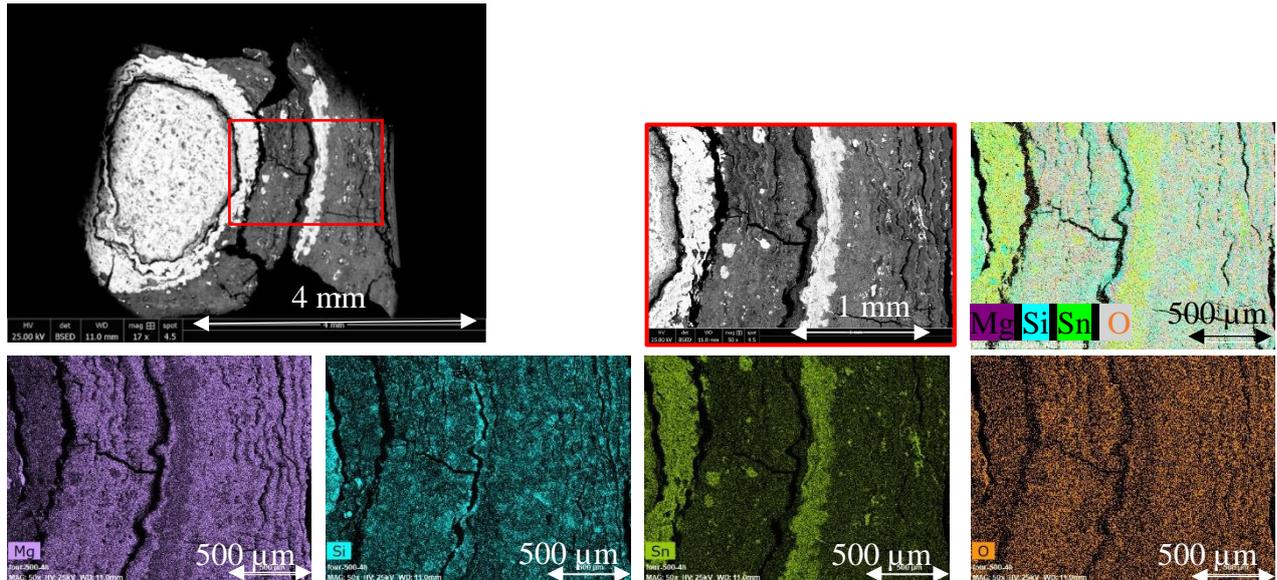
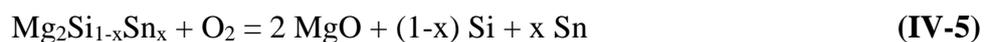


Figure IV-29: Cartographies X élémentaires d'une coupe transverse d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ poli après oxydation sous air à $500^\circ C$ pendant 4 heures

L'échantillon n'est pas oxydé complètement en surface. L'oxygène diffuse de l'extérieur vers l'intérieur de l'échantillon, ce qui conduit à la formation de MgO et SnO_2 . Selon Skomedal *et al.* [1], l'oxydation de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ suit une cinétique d'oxydation linéaire reflétant la croissance d'oxydes non protecteurs liée à la diffusion de Mg^{2+} vers l'extérieur dans MgO , suivie d'une cinétique de rupture.

L'oxydation du magnésium dans l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ est la réaction prédominante (Eq. IV-5) puisque l'enthalpie de formation (ΔH_f°) est de -600 kJ/mol à 800 K [44].



La formation du dioxyde d'étain SnO_2 à partir de l'étain libre (Eq. IV-6) a une enthalpie du même ordre de grandeur (-583 kJ/mol à 800 K d'après [45]).



Puisque MgO et SnO_2 présentent les enthalpies de formation (ΔH_f°) les plus faibles dans $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, une plus grande force motrice pour l'oxydation de Mg et de Sn à $500^\circ C$ est fournie. Ceci est confirmé par les résultats de DRX de l'échantillon montrant la présence de MgO , SnO_2 , SnO , Sn et aucune oxydation de Si (Figure IV-19) après la décomposition sous air à $500^\circ C$, ce qui est également conforme aux données de la littérature sur l'oxydation de Mg_2Si [46]–[50] et d'autres alliages de Mg [51].

La rupture mécanique de la jambe thermoélectrique s'explique par l'effet concomitant de la présence de contraintes internes dues à la différence importante entre les coefficients de dilatation thermique de l'alliage initial $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ ($\alpha_{Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}} = 17 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ([4], [5]), ce

travail) et les oxydes formés MgO ($\alpha_{MgO} = 13,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [52]) et SnO_2 ($\alpha_{SnO_2} = 5,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [53]). La fissure provoquée par ces différences permet à l'oxygène de diffuser fraîchement à cœur, ce qui conduit à une nouvelle séquence comme celle décrite précédemment, expliquant l'alternance des couches d'oxydes observées. Les coins, où les contraintes sont certainement les plus importantes, vont être fragilisés en premier, expliquant l'aspect concentrique des couches. Ceci est en accord avec la valeur de 0,81 pour MgO du rapport de Pilling et Bedworth entre le volume de la maille élémentaire de l'oxyde métallique et celui de métal [54]. Cette valeur étant inférieure à 1, indique que l'oxyde de MgO formé est non couvrant, non protecteur et poreux.

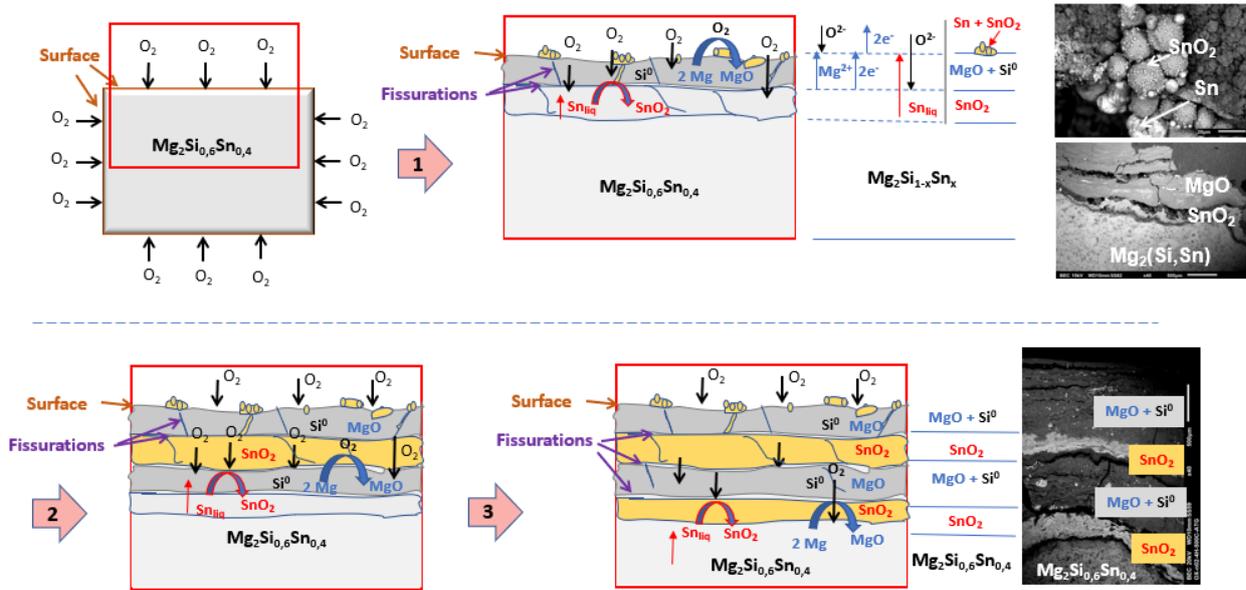


Figure IV-30 : Mécanisme de formation des oxydes lors de l'oxydation d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ sous air à $500^\circ C$

IV.2.6 Comportement en oxydation cyclique

La Figure IV-31 montre l'évolution de la prise de masse mesurée pour trois échantillons de même composition en fonction du nombre de cycles d'oxydation sous air. Chaque cycle correspond à un traitement thermique à $400^\circ C$ pendant 1 heure suivi de 15 min à température ambiante. Après environ 400 cycles d'oxydation, les prises de masse de tous les échantillons sont très faibles ($<0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$). Aucun échantillon testé n'a présenté le phénomène de peste dans ces conditions. La bonne superposition des prises de masse de ces trois échantillons met en évidence la reproductibilité des résultats obtenus. Ces résultats montrent encore une fois que la stabilité de jambes 'libres' est meilleure que lorsqu'elles sont incluses dans des GTEs.

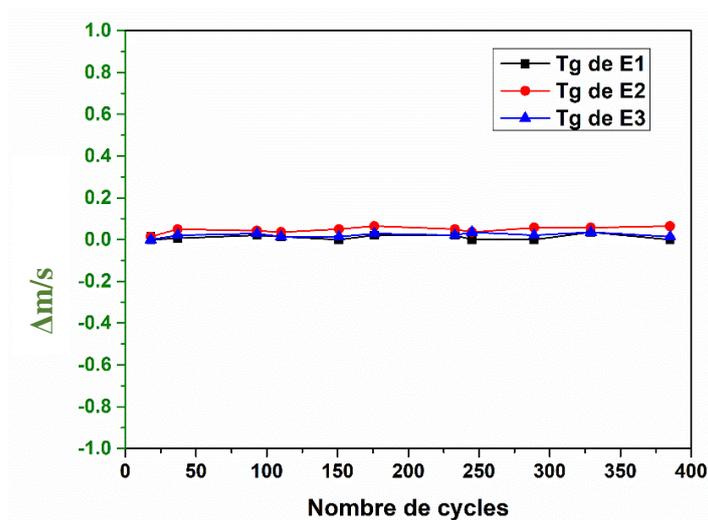


Figure IV-31 : Evolution de la prise de masse d'alliages $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ en fonction du nombre de cycles d'oxydation cyclique réalisés sous air à $400^\circ C$

IV.3 Etude de $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$

La teneur en étain joue un rôle important sur la température du début d'oxydation sous air des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ et sur la cinétique de dégradation [1]. En effet les alliages riches en Sn se décomposent à des températures plus basses que les alliages riches en Si, comme l'ont montré les travaux de Skomedal *et al.* [1]. En accord avec le partenaire industriel du projet *RELIA TEG*, il a été décidé de diminuer la teneur en Sn de la composition initiale et d'étudier le comportement en oxydation d'un nouvel alliage contenant moins d'étain, à savoir $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$, pour une éventuelle substitution dans les GTEs.

La poudre de $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ a été synthétisée par mécanosynthèse dans le cadre du projet européen *INTEGRAL* dont HBOB était partenaire. Elle a été densifiée de la même manière que $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ (§ II.1.1).

IV.3.1 Morphologie du matériau initial

La Figure IV-32 montre la microstructure d'une surface polie d'un alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ observée par MEB. Le matériau est constitué de deux phases. La matrice, apparaissant en gris clair sur les images BSE (Figure IV-32a), est constituée d'une phase dont la composition déterminée par EDS est légèrement plus faible en Si ($Mg_2Si_{0,85}Sn_{0,15}$) par rapport à celle attendue ($Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$). La microstructure présente des grains de l'ordre de 1 à 3 μm (Figure IV-32b). Les zones les plus sombres correspondent à des régions riches en Si de composition Mg_2Si , distribuées de manière homogène dans la matrice. Ces phases se présentent sous l'aspect de "chou-fleur", dont la structure fine est plus ou moins visible selon les contrastes employés pour réaliser l'image (Figure IV-32c et d). Leur complexité varie avec leur taille qui se situe entre 3 et 50 μm , avec une moyenne d'environ 11 μm . La présence de ces phases riches en Si explique la

déficience en Si observée dans la matrice. Ces phases en forme de "chou-fleur" ont déjà été observées quand les matériaux ont été préparés par mécanosynthèse. Les nombreux spots apparaissant blanc sur les images correspondent à des impuretés contenant du Fe et de l'Al, issues certainement des jarres de broyage utilisés pour la mécanosynthèse. Aucune trace de MgO n'a été détectée.

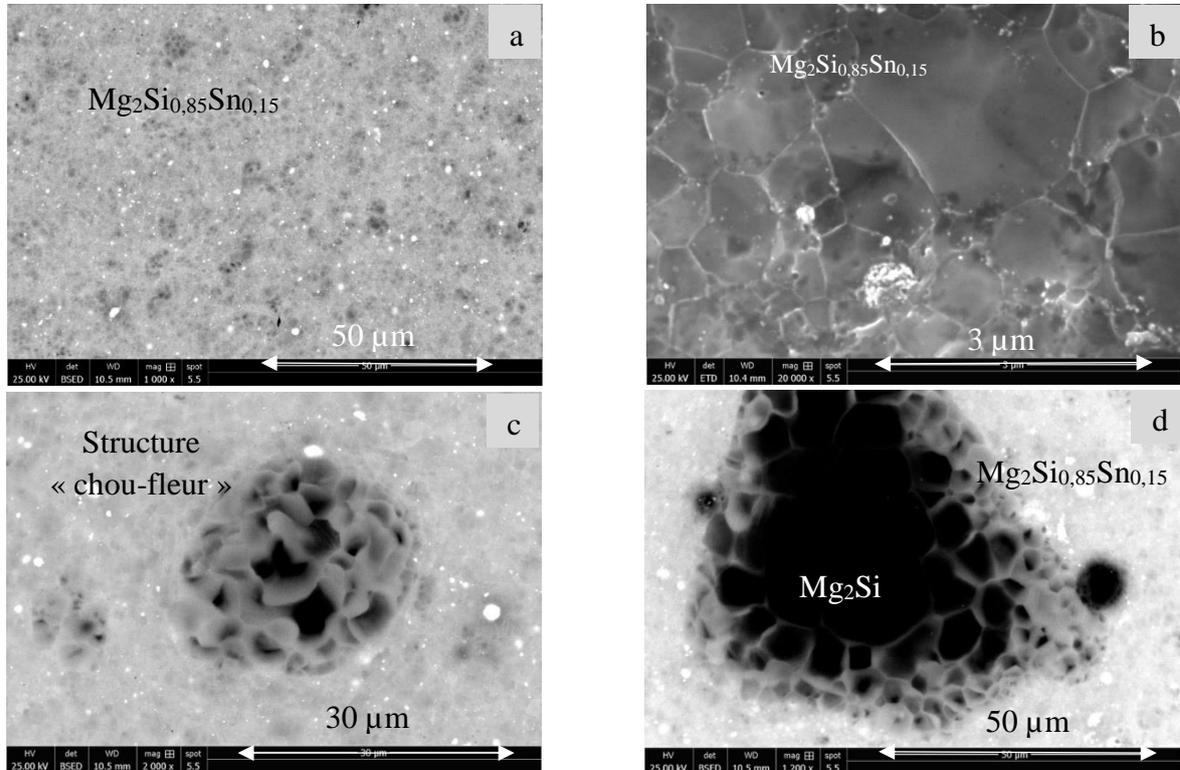


Figure IV-32 : Images MEB du matériau initial $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ présentant les différentes morphologies et compositions obtenues

La répartition des éléments a été précisée par la réalisation de cartographies X de la surface de $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ qui sont présentées sur la Figure IV-33. Celles-ci sont conformes aux images BSE, avec la présence de zones plus riches en Si et pauvres en Sn.

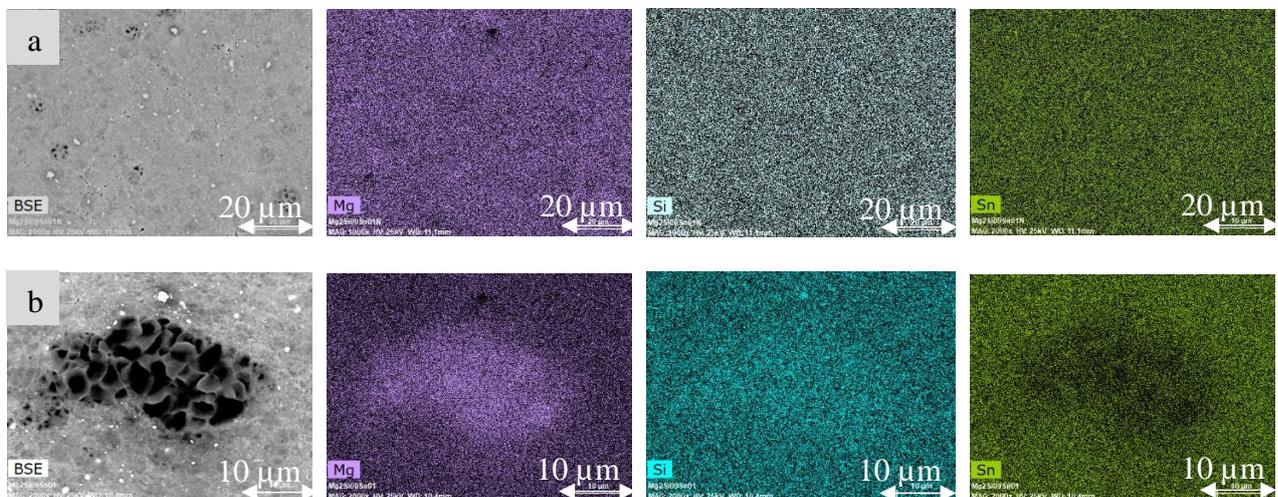


Figure IV-33 : Images BSE et cartographies X de la surface de l'alliage initial $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$

L'indexation du diagramme de DRX du matériau massif mis en poudre (Figure IV-34) met en évidence les deux phases observées par MEB, $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ et Mg_2Si . Ces résultats sont en adéquation avec ceux de la poudre initiale de l'alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ avant frittage (Figure IV- 35).

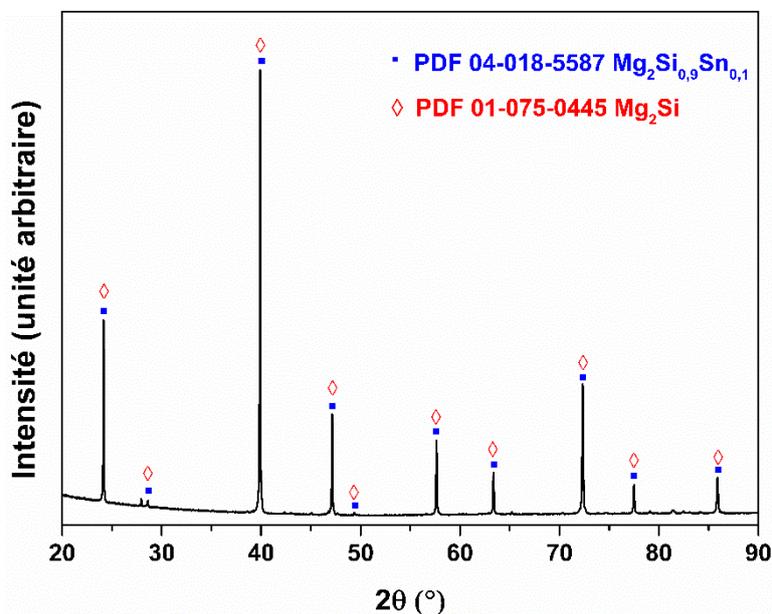


Figure IV-34 : Diffractogramme du matériau fritté $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ fourni par HBOB

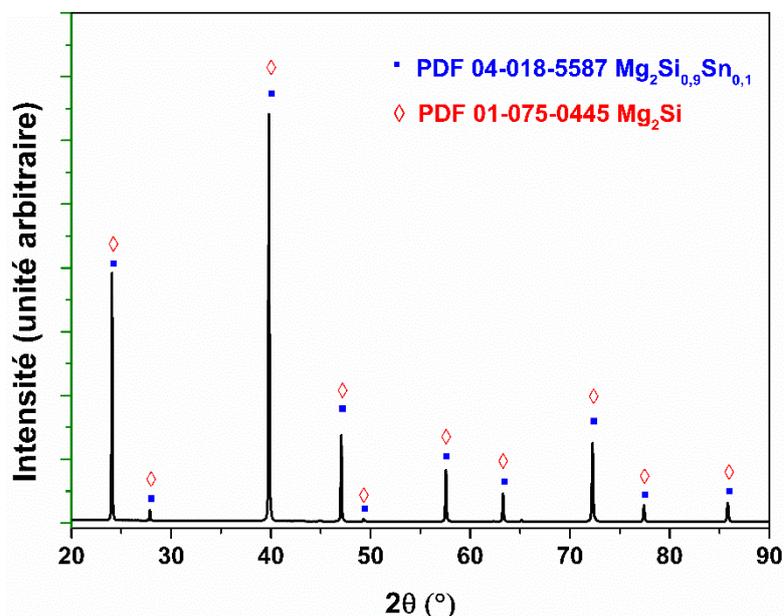


Figure IV- 35: Diffractogramme de la poudre initiale $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ fournie par HBOB avant frittage

L'affinement Rietveld [37] du diffractogramme de l'alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ fritté a été réalisé à l'aide du logiciel Topas (Figure IV-36), avec un facteur de confiance R_{wp} égal à 9,1 %. Deux compositions sont mises en évidence, $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ et Mg_2Si . La quantification de la répartition entre les deux compositions est la suivante : 89 % pour $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ et 11 % pour Mg_2Si . Notons que les paramètres de maille des deux compositions sont très proches ($a_{Mg_2Si} = 6,394 \text{ \AA}$ et $a_{Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}} = 6,402 \text{ \AA}$) et sont en accord avec les données disponibles dans la littérature [17],

[55]. La quantification par analyse des images MEB par ImageJ [3] entre les deux compositions est voisine : 93 % pour $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ et 7 % pour Mg_2Si .

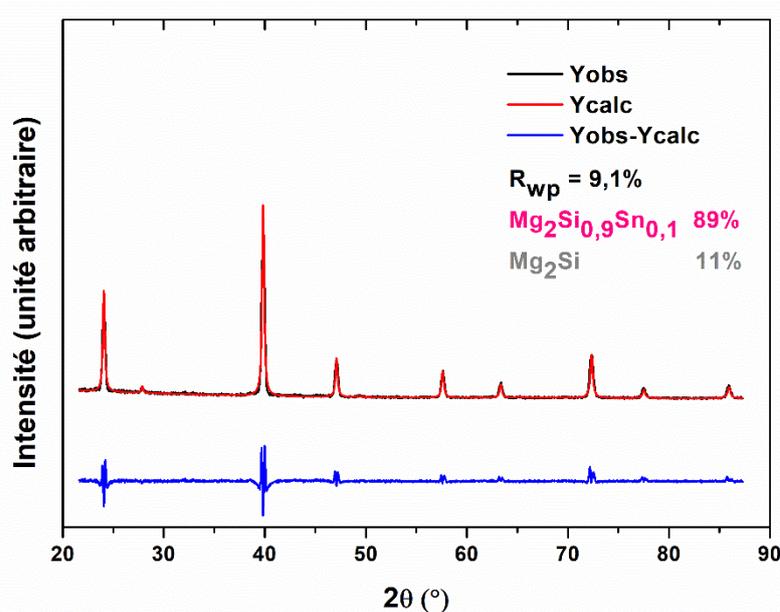


Figure IV-36 : Affinement Topas du diffractogramme X de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$; le diffractogramme calculé (Ycalc en rouge) par affinement des différents paramètres (fond continu, paramètres de positions, de forme, d'intensité des différentes raies) est superposé au diffractogramme expérimental (Yobs en noir). La courbe en bleu (Yobs - Ycalc) correspond à la différence entre le diagramme expérimental et calculé

IV.3.2 Mesures de dilatation thermique de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$

Le coefficient de dilatation thermique α de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ a été déterminé à partir des courbes de déformation linéaire en fonction de la température et du temps pour deux cycles consécutifs jusqu'à 400°C (Figure IV-37).

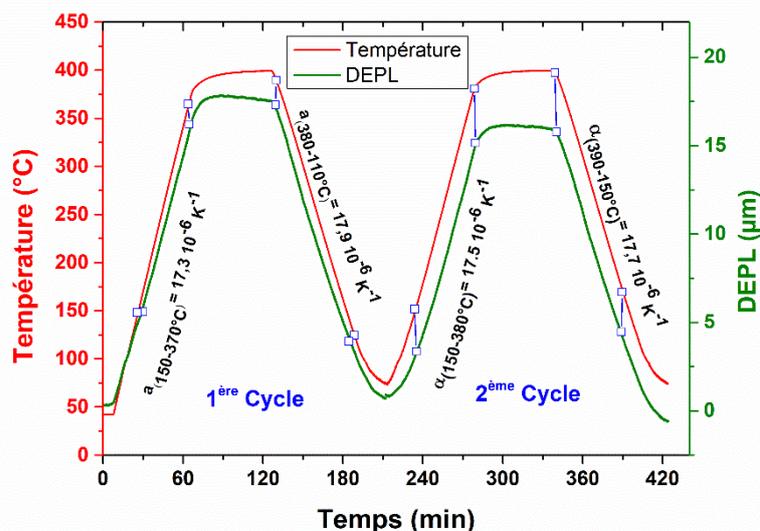


Figure IV-37 : Coefficient de dilatation thermique d'un alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ mesuré par analyse thermo-dilatométrique sur deux cycles consécutifs jusqu'à 400°C

La valeur moyenne est d'environ $17,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur mesurée dans les mêmes conditions pour l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$. La réduction de la

teneur en Sn diminue la valeur du coefficient de dilatation thermique du matériau le long de la section isoplète (Mg_2Si - Mg_2Sn). Le *Tableau IV- 3* regroupe les coefficients de dilatation des deux compositions ainsi que celui de Mg_2Si et de Mg_2Sn .

Tableau IV- 3: Coefficient de dilatation thermique de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0 ; 0,4 ; 0,6 ; 1$)

α (K^{-1})	Matériaux	Référence
$19 \cdot 10^{-6}$	Mg_2Sn	[56]
$18 \cdot 10^{-6}$	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$	ce travail
$17,5 \cdot 10^{-6}$	$\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$	ce travail
$13,1 \cdot 10^{-6}$	Mg_2Si	[57]
$13,4 \cdot 10^{-6}$	Mg_2Si	[58]

IV.3.3 Essais thermogravimétriques sous air

La stabilité thermique de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous air en conditions non isothermes et isothermes. Un essai d'oxydation non isotherme a été mené de la température ambiante jusqu'à 1000°C , avec une vitesse de chauffe constante et égale à $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La courbe thermogravimétrique de la variation de masse en fonction de la température obtenue après l'essai est présentée à la Figure IV-38. La prise de masse enregistrée est très faible jusqu'à 870°C . Au-delà de cette température, elle augmente très brutalement (plus de $50 \text{ mg}/\text{cm}^2$) démontrant une oxydation extrêmement rapide de l'échantillon.

Une analyse thermogravimétrique en mode isotherme à 800°C a conduit à la décomposition rapide de l'échantillon. C'est pourquoi, d'autres analyses isothermes ont été réalisées à plus faible température : 700°C , 720°C , et 750°C . Les courbes résultantes collectées à l'issue de ces tests sont regroupées à la Figure IV-39. Les prises de masses enregistrées à 700°C et 720°C sont quasiment nulles pendant les 200 h de test, ce qui traduit une résistance à l'oxydation durant au moins ce laps de temps. La couche d'oxyde formée n'est pas parfaitement protectrice parce que l'on observe un comportement para-linéaire à partir de 720°C . A l'inverse, l'exposition de l'alliage à 750°C sous air conduit à une oxydation rapide de l'échantillon. En effet la prise de masse est déjà très importante en moins d'une heure à cette température.

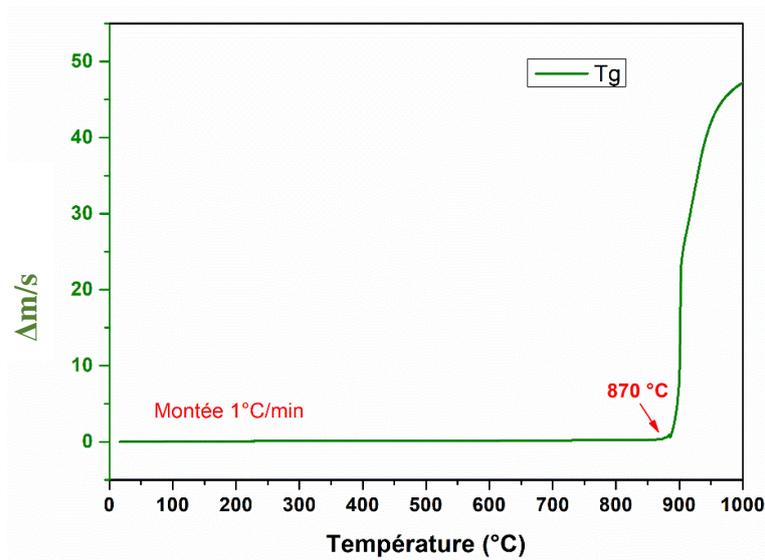


Figure IV-38 : Analyse thermogravimétrique de l’alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ réalisée sous air par chauffage depuis l’ambiante jusqu’à $1000^{\circ}C$ à $1^{\circ}C/min$

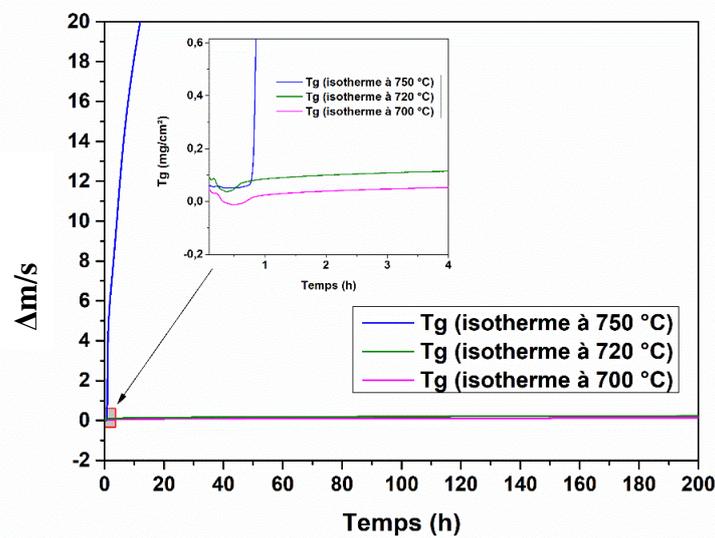


Figure IV-39 : Courbes d’analyse thermogravimétrique sous air d’un alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ à $700^{\circ}C$ (courbe rose), $720^{\circ}C$ (courbe verte) et $750^{\circ}C$ (courbe bleu) en fonction du temps

Les mesures thermogravimétriques ont été traitées afin d’évaluer les constantes cinétiques liées à la croissance des oxydes à la surface de $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ à $720^{\circ}C$ (Figure IV-40). La courbe de l’évolution de la masse en fonction du temps présente une contribution parabolique aux temps courts signifiant l’oxydation en MgO en surface du matériau et une contribution linéaire dominante pour les temps d’exposition longs signifiant que la couche formée est protectrice durant la durée de traitement. L’utilisation d’un modèle para-linéaire [59] permet de parfaitement simuler cette courbe expérimentale en utilisant l’équation suivante, à rapprocher de l’équation (IV-2) :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \sqrt{K_p \cdot t} + k_l t \quad (IV-7)$$

Les constantes d'oxydation parabolique K_p et linéaire K_l ont été déterminées à partir de la courbe thermogravimétrie de manière à correspondre au mieux avec la courbe $\Delta m/S=f(t)$. Celles-ci sont égales à $K_p = 1,14.10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ et $K_l = 1,72.10^{-10} \text{ g}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

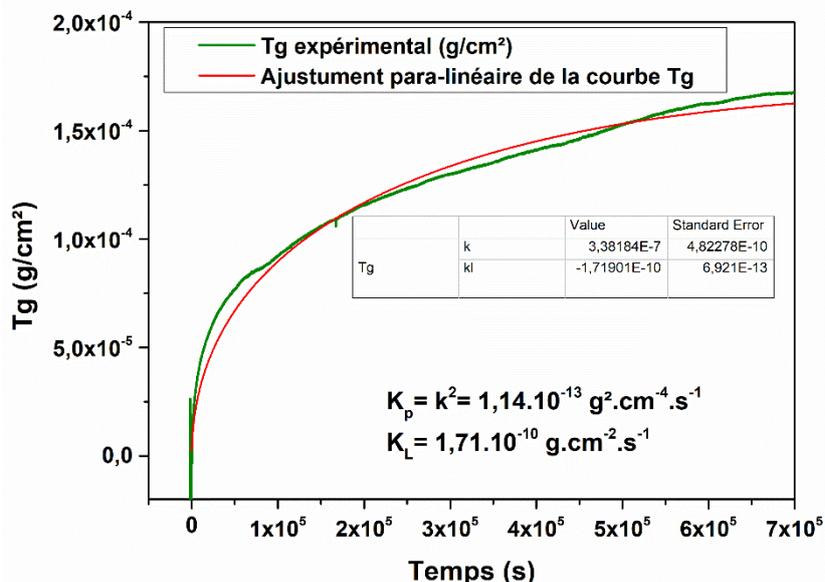


Figure IV-40 : Mesure de l'évolution de la masse d'un alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ à 720°C sous air en fonction du temps par ATG ; et ajustement para-linéaire de la cinétique d'oxydation

L'analyse de la surface de l'alliage à l'issue de l'oxydation isotherme en ATG à 720°C par DRX (Figure IV-41) montre que bien que la prise de masse soit faible, outre la présence de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$, des pics supplémentaires, tous attribués à la présence de MgO , sont observés. L'échantillon est donc quand même oxydé en surface. Il est à noter que les bulles caractéristiques indiquant la présence de SnO_2 n'ont pas été observées.

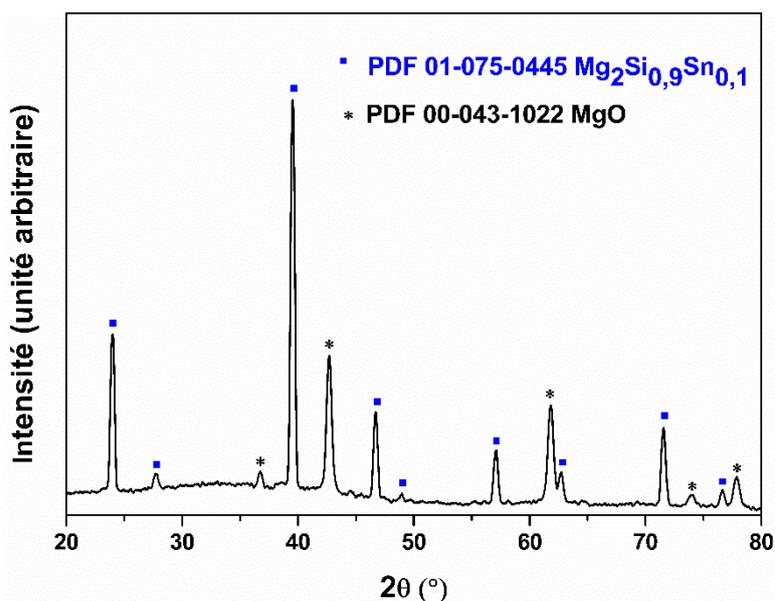


Figure IV-41 : Diffractogramme obtenu par DRX d'un alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ après oxydation sous air à 720°C durant 200h

IV.3.4 Suivi de l'oxydation par DRX en température

Afin d'étudier plus en détail l'oxydation et la dégradation thermique de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ sous air, des analyses DRX *in situ* ont été réalisées soit en chauffant un échantillon de 25°C jusqu'à 850°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$), soit sous un chauffage isotherme à 720°C pendant 95 heures, avec un enregistrement des diffractogrammes toutes les heures.

Lors de l'étude de stabilité en température jusqu'à 850°C , le pic de diffraction d'intensité maximale de l'oxyde MgO ($2\theta = 43^\circ$) commence à apparaître vers 700°C (Figure IV-42). Son intensité croît régulièrement avec la température et présente une nette augmentation par rapport au pic principal de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ entre 840°C et 850°C qui lui diminue fortement. Il est à noter que dans le cas de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$, aucun pic de diffraction n'a pu être attribué ni à SnO_2 , ni à Si . L'oxydation du magnésium présent dans le matériau libère cependant ces deux éléments. Nous suggérons que la décomposition de l'alliage passe par l'oxydation d'une partie du magnésium en MgO et que l'autre partie du magnésium réagit avec le silicium pour former Mg_2Si . Les pics de diffraction de Mg_2Si étant presque confondus avec ceux du matériau initial, ils n'apparaissent pas dans l'indexation de la Figure IV-42. Concernant l'étain libre, nous suggérons que ce dernier soit volatile à cette température. Par conséquent, ni SnO , ni SnO_2 ne sont détectés dans l'analyse par DRX. Cette température de décomposition est en parfait accord avec les analyses thermogravimétriques. L'aspect de l'échantillon après le test, montré dans la Figure IV-45, est intact.

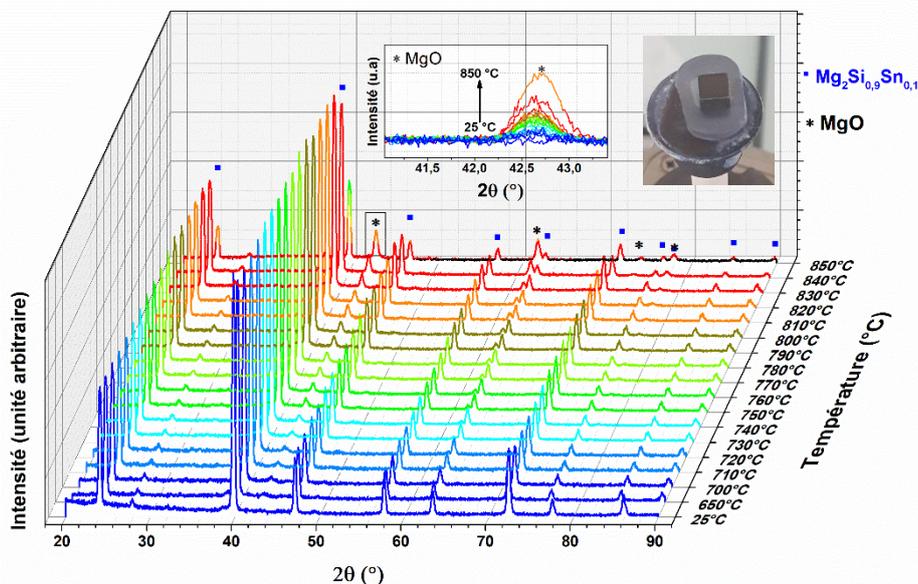


Figure IV-42 : Analyse par DRX *in situ* de l'oxydation sous air de la lame n $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ chauffée jusqu'à 850°C sous air

L'augmentation du paramètre de maille entre 30 et 650°C , se caractérisant par un déplacement des pics de diffraction vers de plus faibles positions angulaires (Figure IV- 43), a permis de déterminer le coefficient de dilatation thermique à partir de l'équation IV-8. Celui-ci

est égal à $19,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valeur légèrement supérieure à celle déterminée par dilatomètre ($17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) comme cela avait aussi été le cas pour $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$.

$$\alpha = \frac{1}{a_{30^\circ\text{C}}} \frac{(a_{650^\circ\text{C}} - a_{30^\circ\text{C}})}{(650 - 30)} = 19,7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{IV-8})$$

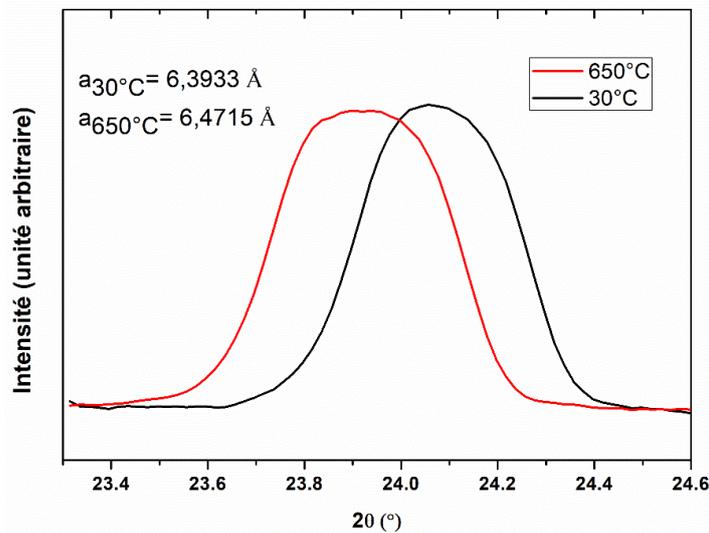


Figure IV- 43: Zoom sur le pic de diffraction le plus intense permettant de déterminer le paramètre de maille a de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ entre 30°C et 650°C

Lors du traitement thermique à 720°C durant 95 h, nous observons une lente formation de MgO en surface par DRX, sans pour autant décomposer le matériau (Figure IV-44). Au bout des 95 h, aucune transformation du $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ n'a encore eu lieu, en accord avec les analyses ATG qui ne montrent qu'une très faible prise de masse au bout de ce temps. De même que pour l'analyse anisotherme (Figure IV-42), nous n'avons pas remarqué la présence de SnO_2 et de Si . Les mêmes conclusions s'appliquent dans le cas présent.

La composition $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ démontre une bien meilleure stabilité thermique sous air par rapport à celle de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ à haute température, comme le montrent les photos des alliages $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ chauffé jusqu'à 850°C sous air (à gauche) et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ chauffé jusqu'à 510°C sous air (à droite) à la Figure IV- 45.

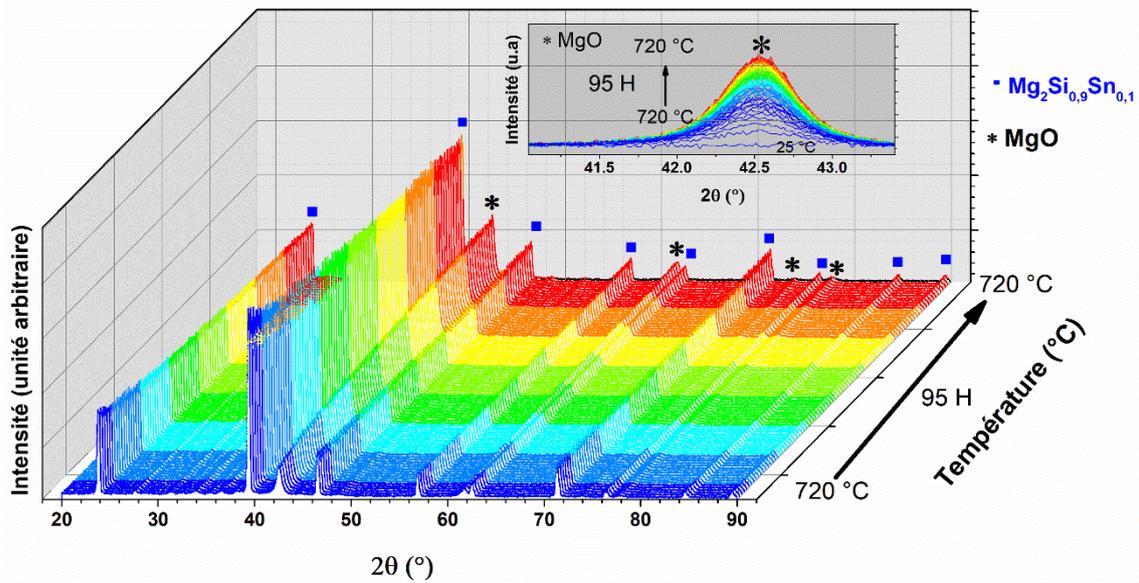


Figure IV-44 : Analyse par DRX *in situ* de la stabilité sous air de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ chauffé pendant 95 heures à 720°C sous air



Figure IV- 45: Photos des alliages $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ chauffé jusqu'à 850°C sous air (à gauche) et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ chauffé jusqu'à 510°C sous air (à droite)

IV.3.5 Comportement en oxydation cyclique

L'évolution de la masse d'un échantillon massif de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ testé en conditions cycliques (500°C sous air pendant 1 heure puis 15 minutes à température ambiante), est présentée à la Figure IV-46. La prise de masse est quasiment nulle jusqu'à environ 1000 cycles (environ 53 jours de cyclage), puis augmente significativement. Après 1026 cycles au terme desquels nous avons arrêté le cyclage, l'échantillon présente un début de dégradation semblant partir d'un coin (Figure IV- 47).

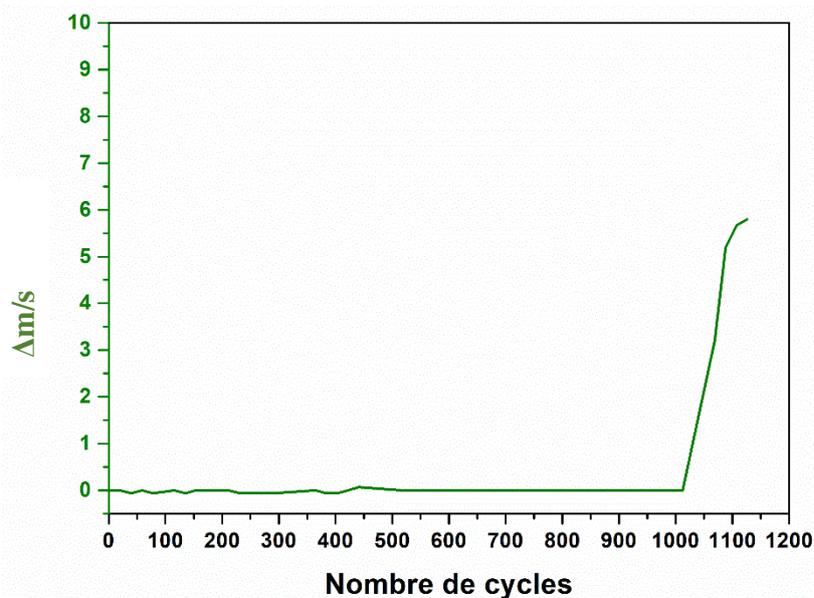


Figure IV-46 : Evolution de la prise de masse d'un alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ en fonction du nombre de cycles d'oxydation cyclique réalisés sous air à $500^{\circ}C$

L'analyse post mortem au MEB du cube de $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ traité cycliquement a permis de mettre en évidence l'existence de différents zones qui se sont formées lors de la décomposition du matériau où la microstructure et les compositions chimiques sont différents (Figure IV- 47). Comme nous le voyons sur l'image générale, ces zones apparaissent plus ou moins décomposées. La zone 1 correspond à une zone visuellement quasiment intacte et qui ne contient que peu d'oxygène. La composition, si l'on s'abstient de l'oxygène, correspond à celle du matériau initial. Dans la zone 2, la surface est constituée de manière homogène de très petites particules dont la taille est de l'ordre de 200-300 nm. En admettant grossièrement que tout l'oxygène est associé au Mg sous forme de MgO, toute la surface ne serait pas oxydée sur la profondeur analysée (présence de Mg libre) (points 4,7,8). Quand nous entrons dans la zone 3 puis dans la zone 4, les particules grossissent, la couche de Mg devient plus épaisse et nous observons environ autant de Mg que de O dans la zone 4. Cette couche n'est néanmoins pas suffisamment épaisse pour que les éléments Si et Sn ne soient plus détectées. La zone 5 possède une microstructure très fine avec une composition proche de MgO. Dans la zone 6, la composition est celle de la zone 2, tout le Mg n'étant pas oxydé. Dans les zones 5 et 6, c'est comme si de la poudre de MgO était partie progressivement de la surface de l'échantillon. Les zones 7, 8 et 9 sont beaucoup plus dégradées avec un départ de matière d'autant plus important que l'on est proche du coin et des microstructures plus ou moins fines sont observées. De nombreuses fissures sont aussi apparentes.

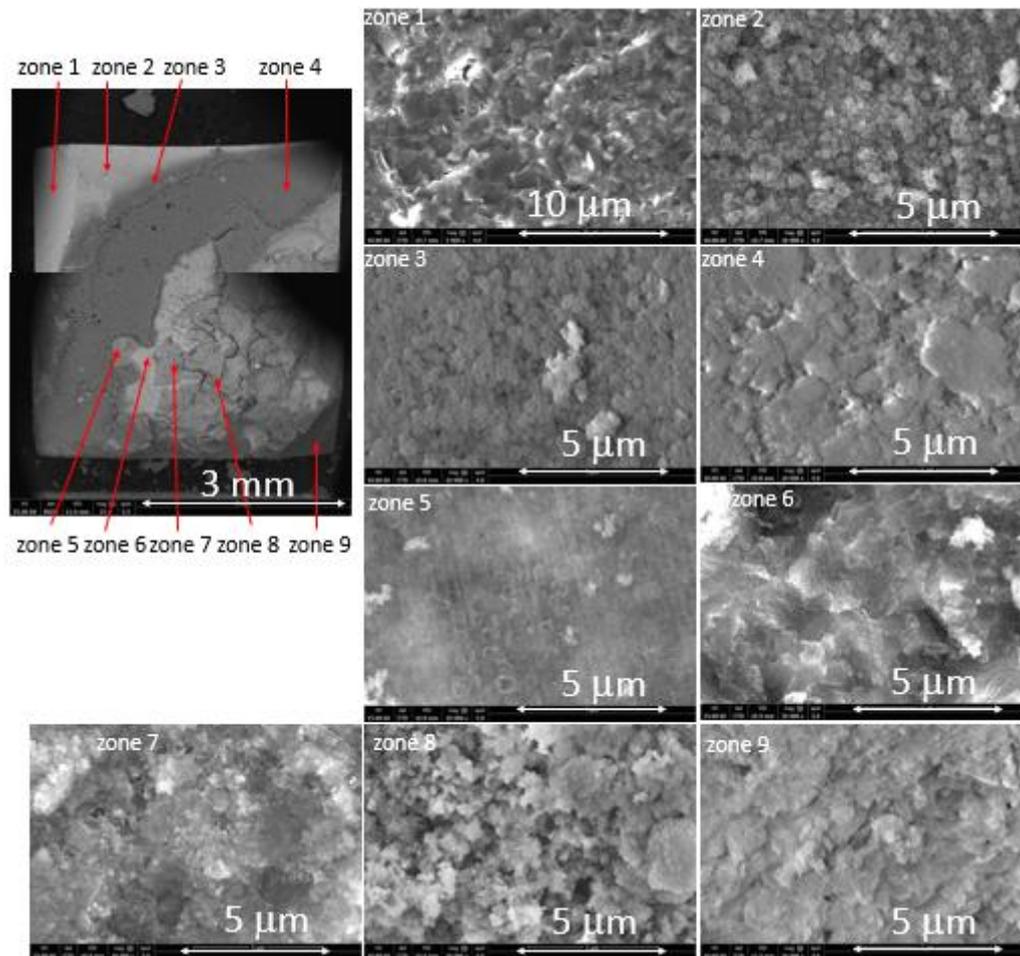


Figure IV- 47: Image BSE d'un cube d'alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ après oxydation cyclique à $500^\circ C$ après 1026 cycles montrant la présence de différentes zones d'aspect différent. Microstructures observées dans les différentes zones.

Nous avons analysé les compositions par EDS en différents points de cet échantillon, qui sont visualisés sur la Figure IV- 48, à gauche : haut de l'échantillon tel que présenté dans la Figure IV- 47, à droite : bas de l'échantillon. Dans le tableau figurent les compositions aux points indiqués sur les images BSE. Même si les analyses sont à prendre avec précaution, certains faits se dégagent. Les points surlignés en jaune dans le tableau de la Figure IV- 48, présentent un large excès d'oxygène par rapport au Mg, semblant indiquer que le Si et/ou le Sn peuvent aussi être oxydés. Nous n'avons néanmoins jamais détecté des billes d'étain, comme cela avait été le cas avec $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Si le mécanisme de dégradation réel peut difficilement être mis en évidence, celui-ci débute toujours par la formation d'une couche de MgO, laissant du Si libre ainsi que du Sn à une plus petite échelle. En surligné bleu, les compositions sont proches de celle de la matrice, en rose, il reste un excédent de Mg si l'on considère qu'approximativement un Mg va s'associer à un O, en vert, la teneur en Mg est environ similaire à la teneur en O, en jaune la teneur en O est largement supérieure à la teneur en Mg.

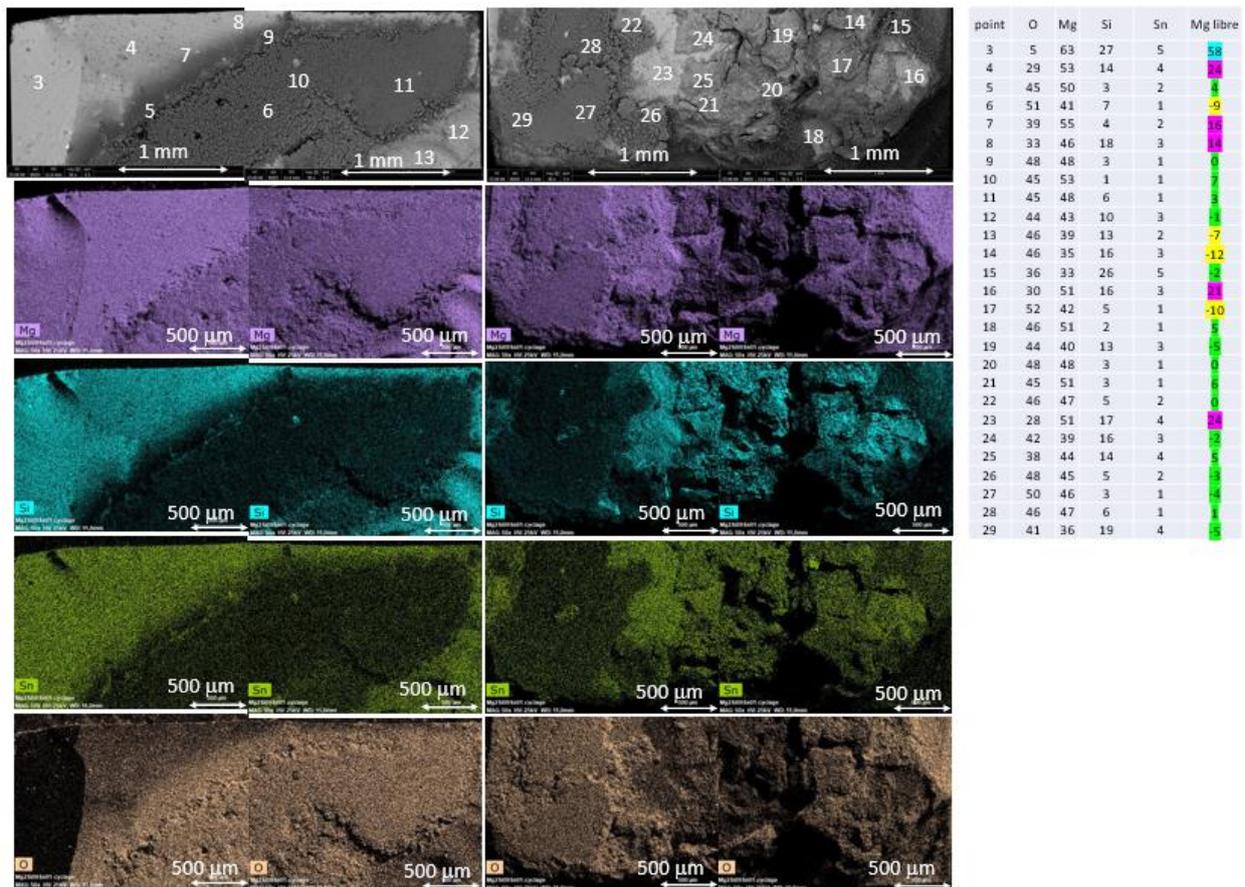


Figure IV- 48: Images BSE et cartographies X élémentaires d'un cube d'alliage $Mg_2Si_{0.9}Sn_{0.1}$ après oxydation cyclique à $500^\circ C$ après 1026 cycles. A gauche : partie haute du cube de la Figure IV- 47 ; A droite : partie basse

La dégradation semble toujours partir en triangle d'un coin. Est-ce une légère fragilisation du dernier ou du premier point de coupe lors de la découpe de la galette ? Il est très difficile de répondre à cette question.

Ce signe de faiblesse a aussi été décelé sur un autre échantillon de $Mg_2Si_{0.9}Sn_{0.1}$ traité cycliquement durant 101 cycles à $500^\circ C$, qui a montré des signes de dégradation bien avant l'échantillon précédent. Dans la Figure IV- 49 est montré un départ de fissure dans un coin du cube testé, montrant la fragilité liée à cette géométrie. Une géométrie en cylindre pourrait pallier à ce défaut, moyennant quoi il faudrait trouver un moyen de fabriquer par un processus simple ce type de géométrie. La fabrication additive pourrait être une solution. La surface est recouverte d'une couche très fine de MgO ayant la microstructure de celle de la zone 2. Nous pouvons encore apercevoir sous cette couche, le composé Mg_2Si en forme de "chou-fleur". Nous observons aussi, outre la présence de la fissure, des espèces de boursoufflures éclatées aux contours riches en oxygène qui pourraient aussi devenir des points de fragilisation favorisant la diffusion de l'oxygène.

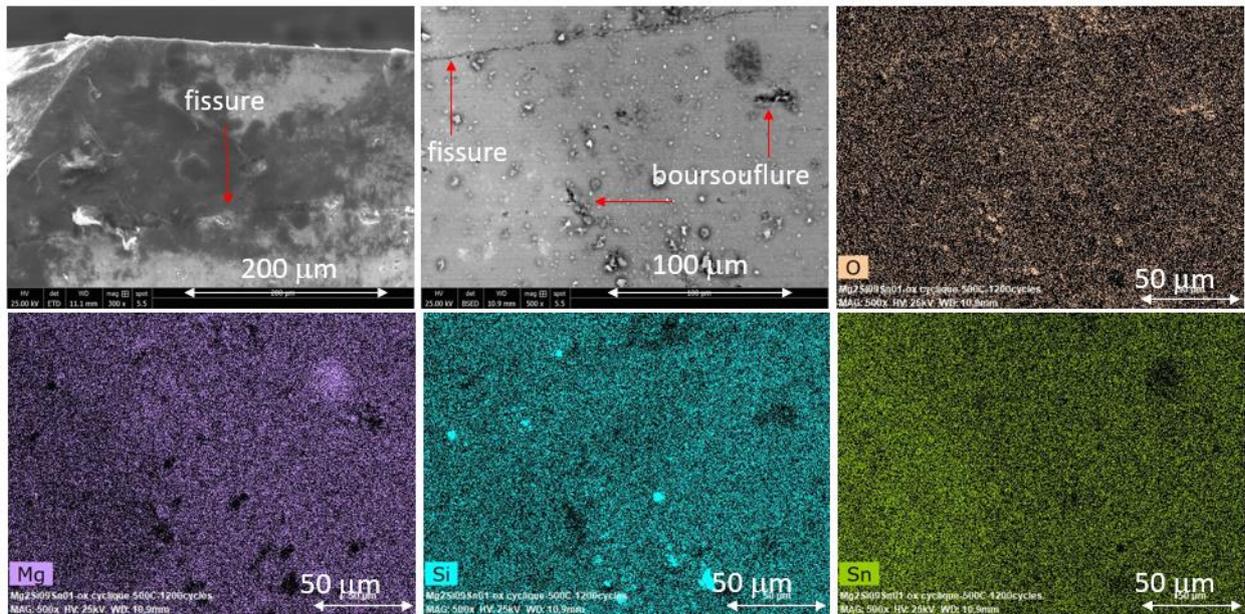


Figure IV- 49: Images BSE et cartographies X élémentaires d'un cube d'alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ après oxydation cyclique à $500^\circ C$ après 101 cycles, présentant des problèmes de dégradation précoce. Des défauts sont nettement visibles en surface.

IV.4 Conclusion

La résistance à l'oxydation de trois compositions d'alliages ($MnSi_{1,77}$, $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$) a montré que $MnSi_{1,77}$ présente une bonne résistance à l'oxydation à $500^\circ C$ malgré une légère oxydation surfacique. En revanche, $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ est sensible à l'oxydation sous air à partir de $500^\circ C$ entraînant une dégradation catastrophique du matériau. La cinétique du taux de croissance est décrite comme parabolique dans ses premiers stades, entraînée par des mécanismes de diffusion à travers la couche d'oxyde. L'oxydation du magnésium est associée à la formation d'étain liquide et de silicium métallique. Ensuite, la cinétique d'oxydation devient linéaire ce qui correspond à l'oxydation de l'étain libre en SnO_2 . De façon concomitante, elle est suivie de la dégradation mécanique du matériau due aux contraintes mécaniques importantes internes entre les couches d'oxydes et le matériau initial. En raison d'une plus faible teneur en Sn, l'alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ a une meilleure résistance à l'oxydation sous air que $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$.

L'analyse conjuguée de toutes les caractérisations a permis déterminer un mécanisme d'oxydation (Figure IV-30).

En vue d'une utilisation future dans un dispositif thermoélectrique associant l'alliage $MnSi_{1,77}$ de type p et les alliages de type n $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, ces résultats montrent la nécessité de développer un revêtement contre l'oxydation pour ces derniers.

IV.5 Références bibliographiques

- [1] G. Skomedal, A. Burkov, A. Samunin, R. Haugsrud, et H. Middleton, « High temperature oxidation of $Mg_2(Si-Sn)$ », *Corrosion Science*, vol. 111, p. 9, 2016.
- [2] J. Tani et H. Kido, « Thermoelectric properties of Al-doped $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x \leq 0.1$) », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 466, no 1, p. 335-340, 2008.
- [3] W. Rasband, « ImageJ 1.52q », National Institutes of Health. <http://imagej.nih.gov/ij/download.html>.
- [4] Y. Gelbstein, J. Tunbridge, R. Dixon, M. J. Reece, H. Ning, R. Gilchrist, R. Summers, I. Agote, M. A. Lagos, K. Simpson, C. Rouaud, P. Feulner, S. Rivera, R. Torrecillas, M. Husband, J. Crossley, et I. Robinson, « Physical, mechanical, and structural properties of highly efficient nanostructured n- and p-silicides for practical thermoelectric applications », *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, no 6, p. 9, 2014.
- [5] M. Mejri, Y. Thimont, B. Malard, et C. Estournès « Characterization of the thermo-mechanical properties of p-type ($MnSi_{1.77}$) and n-type ($Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$) thermoelectric materials », *Scripta Materialia*, vol.172, p. 5, 2019.
- [6] Y. Kikuchi, T. Nakajo, K. Hayashi, et Y. Miyazaki, « High temperature X-ray diffraction study on incommensurate composite crystal $MnSi$ – (3+1)-dimensional superspace approach », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 616, p. 263-267, 2014.
- [7] A. Zhou, T. Zhu, X. Zhao, et E. Mueller, « Grain size effect on the phase transformations of higher manganese silicide thermoelectric materials: An in situ energy dispersive x-ray diffraction study », *J. Mater. Res.*, vol. 26, no 15, p. 1900-1906, 2011.
- [8] A. Allam, C. A. Nunes, J. Zalesak, et M.-C. Record, « On the stability of the Higher Manganese Silicides », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 512, n° 1, p. 278-281, 2012.
- [9] S. Okada, T. Shishido, Y. Ishizawa, M. Ogawa, K. Kudou, T. Fukuda, et T. Lundström, « Crystal growth by molten metal flux method and properties of manganese silicides », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 317-318, p. 315-319, 2001.
- [10] S. Okada, T. Shishido, Y. Ishizawa, M. Ogawa, F. Matsukawa, Y. Ishizawa, K. Nakajima, T. Fukuda, et T. Lundström, « $MnSi$ and $MnSi_{2-x}$ single crystals growth by Ga flux method and properties », *Journal of Crystal Growth*, vol. 229, p. 5, 2001.
- [11] A. Atkinson, « Grain boundary diffusion - structural effects and mechanisms », *J. Phys. Colloques*, vol. 46, n° C4, p. C4-379-C4-391, 1985.
- [12] B. Pieraggi, « Calculations of parabolic reaction rate constants », *Oxid Met.*, vol. 27, n° 3-4, p. 177-185, 1987.
- [13] D. Monceau et B. Pieraggi, « Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves », *Oxidation of Metals*, vol. 50, p 477–493, 1998.
- [14] G. Tammann, « Über Anlauffarben von Metallen », *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 111, n° 1, p. 78-89, 1920.
- [15] N.B. Pilling et R.E. Bedworth, « The oxidation of metals at high temperatures », *Journal of the Institut of Metals*, vol. 29, p. 529., 1923.
- [16] N. Farahi, C. Stiewe, D. Y. N. Truong, J. de Boor, et E. Müller, « High efficiency $Mg_2(Si,Sn)$ -based thermoelectric materials: scale-up synthesis, functional homogeneity, and thermal stability », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 40, p. 23021-23028, 2019.
- [17] L. Chen, G. Jiang, Y. Chen, Z. Du, X. Zhao, T. Zhu, J. He, et T. M. Tritt,, « Miscibility gap and thermoelectric properties of ecofriendly $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) solid solutions by flux method », *J. Mater. Res.*, vol. 26, n° 24, p. 3038-3043, 2011.
- [18] W. Liu, X. Tang, H. Li, J. Sharp, X. Zhou, et C. Uher, « Optimized thermoelectric properties of Sb-doped $Mg_{2(1+z)}Si_{0.5-y}Sn_{0.5}$ by through adjustment of the Mg content », *Chem. Mater.*, vol. 23, n° 23, p. 5256-5263, 2011.

- [19] J.-W. Liu, M. Song, M. Takeguchi, N. Tsujii, et Y. Isoda, « Effect of annealing on microstructure and thermoelectric properties of Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ solid solution », *Journal of Elec Materi*, vol. 45, n° 1, p. 602-614, 2016.
- [20] I.-H. Jung, D.-H. Kang, W.-J. Park, N. J. Kim, et S. Ahn, « Thermodynamic modeling of the Mg–Si–Sn system », *Calphad*, vol. 31, n° 2, p. 192-200, juin 2007.
- [21] A. Kozlov, J. Gröbner, et R. Schmid-Fetzer, « Phase formation in Mg–Sn–Si and Mg–Sn–Si–Ca alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 7, p. 3326-3337, 2011.
- [22] E. N. Nikitin, É. N. Tkalenko, V. K. Zaitsev, A. I. Zaslavskii, et A. K. Kuznetsov, « A study of the phase diagram for the $\text{Mg}_2\text{Si} - \text{Mg}_2\text{Sn}$ system and the properties of certain of its solid solutions. », *Journal of Inorganic Materials*, vol. 4, p. 1656-9, 1968.
- [23] M. Yasserli, A. Sankhla, H. Kamila, R. Orenstein, D. Y. N. Truong, N. Farahi, J. de Boor, et E. Mueller, « Solid solution formation in $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ and shape of the miscibility gap », *Acta Materialia*, vol. 185, p. 80-88, 2020.
- [24] S. Muntyanu, E. Sokolov, et E. Makarov, « The system $\text{Mg}_2\text{Sn}-\text{Mg}_2\text{Si}$ », *Izvestiya Akada Nauk SSSR, Neorgan Materialy*, vol. 2, p. 870-875, 1966.
- [25] A. J. Zhou, X. B. Zhao, T. J. Zhu, Y. Q. Cao, C. Stiewe, R. Hassdorf et, E. Mueller, « Composites of Higher Manganese Silicides and nanostructured secondary phases and their thermoelectric properties », *Journal of Elec Materi*, vol. 38, n° 7, p. 1072-1077, 2009.
- [26] A. J. Zhou, T. J. Zhu, X. B. Zhao, S. H. Yang, T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf, et E. Mueller, « Improved thermoelectric performance of Higher Manganese Silicides with Ge additions », *Journal of Elec Materi*, vol. 39, n° 9, p. 2002-2007, 2010.
- [27] Q. Zhang, J. He, X. B. Zhao, S. N. Zhang, T. J. Zhu, H. Yin et, T. M. Tritt, « In situ synthesis and thermoelectric properties of La-doped $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ composites », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 18, p. 185103, 2008.
- [28] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, et M. V. Vedernikov, « Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 4, p. 045207, 2006.
- [29] W. Luo, H. Li, Y. Yan, Z. Lin, X. Tang, Q. Zhang, et C. Uher, « Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with in-situ formed nano-phase of MnSi », *Intermetallics*, vol. 19, n° 3, p. 404-408, 2011.
- [30] Y. Isoda, T. Nagai, H. Fujiu, Y. Imai, et Y. Shinohara, « Thermoelectric Properties of Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ », *Proceedings of the XXV International Conference on Thermoelectrics*, p. 406, 2006.
- [31] Y. Sadia et Y. Gelbstein, « Silicon-rich Higher Manganese Silicides for thermoelectric applications », *Journal of Elec Materi*, vol. 41, n° 6, p. 1504-1508, 2012.
- [32] M. Riffel et J. Schilz, « Mechanically alloyed $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions as thermoelectric materials », *Proceedings of the Fifteenth International Conference on thermoelectrics*, p. 133, 1996.
- [33] J. Schilz, M. Riffel, K. Pixius, et H.-J. Meyer, « Synthesis of thermoelectric materials by mechanical alloying in planetary ball mills », *Powder Technology*, vol. 105, no 1, p. 149-154, 1999.
- [34] J. Mao, H. SeokKim, J. Shuai, Z. Liu, R. He, U. Saparamadu, F. Tian, W. Liu, et Z. Ren, « Thermoelectric properties of materials near the band crossing line in $\text{Mg}_2\text{Sn}-\text{Mg}_2\text{Ge}-\text{Mg}_2\text{Si}$ system », *Acta Materialia*, vol. 103, p. 633-642, 2016.
- [35] A. Sankhla, A. Patil, H. Kamila, M. Yasserli, N. Farahi, E. Mueller, et J. de Boor, « Mechanical alloying of optimized $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ solid solutions: understanding phase evolution and tuning synthesis parameters for thermoelectric applications », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, p. 531-542, 2018.
- [36] Z. Shu-Cai et B. Chen-guang, « Synthesis and thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions by microwave irradiation », *Journal of Central South University*, vol. 19, p. 2421-2424, 2012.
- [37] R. A. Young, « The Rietveld Method », *International Union Crystallography Monographs on Crystallography*, 5. Oxford University Press, 1993.

- [38] A. A. Coelho, « TOPAS and TOPAS-Academic : an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 51, n° 1, p. 210-218, 2018.
- [39] B. H. Toby, « R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? », *Powder Diffr.*, vol. 21, no 1, p. 67-70, 2006.
- [40] G. Skomedal, N. R. Kristiansen, M. Engvoll, et H. Middleton, « Methods for enhancing the thermal durability of high-temperature thermoelectric materials », *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, p.1946–1951, 2014.
- [41] J. Bourgeois, J. Tobola, B. Wiendlocha, L. Chaput, P. Zwolenski, D. Berthebaud, F. Gascoin, Q. Recour, et H. Scherrer, « Study of electron, phonon and crystal stability versus thermoelectric properties in Mg_2X (X = Si, Sn) compounds and their alloys », *Functional Materials Letters*, vol. 06, n° 5, p. 1340005, 2013.
- [42] D. Kevorkov, R. Schmid-Fetzer, et F. Zhang, « Phase Equilibria and Thermodynamics of the Mg-Si-Li System and Remodeling of the Mg-Si System », *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, vol. 25, n° 2, p. 140-151, 2004.
- [43] Y.-B. Kang et A. D. Pelton, « Modeling short-range ordering in liquids: The Mg–Al–Sn system », *Calphad*, vol. 34, n° 2, p. 180-188, 2010.
- [44] L. M. Hirsch et T. J. Shankland, « Equilibrium point defect concentrations in MgO: Understanding the mechanisms of conduction and diffusion and the role of Fe impurities », *J. Geophys. Res.*, vol. 96, n° B1, p. 385, 1991.
- [45] L. Pankratz, « Thermodynamic properties of elements and oxides », US Department of the Interior. Bureau of Mines, 1982.
- [46] D. Stathokostopoulos, D. Chaliampalias, E. Pavlidou, K. M. Paraskevopoulos, K. Chrissafis, et G. Vourlias, « Oxidation resistance of magnesium silicide under high-temperature air exposure », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 121, p. 169–175, 2015.
- [47] J. Tani, M. Takahashi, et H. Kido, « Thermoelectric properties and oxidation behaviour of magnesium silicide », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, n° 14, p. 142013, 2011.
- [48] V. M. Borshchev, A. N. D'yachenko, A. D. Kiselev, et R. I. Kraidenko, « Production of silicon from magnesium silicide », *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 86, n° 4, p. 493-497, 2013.
- [49] H. Inoue, S. Yoneda, M. Kato, I. J. Ohsugi, et T. K. obayashi, « Examination of oxidation resistance of Mg_2Si thermoelectric modules at practical operating temperature », *Journal of alloys and compounds*, vol. 735, p. 828-832, 2018
- [50] E.-C. Stefanaki, E. Hatzikraniotis, G. Vourlias, K. Chrissafis, G. Kitis, K. M. Paraskevopoulos et G. S. Polymeris, « Thermal stability study from room temperature to 1273 K (1000 °C) in magnesium silicide », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 47, p. 5146–5158, 2016.
- [51] F. Czerwinski, « Oxidation characteristics of magnesium alloys », *JOM*, vol. 64, n° 12, p. 1477-1483, 2012.
- [52] P. Ugur et C. Aksel, « The effect of SnO_2 on the improvement of mechanical properties of $MgO-MgAl_2O_4$ composites », *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, n° 5, p. 2217-2221, 2012.
- [53] G. M. Gladysz et K. K. Chawla, « Coefficients of thermal expansion of some laminated ceramic composites », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, no 2, p. 173-178, 2001.
- [54] N.B. Pilling et R.E. Bedworth, « The oxidation of metals at high temperatures », *Journal of the Institut of Metals*, vol. 29, p. 529., 1923.
- [55] M. Wang, P. Wang, S. Liu, Y. Du, H. Xu, et W. Zhang, « Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Mg–Si–Zn system », *Calphad*, vol. 35, n° 2, p. 183-190, 2011.
- [56] M. Rittirum, A. Vora-Ud, W. Impho, et T. Seetawan, « Predication of thermal conductivity of Mg_2X (X = Ge and Sn) by molecular dynamics », *Integrated Ferroelectrics*, vol. 165, no 1, p. 61-72, 2015.
- [57] M. Imai, Y. Isoda, et H. Udono, « Thermal expansion of semiconducting silicides β - $FeSi_2$ and Mg_2Si », *Intermetallics*, vol. 67, p. 75-80, 2015.

- [58] S.-J. Joo, J. E. Lee, B.-S. Kim, et B.-K. Min, « An experimental study on the thermal stability of Mg₂Si/Ni interface under thermal cycling », *Materials*, vol. 13, no 14, p. 3117, 2020.
- [59] E. W. Haycock, « Transitions from parabolic to linear kinetics in scaling of metals », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 106, no 9, p. 771, 1959.

Chapitre V :
Elaboration de revêtements protecteurs contre
l'oxydation des alliages $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x= 0,1$ et $0,4$)

Chapitre V : Elaboration de revêtements protecteurs contre l'oxydation des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x = 0,1$ et $0,4$)

Ce chapitre rassemble les études menées dans le but d'améliorer la résistance à l'oxydation des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0,1$ et $0,4$). En effet, la réactivité des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (MGS) avec l'oxygène dès 350°C impose la protection de la surface au contact de l'atmosphère, comme l'ont montré les résultats du Chapitre IV, pour une utilisation fiable à long terme. Cependant, le développement d'un revêtement protecteur couvrant la totalité de la surface à protéger nécessite une technique de synthèse qui requiert soit l'usage d'une température assez élevée lors du dépôt, soit un recuit ultérieur pour assurer la réactivité entre le dépôt et le matériau. Nous ne nous sommes focalisés que sur les revêtements pour les alliages MGS, ceux-ci étant nettement plus sensibles à un traitement thermique que les HMS.

Deux types de revêtements prometteurs ont été décrits dans la littérature :

- un revêtement à base de nitrure de bore (BN) [1],
- des revêtements à base de siliciures ou d'oxydes stables dans l'environnement imposé [2]–[6].

Dans le cadre de ce travail, nous avons élaboré différents revêtements protecteurs qui ont nécessité d'avoir recours à plusieurs techniques expérimentales : frittage combiné par spark plasma sintering (SPS), nickelage électrochimique, pack cémentation, dépôts par pulvérisation (slurry, pulvérisation cathodique RF (PVD) et spray).

V.1 Dépôt de BN par spray

Partant du constat que les alliages $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes (ZT_{max} entre 475°C et 525°C) mais que leur stabilité thermique est réduite dans ce domaine de température, Yin *et al.* ont étudié leur protection [1]. Ainsi, deux échantillons $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$ ont été préparés dans les mêmes conditions, l'un est revêtu, l'autre ne l'est pas. Le revêtement est constitué d'une couche de nitrure de bore (BN) de $0,5$ mm d'épaisseur, déposée par pulvérisation d'un spray commercial. Différentes conditions de recuit ont été testées : température (500°C et 550°C), durée (360 heures et 720 heures) et atmosphère (air ou vide). La caractérisation des échantillons non revêtus par DRX et microsonde électronique a confirmé la dégradation du matériau thermoélectrique : évaporation de Mg et Sn ou formation d'oxydes (MgO , SiO_2 et SnO_2) et de Mg_2Si suivant l'atmosphère. A l'inverse, les alliages revêtus d'une fine couche de BN ne sont pas altérés lors du recuit quelle que soit l'atmosphère.

Suite à ces résultats, nous avons testé cette méthode sur notre alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Celui-ci a été revêtu d'une couche de BN par pulvérisation à partir d'un aérosol commercial de marque

ACHESON et de type Bonderite L-GP BND60A connu aussi sous le nom *Pulve BND 60A*. Cet aérosol permet l'obtention d'un vernis réfractaire à base de nitrure de bore se polymérisant à l'air ambiant.

La couche de BN déposée sur un cube de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ de dimension $5 \times 5 \times 4,6 \text{ mm}^3$, préalablement poli de même que les arêtes, présente visuellement un aspect couvrant (Figure V- 1).

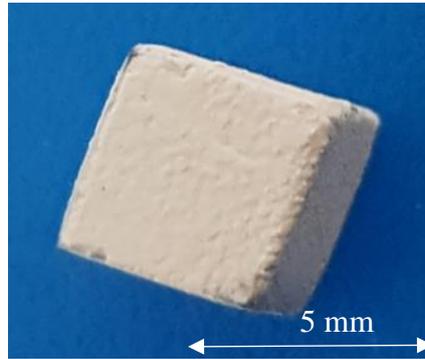


Figure V- 1: Photographie d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu d'une couche de BN

La Figure V-2 montre une image réalisée par MEB de l'interface entre le BN et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ après un recuit à 400°C pendant 200 heures sous air effectué pour éliminer le solvant et les additifs du spray. La couche de BN présente une morphologie exempte de pores, de fissures et adhérente sur toute la surface, avec une épaisseur moyenne d'environ $50 \mu\text{m}$. L'interface est plane sur toute la surface.

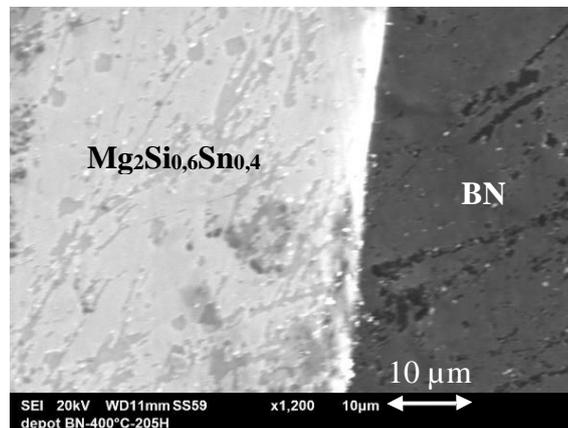


Figure V-2 : Image MEB de l'interface entre un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et un dépôt de BN par spray après un traitement thermique sous air à 400°C pendant 200 h

Ce résultat confirme ceux obtenus par Yin *et al.* [1]. La couche de BN reste adhérente au moins durant un traitement thermique de 200 h à 400°C sous air et ne présente pas de fissure après le refroidissement jusqu'à la température ambiante malgré la différence importante de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux ($\alpha(\text{BN}) \sim 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7] et $\alpha(\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}) = 17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Dans le but d'évaluer la tenue en oxydation du revêtement de BN dans des conditions plus drastiques de température, un autre échantillon de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu par du BN traité sous air à $400^\circ C$ durant 200 h, a été traité à $500^\circ C$ pendant 8 heures sous air. La photographie du cube à l'issue du traitement thermique montre que le revêtement est devenu friable et non adhérent (Figure V- 3). Par contre, le matériau MGS n'est pas dégradé alors que sans revêtement nous avons observé la dégradation du matériau MGS au bout de 3-4 h à $500^\circ C$ (cf. chapitre précédent).

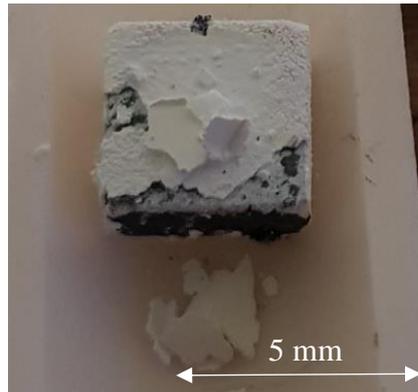


Figure V- 3: Photographie du revêtement de BN déposé par spray sur un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ après un traitement thermique sous air à $400^\circ C$ pendant 200 h puis à $500^\circ C$ pendant 8 h

Ces résultats suggèrent qu'un revêtement du matériau MGS avec une céramique dont le coefficient de dilatation thermique serait plus proche de celui du MGS serait une solution pour protéger efficacement celui-ci contre l'oxydation.

V.2 Etude de la réactivité aux interfaces par frittage SPS

Au regard des travaux déjà publiés et exposés au Chapitre I, certains siliciures présentent une bonne tenue en oxydation dans la gamme de température de fonctionnement des matériaux thermoélectriques du projet *RELIALEG*. C'est pourquoi, il a été envisagé de développer en surface des MGS, un revêtement protecteur à base de siliciure. En préliminaire au développement du revêtement protecteur, la réactivité à l'interface siliciure/MGS a été étudiée. Ainsi, dans un premier temps, des assemblages ont été réalisés entre le matériau TE ($Mg_2Si_{1-x}Sn_x$) et un autre siliciure dans le but d'étudier la réactivité au niveau de l'interface. Les siliciures sélectionnés sont au nombre de 4 ($FeSi_2$, $TiSi_2$, $CrSi_2$ et Ni_2Si), auxquels l'aluminium a été ajouté pour former Al_2O_3 en surface [2]–[6]. Puis dans un second temps en fonction des résultats, une autre technique a été choisie pour l'élaboration du dépôt sur l'ensemble des 6 faces des échantillons cubiques MGS. Cette seconde partie est abordée aux paragraphes V.3 (nickelage électrochimique), V.4 (pack-cémentation) et V.5 (pulvérisation).

La technologie SPS combine un mode de chauffage par effet Joule avec l'application d'une pression uniaxiale, selon le principe décrit § II.1.1.2. Elle permet de fritter des poudres pendant

un temps plus court et à des températures inférieures aux voies conventionnelles, tout en limitant les problèmes d'oxydation à haute température et en améliorant la densité et la microstructure des assemblages [8].

Nous avons réalisés des frittages au sein de la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2) située au laboratoire CIRIMAT à Toulouse, en collaboration avec le Dr Claude Estournès et M. Geoffrey Chevallier, participants au projet *RELIALEG*. Nos essais ont été effectués sur une machine SPS 2080 Fuji. Une photo de l'appareillage est présentée sur la Figure V-4.

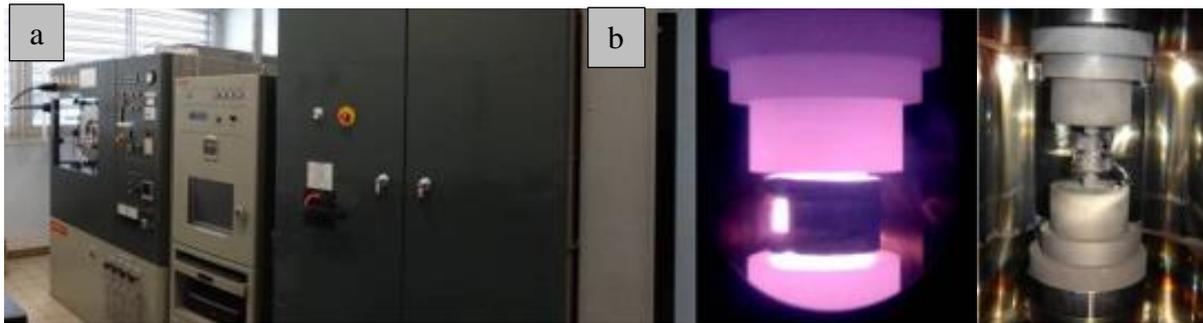


Figure V-4 : Machine de frittage SPS 2080 Fuji; a) vue générale de la machine b) mise en position matrice/pistons

Selon le matériau associé à l'alliage $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, le programme de frittage varie légèrement. Si les deux matériaux à fritter ensemble possèdent des températures de fusion très différentes nécessitant donc chacun une température de frittage particulière de la poudre, l'assemblage est fritté en deux étapes (Figure V-5). Dans un premier temps, le frittage de la poudre au point de fusion le plus élevé est effectué, puis dans un second temps ce matériau densifié est fritté avec le matériau au point de fusion le plus bas. Dans le cas du frittage de matériaux dont les points de fusion sont proches, les poudres sont frittées ensemble simultanément (Figure V-6). Le frittage des poudres est effectué sous argon dans des matrices en graphite conduisant à des pastilles de 8 ou 10 mm de diamètre. Afin de faciliter l'extraction des échantillons frittés, et d'assurer un bon contact entre les éléments de la matrice et les poudres, des feuilles de graphite (Papyex, 0,2 mm d'épaisseur) sont intercalées entre les pistons et la poudre ainsi qu'entre la matrice et la poudre.

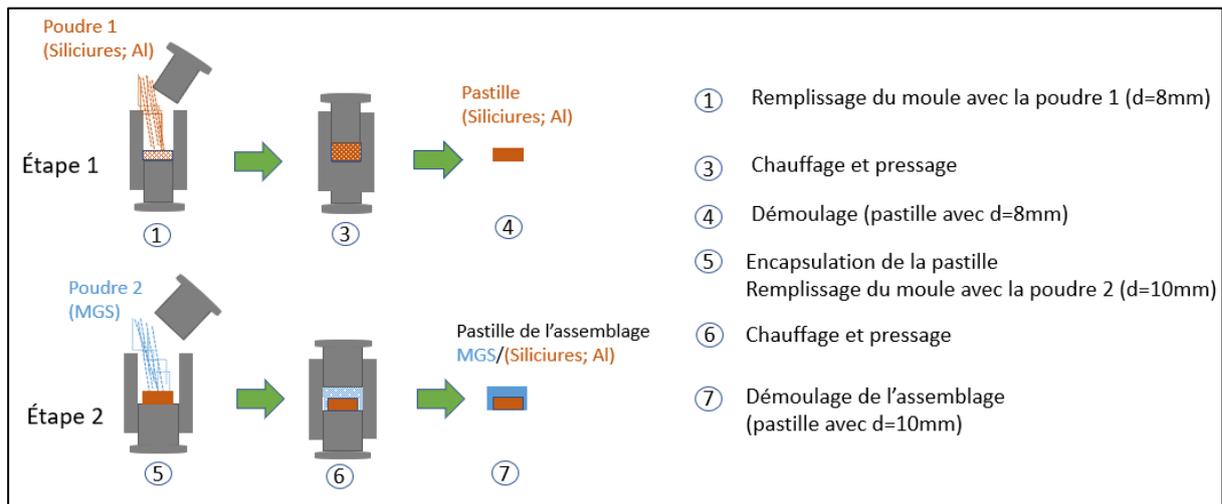


Figure V-5 : Protocole de frittage SPS selon la méthode n°I : Frittage en deux étapes des deux poudres de l'assemblage

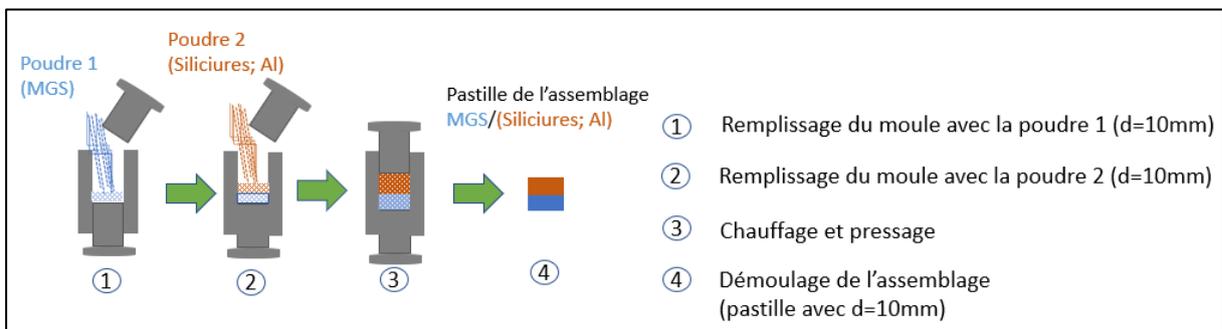


Figure V-6 : Protocole de frittage SPS selon la méthode n°II : Frittage simultané des deux poudres de l'assemblage

Les caractéristiques des poudres métalliques utilisées lors de la synthèse des différents assemblages par la technique SPS sont rassemblées dans le *Tableau V-1*.

Tableau V-1 : Caractéristiques des poudres utilisées pour la synthèse des assemblages par SPS

Poudre	Pureté (%)	Granulométrie	Fournisseur	α ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	T_{fus} ($^\circ\text{C}$)
$\beta\text{-FeSi}_2(\text{Co})$	99	10 - 50 μm	-	12,5 [2]	1220
TiSi_2	99,5	74 μm	Alfa Aesar	12,5 [9]	1480
CrSi_2	99	-	Saxonburg	8,2 [9]	1490
Ni_2Si	99	20 mesh (broyé)	Alfa Aesar	-	1255
Al	99,8	44 μm	Alfa Aesar	23	660
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$	-	20 μm	HBOB	17	740

Avant de former les assemblages par SPS, un pressage à froid est effectué. Des essais préliminaires ont été réalisés afin de déterminer la température de frittage optimale pour une densification maximale. Pour $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$, la température maximale de densification des assemblages est égale à 600°C . Une température supérieure provoque la fusion de l'étain qui s'échappe du matériau sous l'effet de la pression et vient se condenser sur la paroi extérieure de la matrice et sur les pistons. Les autres paramètres de frittage, telles que la durée du maintien isotherme, les vitesses de chauffage et de refroidissement et la pression appliquée, ont été

optimisés. La durée du palier en température est ajustée après plusieurs essais afin d'atteindre la densification maximale et homogénéiser la microstructure au sein de l'échantillon. En fin de palier isotherme, le relâchement de la pression à chaud libère les contraintes, ce qui limite les fissures dans l'assemblage au cours du refroidissement. De même, le refroidissement peut être contrôlé en programmant la rampe souhaitée ou naturel, en laissant la température descendre naturellement par convection dans la machine de frittage.

Lorsque les cycles de température et pression sont appliqués à l'assemblage, le déplacement (d) du piston est enregistré en fonction du temps. Cette valeur d correspond à la somme d'une contribution due à la densification de l'échantillon et d'une contribution provenant de la déformation de l'outillage en graphite de la machine. Après refroidissement, les échantillons ont été démoulés à l'aide d'une presse manuelle. Leur épaisseur finale dépend de la densité des matériaux initiaux. Elle est comprise entre 4 et 5 mm. Les pastilles obtenues ont été découpées à l'aide d'une scie à fil diamanté à faible vitesse pour révéler la section transversale. Ces coupes sont polies afin de caractériser l'interface entre le siliciure ou l'aluminium et l'alliage $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ par microscopie électronique à balayage.

Les conditions expérimentales liées à chaque assemblage sont présentées dans leur paragraphe respectif.

V.2.1 Assemblage β -FeSi₂/matériau TE

Tani *et al.* [2] ont étudié la protection de Mg_2Si par un revêtement de disiliciure de fer. Ils ont déposé un film de β -FeSi₂ par pulvérisation magnétron sur un échantillon de Mg_2Si fritté par SPS sous vide à 780°C. L'épaisseur du film est inférieure au micromètre. L'interface β -FeSi₂/ Mg_2Si a été caractérisée par MEB et DRX après un traitement sous air à 600°C pendant 1 à 3 h. Par comparaison avec un alliage Mg_2Si non revêtu, les auteurs ont conclu que le revêtement de β -FeSi₂ empêchait la diffusion de l'oxygène à 600°C permettant d'améliorer la résistance à l'oxydation de l'alliage Mg_2Si . Contrairement à notre étude présentée au Chapitre IV, Tani *et al.* n'ont pas caractérisé par ATG ou par oxydation cyclique la résistance à l'oxydation du matériau TE revêtu.

Le diagramme d'équilibres de phases Fe-Si présente plusieurs phases intermédiaires. Elles sont généralement considérées stoechiométriques lors des modélisations thermodynamiques du système [10]–[12] selon la méthode *CALPHAD* [13]. Dans le domaine de composition riche en silicium, deux phases existent entre FeSi et le silicium pur. L'une (FeSi₂) n'est pas stable au-dessus de 1000°C (fusion péritectique) ; à l'inverse, l'autre (Fe_{0,92}Si₂) de composition proche à la précédente, est stable au-dessus de 962°C. La décomposition est de nature eutectoïde à cette

température. La fusion de $Fe_{0,92}Si_2$ est congruente à $1219^\circ C$ comme l'indique le diagramme Fe-Si calculé par Lindholm à la Figure V- 7 [11].

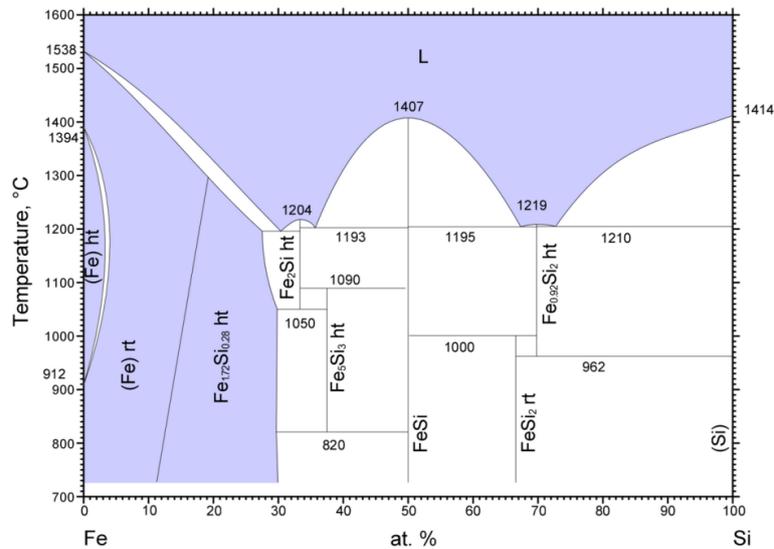


Figure V- 7: Diagramme d'équilibres de phases Fe-Si d'après [11]

Il existe peu de travaux publiés dans la littérature relatifs à l'étude du système ternaire Fe-Mg-Si [14]–[19] et plus particulièrement d'une section isotherme en dessous de $1000^\circ C$. La plupart de ces études sont relatives aux équilibres solide-liquide. Néanmoins, Pierre *et al.* [17] et Löffler *et al.* [18] ont déterminé les équilibres entre phases respectivement à $727^\circ C$, et $800^\circ C$ et $1000^\circ C$. Leurs résultats sont cohérents. Concernant les données thermodynamiques, elles n'ont été mesurées que dans la phase liquide. Une compilation des données disponibles a été publiée par Du *et al.* en 2007 [20]. Ces données ont été critiquées et sélectionnées en partie dans le but de réaliser une modélisation thermodynamique du système selon la méthode *CALPHAD* [13]. Plus récemment en 2017, une nouvelle modélisation du système ternaire a été proposée par Cui et Jung [21].

La solubilité en Mg dans Fe_5Si_3 étant très faible ($< 1\%$), les différentes phases solides des trois bordures binaires sont décrites comme binaires dans la modélisation de Cui et Jung [21]. Aucune phase ternaire n'ayant été mise en évidence, les équilibres entre phases solides calculés joignent les bordures binaires comme le montrent les trois sections isothermes Fe-Mg-Si de la Figure V- 8. Par comparaison avec les données de la littérature, les températures choisies des sections sont $1000^\circ C$, $800^\circ C$ et $727^\circ C$.

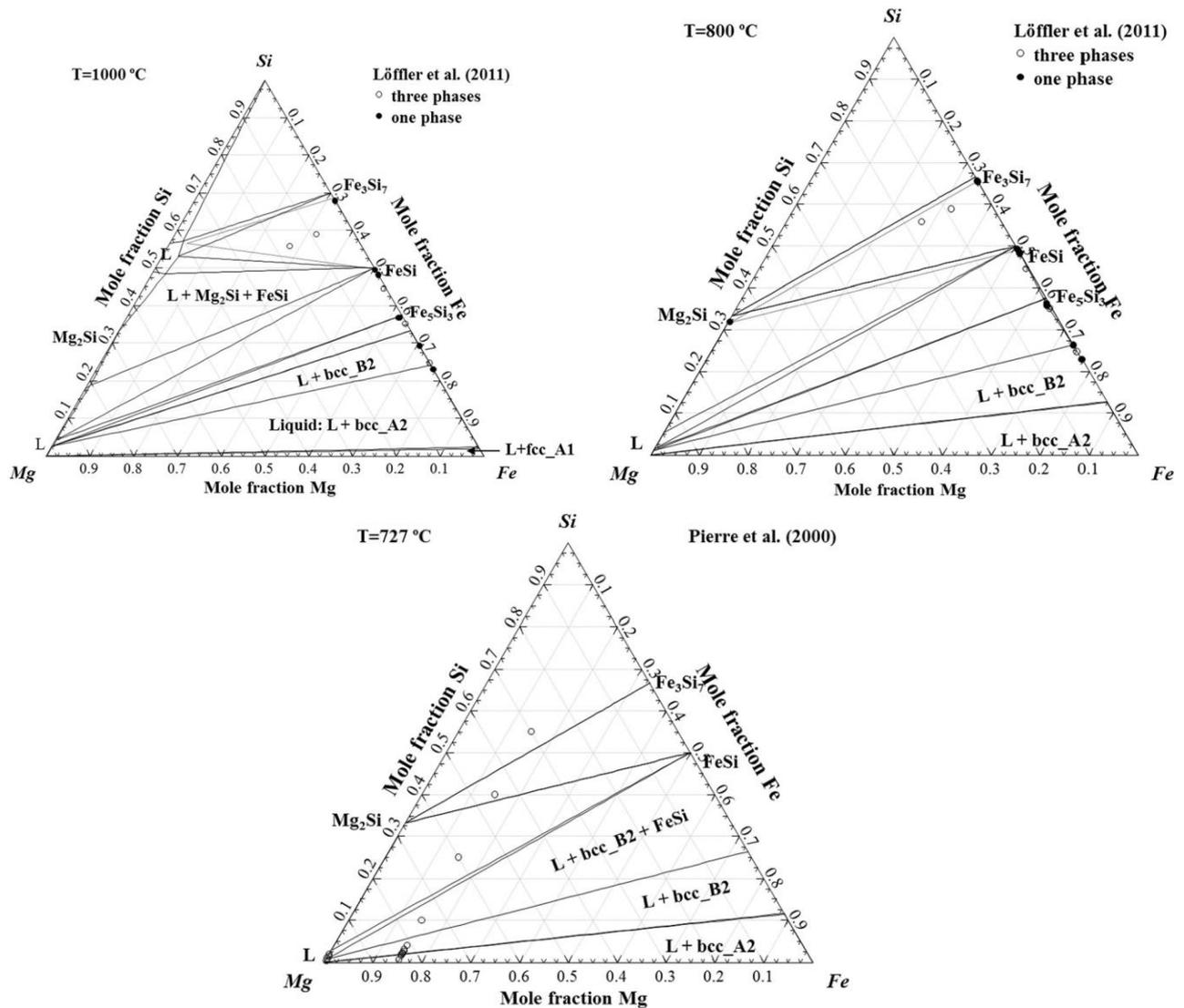


Figure V- 8: Sections isothermes du système ternaire Fe-Mg-Si calculées à 1000°C, 800°C et 727°C d'après [21]

Pour le frittage $\beta\text{-FeSi}_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, la poudre de $\beta\text{-FeSi}_2$ utilisée présente une granulométrie qui varie entre 10 μm et 50 μm et une pureté d'environ 99 %. Outre la phase principale $\beta\text{-FeSi}_2$, l'analyse de la poudre par diffraction des rayons X révèle la présence d'une phase secondaire FeSi en (Figure V-9), traduisant un équilibre biphasé entre les deux composés.

Notons que si $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $\beta\text{-FeSi}_2$ sont en équilibre, la présence d'étain dans le matériau thermoélectrique pourrait précipiter FeSi à l'interface entre $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $\beta\text{-FeSi}_2$ lors de l'assemblage par frittage SPS. Le *Tableau V-2* présente les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des assemblages au cours de ce travail.

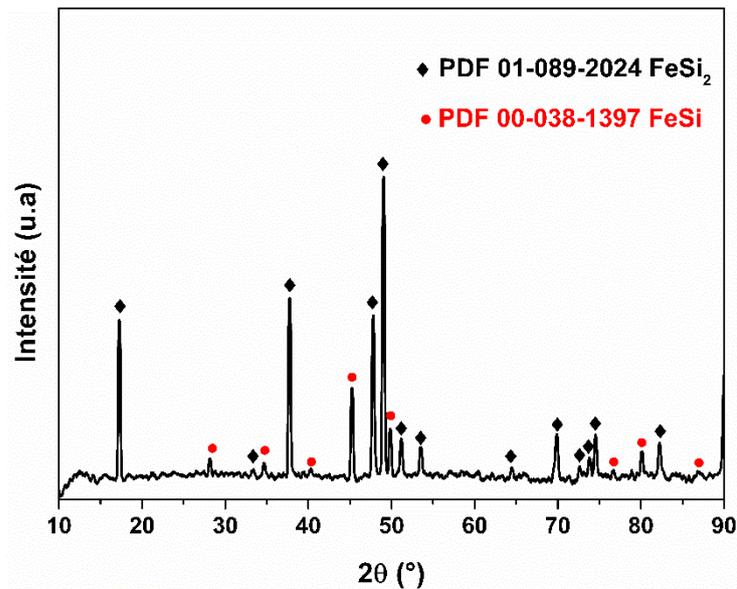


Figure V-9 : Analyse par DRX de la poudre β -FeSi₂ utilisée pour l'étude de la réactivité à l'interface β -FeSi₂/Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4}

Tableau V-2 : Conditions expérimentales utilisées lors de l'élaboration des assemblages FeSi₂/MGS par SPS selon la méthode n°I

	Frittage FeSi ₂ /MGS	
	Assemblage I	Assemblage II
Vitesse de chauffe (°C/min)	100	100
Température (°C)	600	600
Durée (min)	10	30
Vitesse de refroidissement (°C/min)	25	25
Pression (MPa)	50	50
Durée de pression (min)	16	26

La densification des échantillons a été réalisée sous argon par la méthode n°I, c'est-à-dire par le biais de deux étapes, la première étant réservée au frittage de la poudre β -FeSi₂, la seconde étant dédiée à l'assemblage avec le matériau thermoélectrique. Le cycle de frittage de β -FeSi₂ est le suivant : montée en température à 1000°C avec une rampe de 100°C/min sous une pression de 50 MPa, arrêt du chauffage dès la température atteinte avec un relâchement de la pression, refroidissement par convection naturelle. Un premier essai d'assemblage (assemblage I) a été réalisé avec les conditions décrites dans le *Tableau V-2* et la *Figure V-10a*. L'interface β -FeSi₂/Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4} est présentée à la *Figure V-10a*. Les images obtenues par microscopie à balayage montrent un contact partiel entre Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4} et β -FeSi₂. Les analyses par EDS ne révèlent pas la formation d'une phase intermédiaire Fe_xMg_ySi_z, ce qui est conforme aux diagrammes d'équilibres. Si ce résultat est intéressant parce qu'il montre que les éléments du matériau thermoélectrique ne diffusent pas, Mg₂Si_{0,6}Sn_{0,4} présente cependant des fissurations

importantes apparues vraisemblablement lors du refroidissement et dues à la différence de coefficient de dilatation entre les deux matériaux (Tableau V-1). D'autre part, on peut constater que le matériau TE n'est pas dense.

Suite à cette constatation, un autre assemblage (assemblage II) a été réalisé en augmentant à la fois la durée de palier pour améliorer la densité du MGS et la durée de refroidissement pour limiter l'apparition des fissures (Figure V-10b). Si la densité du matériau TE a bien été améliorée, les autres observations restent similaires.

La poursuite du développement d'un revêtement de $\beta\text{-FeSi}_2$ sur $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ consisterait à introduire une couche intermédiaire qui assurerait l'adhérence entre les deux matériaux. Dans le cadre de ce travail, le développement d'un revêtement de $\beta\text{-FeSi}_2$ n'a pas été approfondi.

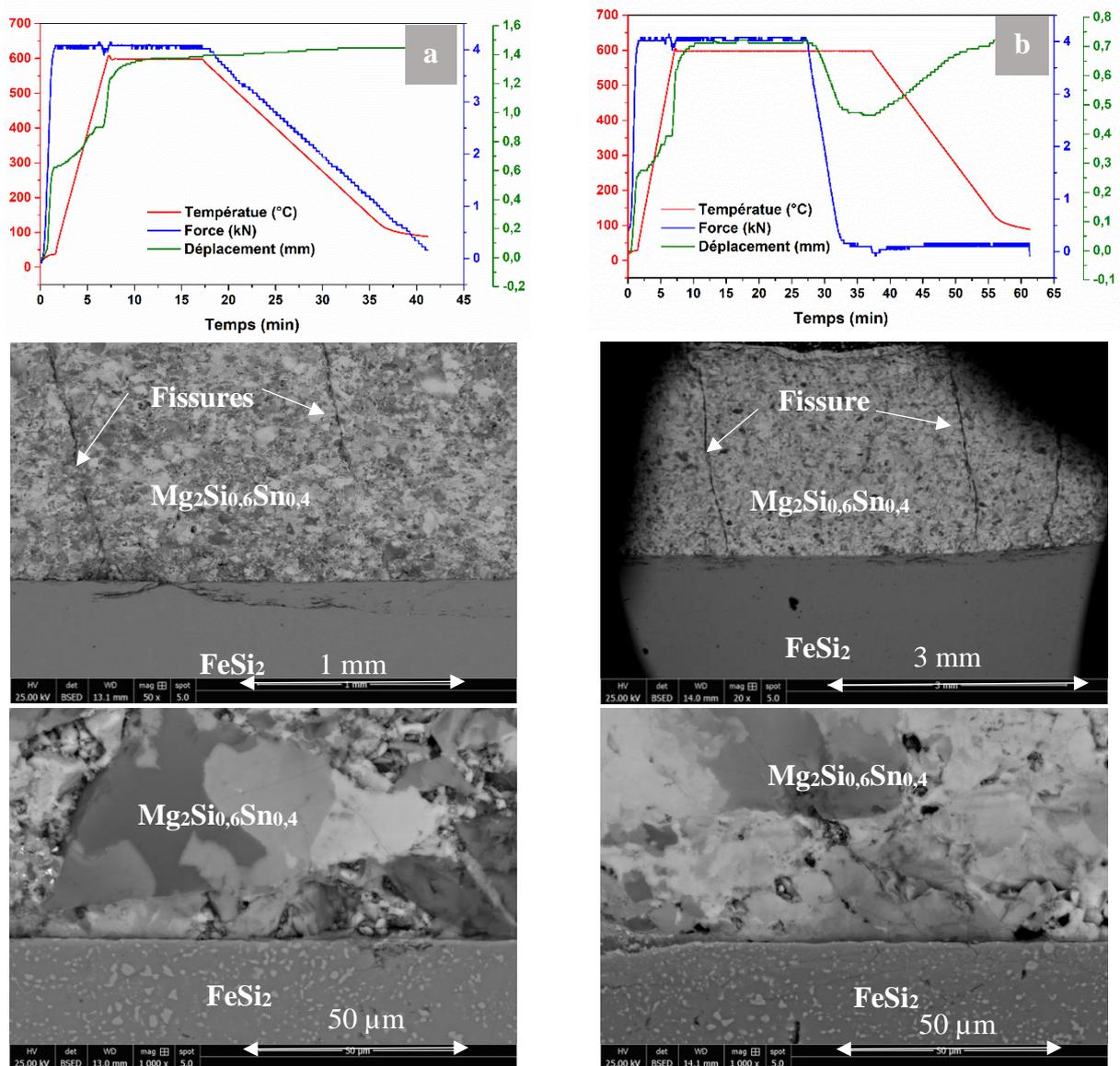


Figure V-10 : Cycles de frittage par SPS d'assemblages $\beta\text{-FeSi}_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ selon la méthode n°I et images MEB de l'interface des échantillons correspondants. (a) Assemblage I, (b) assemblage II (Tableau V-2)

V.2.2 Assemblage $TiSi_2/MGS$

L'étude de l'interface entre plusieurs siliciures utilisés en tant qu'électrode et le matériau thermoélectrique Mg_2Si a fait l'objet de travaux développés par Sakamoto *et al.* [3]. Les couches ont été assemblées en une seule étape par SPS ($840^\circ C$ durant 11 min sous une pression de 30 MPa sous Ar). Ils observent une délamination partielle de la couche de $TiSi_2$ et la formation de fissures. Dans ce travail, il n'est pas fait mention de la diffusion du magnésium vers la couche de $TiSi_2$. Dans une seconde étude, Sakamoto *et al.* [22] ont déposé des couches de $TiSi_2$ de 200 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique sous argon suivie d'un recuit à $600^\circ C$ durant 1 h. Dans ce cas, le magnésium diffuse au travers de $TiSi_2$. Néanmoins, des assemblages $TiSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ ont bien été réalisés.

Le diagramme d'équilibres de phases Ti-Si présente plusieurs phases intermédiaires. Comme dans le cas du système Fe-Si, elles sont généralement considérées stoechiométriques lors des modélisations thermodynamiques du système [23]–[25] selon la méthode *CALPHAD* [13]. Au-delà de 50 % atomique de silicium, $TiSi_2$ est la seule phase stable entre $TiSi$ et le silicium pur. Elle est en équilibre eutectique avec (Si) à $1330^\circ C$ et à $1482^\circ C$ avec $TiSi$. Sa fusion est de nature congruente ($T_f=1488^\circ C$), comme l'indique le diagramme Ti-Si calculé par Yang *et al.* à la Figure V- 11 [24].

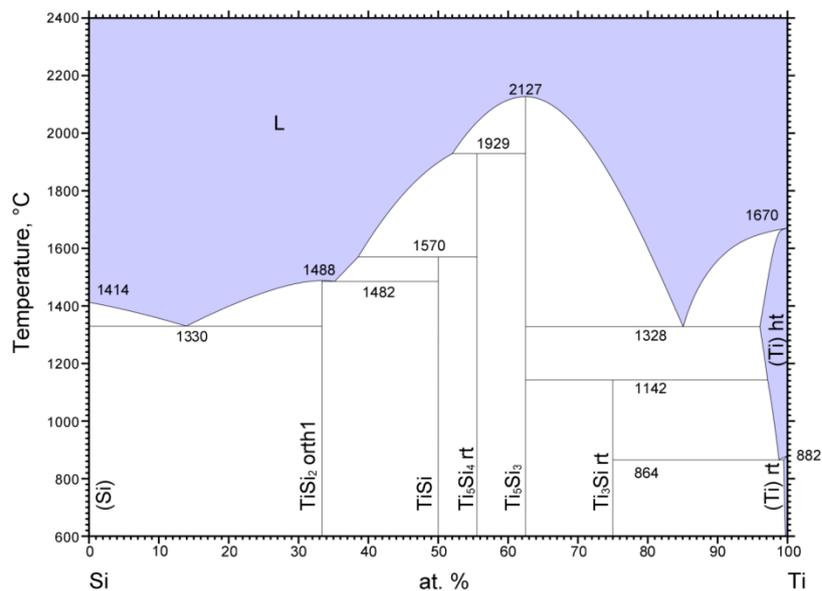


Figure V- 11: Diagramme d'équilibres de phases Si-Ti d'après [24]

A notre connaissance, aucune étude relative aux équilibres entre phases du système ternaire Mg-Si-Ti n'a été publiée.

La poudre $TiSi_2$ utilisée pour les assemblages $TiSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ est d'origine commerciale (fournisseur Alfa Aesar), de pureté 99,5 % et de granulométrie $74 \mu m$. L'analyse par diffraction des rayons X de cette poudre confirme la présence de $TiSi_2$ et ne révèle pas la

présence de phases secondaires (Figure V-12). Le *Tableau V- 3* et la Figure V-13 présente les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des assemblages $TiSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ au cours de ce travail.

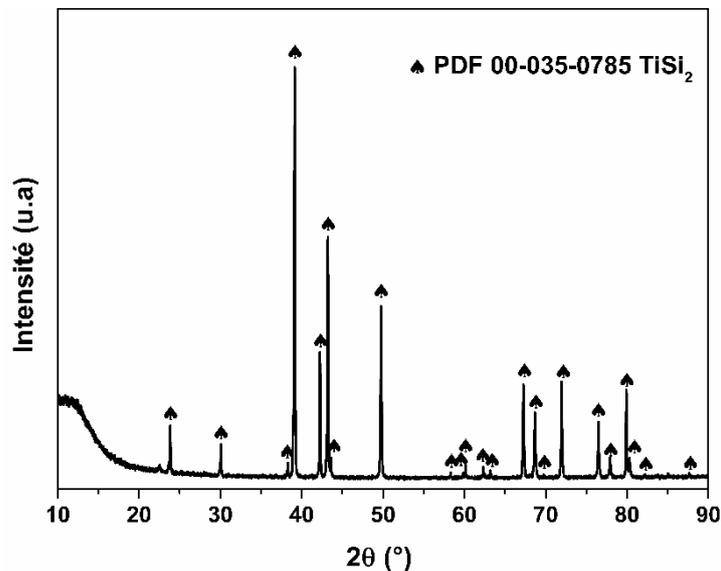


Figure V-12 : Analyse par DRX de la poudre $TiSi_2$ utilisée pour l'étude de la réactivité à l'interface $TiSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$

Tableau V- 3: Conditions expérimentales utilisées lors de l'élaboration des assemblages $TiSi_2/MGS$ par SPS selon la méthode n°I

	Frittage $TiSi_2/MGS$	
	Assemblage I	Assemblage II
Vitesse de chauffe ($^{\circ}C/min$)	100	100
Température ($^{\circ}C$)	600	600
Durée (min)	5	30
Vitesse de refroidissement ($^{\circ}C/min$)	50	25
Pression (MPa)	50	50
Durée de pression (min)	11	19

Au cours de cette étude, deux assemblages $TiSi_2/Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ont été synthétisés selon la méthode d'élaboration n°I. La poudre de $TiSi_2$ est frittée dans un premier temps à $1200^{\circ}C$ (rampe de température $100^{\circ}C/min$) sous une pression de 50 MPa durant 12 min. Après relâchement de la pression, la température est descendue naturellement par convection. Comme dans le cas de l'assemblage avec $\beta-FeSi_2$, le mouillage entre les matériaux de l'assemblage I n'est pas bon et le MGS est poreux et fissuré (Figure V-13a). Dans l'assemblage II, les paramètres expérimentaux ont été modifiés dans le but d'éviter l'apparition de fissures et de favoriser l'interdiffusion à l'interface (Figure V-13b). La porosité du MGS a effectivement été diminuée, mais le mouillage semble encore moins bon et les fissures sont plus prononcées, apparaissant même dans $TiSi_2$. D'après les analyses EDS réalisées par MEB, la diffusion du magnésium au

travers de l'interface $TiSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ n'a pas été observée. De même, aucune phase ternaire n'est mise en évidence.

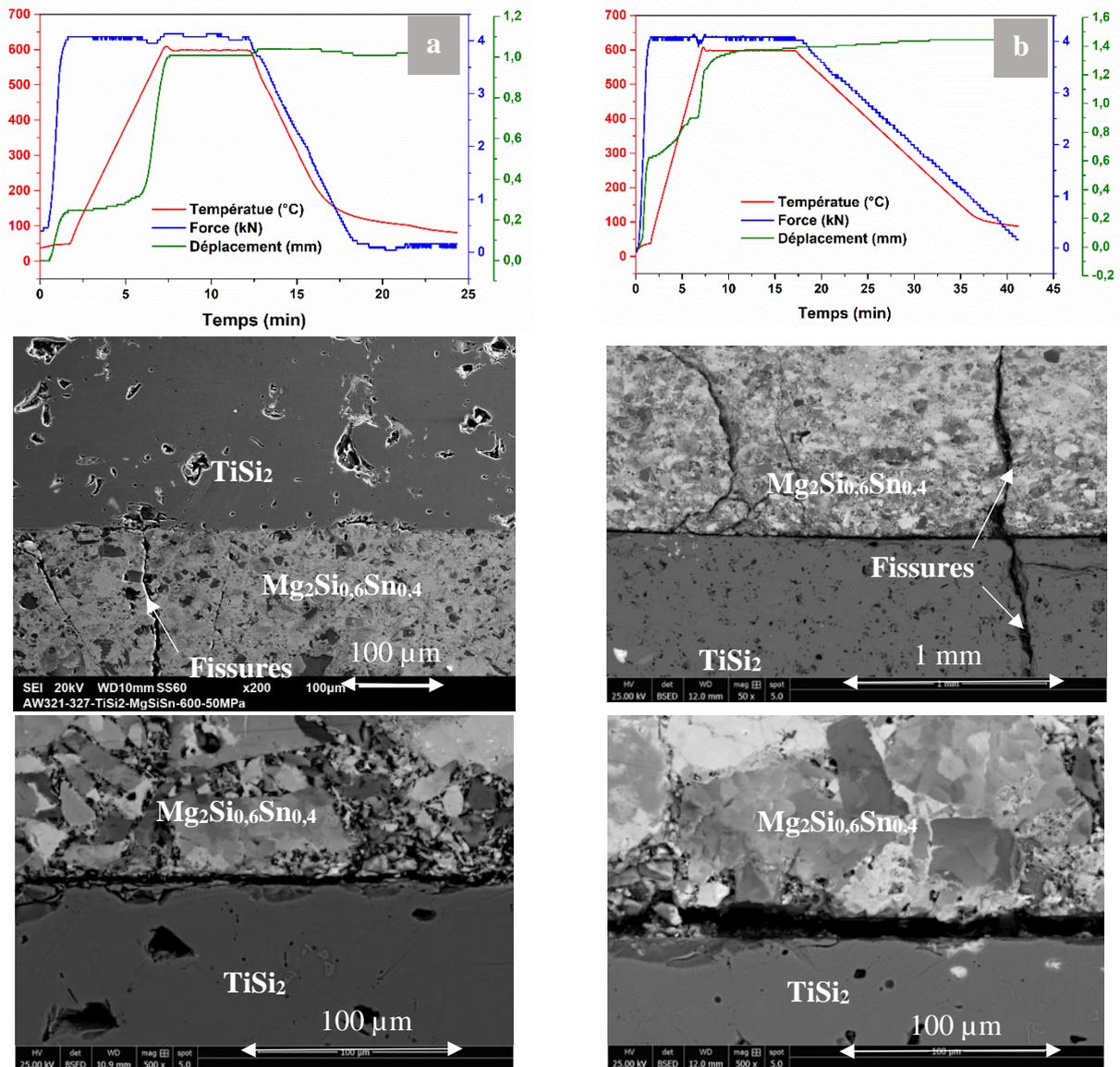


Figure V-13 : Cycles de frittage par SPS d'assemblages $TiSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ selon la méthode n°I et images MEB de l'interface des échantillons correspondants. (a) Assemblage I, (b) assemblage II (Tableau V- 3)

En se basant sur le résultat de l'assemblage I, la poursuite du développement d'un revêtement de $TiSi_2$ sur $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ consisterait à déposer du titane seul pour le faire réagir à température intermédiaire avec MGS. Dans le cadre de ce travail, la technique de dépôt retenue pour un dépôt de titane est la pulvérisation cathodique. Les résultats obtenus sont présentés paragraphe V.4.2.

V.2.3 Assemblage $CrSi_2/MGS$

Parallèlement à $TiSi_2$ ($e \sim 50\mu m$), Sakamoto *et al.* [3] ont également étudié l'interface entre $CrSi_2$ ($e \sim 50\mu m$) et le matériau thermoélectrique $MgSi_2$ avec les mêmes conditions de synthèse ($T = 840^\circ C$, $t = 11$ min, $P = 30$ MPa). Comme dans le cas de $TiSi_2$, la diffusion du magnésium

dans la couche de $CrSi_2$ n'est pas observée. Ce résultat permet d'envisager en cas d'oxydation de la jambe revêtue, la formation de Cr_2O_3 ou de SiO_2 en surface au lieu de MgO dans le cas de la jambe non revêtue. De plus, contrairement à $TiSi_2$, la couche de $CrSi_2$ ne conduit pas à la formation de fissures et l'adhésion de $CrSi_2$ est qualifiée de meilleure que celle de $TiSi_2$. Pourtant le coefficient de dilatation de $CrSi_2$ est inférieur à ceux de $TiSi_2$ et $FeSi_2$. Les conclusions de Sakamoto *et al.* étant prometteuses, des assemblages $CrSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ ont été réalisés.

Dans la version communément admise et publiée par Okamoto [26], la plupart des composés intermédiaires sont à fusion congruente. Seule la phase $CrSi$ dont la fusion est péritectique fait exception. Il est à noter que la phase Cr_5Si_3 présente une transformation polymorphique. Bien que hors de propos concernant ce travail, il convient de souligner qu'il subsiste des doutes quant à la nature de la fusion de la phase Cr_5Si_3 qui reste à ce jour sujet à controverses. De plus, l'existence de la transformation polymorphique $\alpha Cr_5Si_3 \leftrightarrow \beta Cr_5Si_3$ mise en évidence par Chang [27] à $1505^\circ C$ est remise en question. La contamination de l'échantillon de Chang est possible car il a été préparé dans un four à presse à matrice de graphite. Or, la structure $D8_8$ observée par Chang est bien connue pour être stabilisée par l'addition d'éléments interstitiels dans d'autres systèmes [28]–[30]. Cette forme de haute température n'a jamais été identifiée après refroidissement rapide. Au-delà d'une teneur supérieure à 50 % atomique en silicium, une seule phase est stable entre $CrSi$ et le silicium pur : $CrSi_2$. C'est une phase présentant un faible écart à la stoechiométrie, c'est-à-dire, avec un faible domaine d'homogénéité. Sa fusion est congruente à une température légèrement supérieure à la température de fusion du silicium ($T_{fus} = 1439^\circ C$). $CrSi_2$ est en équilibre eutectique avec $CrSi$ à $1408^\circ C$ et à $1328^\circ C$ avec le silicium. Le diagramme d'équilibres de phases compilé par Okamoto est illustré à la Figure V-14 [26].

Le diagramme d'équilibres de phases du système Cr-Si a été modélisé en 1994 selon la méthode *CALPHAD* [13] par Coughanowr *et al.* [31]. Du et Schuster [32] ont publié en 2000 une nouvelle modélisation du système basée sur de nouvelles données d'équilibres suite à des mesures des températures des invariants par analyse thermique différentielle dans la partie riche en silicium. Deux autres modélisations du système Cr-Si ont été effectuées par Chen en 2008 [33] et en 2011 par Villela [34]. Ce dernier a proposé une nouvelle description tenant compte des observations de Chad [35] et de Chen [33] relatives à la phase Cr_5Si_3 et basée sur les travaux antérieurs existants.

A notre connaissance, aucune étude relative aux équilibres entre phases du système ternaire Cr-Mg-Si n'a été publiée. D'après les travaux de Sakamoto *et al.*, les deux phases $CrSi_2$ et Mg_2Si sont en équilibre [3].

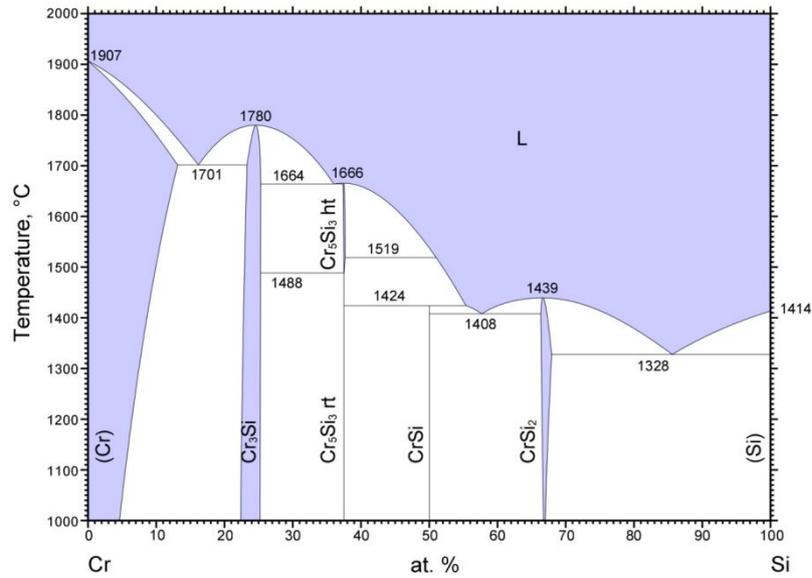


Figure V-14: Diagramme d'équilibres de phases Cr-Si d'après [26]

La poudre de $CrSi_2$ utilisée est d'origine commerciale (fournisseur Saxonburg). Sa pureté est d'environ 99 %. Sa caractérisation par diffraction des rayons X indique que $CrSi_2$ n'est pas monophasé mais en équilibre avec une faible quantité de silicium pur (Figure V-15).

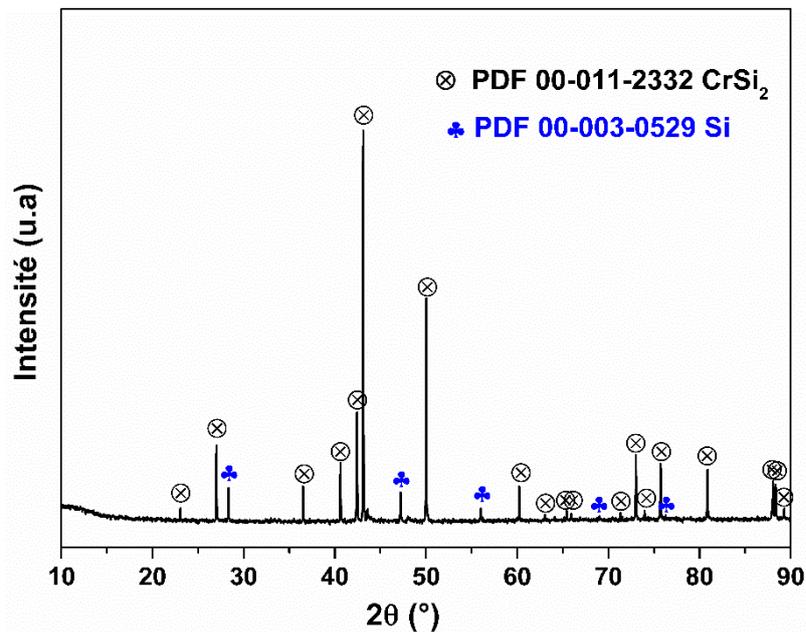


Figure V-15 : Analyse par DRX de la poudre $CrSi_2$ utilisée pour l'étude de la réactivité à l'interface $CrSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$

La présence de silicium n'a d'influence ni sur la température de frittage de la poudre $CrSi_2$ ni sur celle de l'assemblage. Un assemblage $CrSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ a été fritté par SPS selon la méthode n°I dont les conditions expérimentales sont précisées dans le *Tableau V- 4* et la Figure V-16.

Tableau V- 4 : Conditions expérimentales utilisées lors de l'élaboration de l'assemblage $CrSi_2$ /MGS par SPS selon la méthode n°I

	Frittage $CrSi_2$ /MGS
Vitesse de chauffe ($^{\circ}C/min$)	100
Température ($^{\circ}C$)	600
Durée (min)	10
Vitesse de refroidissement ($^{\circ}C/min$)	25
Pression (MPa)	50
Durée de pression (min)	16

Dans un premier temps, la poudre de $CrSi_2$ a été frittée à $1150^{\circ}C$ (rampe de montée en température de $100^{\circ}C/min$) durant 12 min sous une pression de 50 MPa. Au bout des 12 min, la pression est relâchée et l'échantillon est refroidi par convection. L'interface de l'assemblage $CrSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ ensuite réalisé est présentée à la Figure V-16. Le cycle de frittage associé est également fourni.

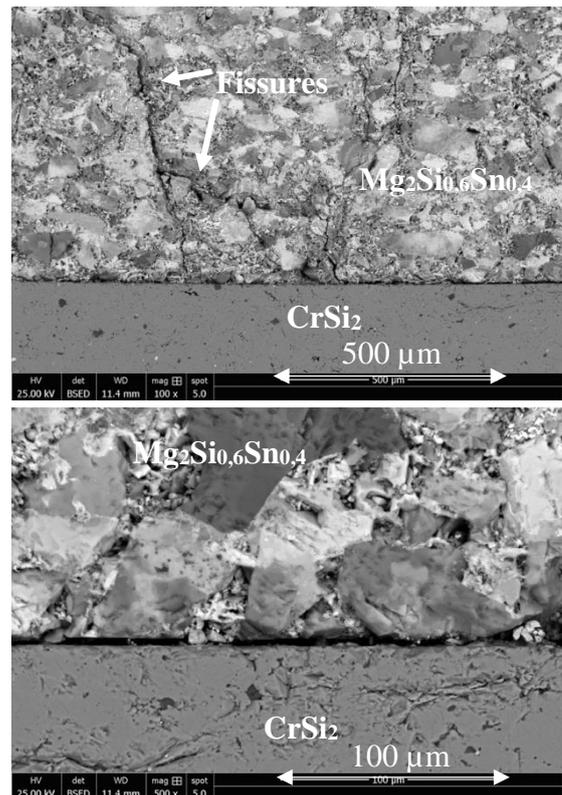
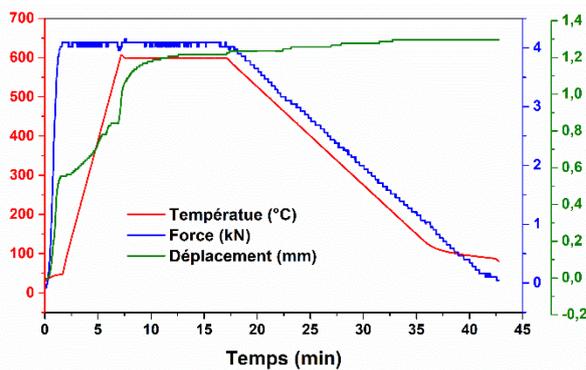


Figure V-16 : Cycle de frittage par SPS d'assemblages $CrSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ selon la méthode n°I et images MEB de l'interface des échantillons correspondants

Bien que l'assemblage ne soit pas désolidarisé, un examen de l'interface par microscopie électronique à balayage a mis en évidence que l'interface $CrSi_2/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ n'est pas adhérente, avec en plus la présence de fissures dans le matériau thermoélectrique. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de Sakamoto *et al.*[3]. Les épaisseurs ne sont toutefois pas comparables. La

non-adhérence à l'interface est liée à la différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux, plus importante que dans les cas de $FeSi_2$ et $TiSi_2$.

En nous basant sur ces résultats, nous n'avons pas poursuivi l'étude avec $CrSi_2$.

V.2.4 Assemblage Ni_2Si /MGS

L'interface entre une électrode en nickel et le matériau thermoélectrique Mg_2Si a fait l'objet d'une étude récente due à de Boor *et al.* [4]. La co-synthèse par frittage a conduit à la formation d'une couche intermédiaire stable biphasée après un recuit de 168 h (soit 7 jours) à $550^\circ C$. La couche intermédiaire biphasée est constituée de la phase binaire $Ni_{31}Si_{12}$ et d'une phase ternaire de type $Mg_xNi_ySi_z$. L'épaisseur de la couche varie entre $10\ \mu m$ et $30\ \mu m$. Le magnésium est l'élément qui diffuse le plus rapidement, avec un coefficient de diffusion dans le nickel 10 fois supérieur à celui du silicium [36]. En première approximation, de Boor *et al.* [4] ont calculé qu'après 1 an à $550^\circ C$ le magnésium aura diffusé sur une profondeur de $27\ \mu m$. Par conséquent, le nickel est une barrière de diffusion du magnésium si l'épaisseur de la couche initiale de nickel est suffisamment importante. Cependant, l'épaisseur peut être réduite car la formation de la couche intermédiaire par réaction de Mg_2Si avec Ni conduit à la diminution significative de la diffusion du magnésium. N'étant pas l'objet de leur article, de Boor *et al.* [4] n'ont pas testé la résistance à l'oxydation de l'alliage revêtu par ATG ou par oxydation cyclique.

Le diagramme d'équilibres de phases Ni-Si présente plusieurs phases intermédiaires. Elles sont considérées stoechiométriques lors des modélisations thermodynamiques du système [37], [38] selon la méthode *CALPHAD* [13], sauf dans le cas de la phase Ni_3Si_2 dans la version la plus récente. Tous les composés stœchiométriques ainsi que Ni_3Si_2 sont situés dans le côté riche en Ni. Seul le composé $NiSi_2$ est stable pour des teneurs supérieures à 50 % at. de silicium, comme l'indique le diagramme Ni-Si calculé par Miettinen à la Figure V- 17 [38].

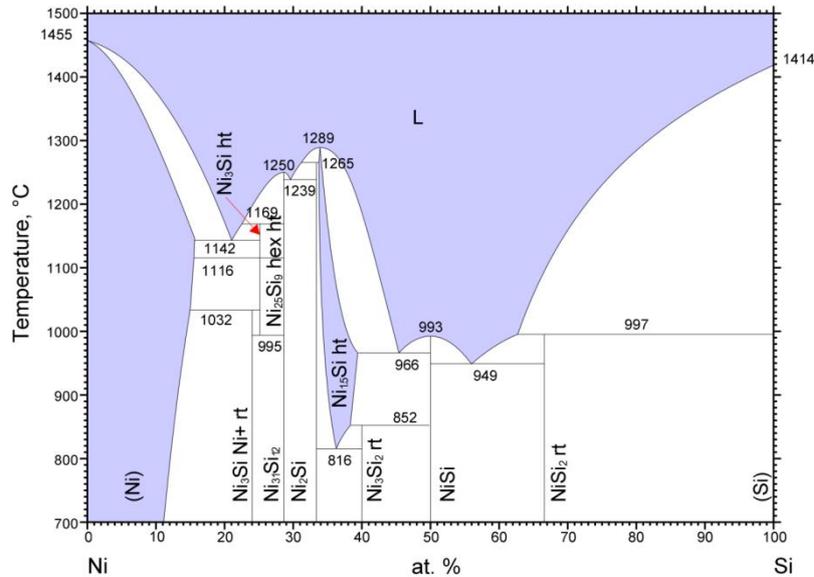


Figure V- 17: Diagramme d'équilibres de phases Ni-Si d'après [38]

Mis à part la caractérisation de la structure cristallographique des phases $MgNi_6Si_6$ [39], [40] et Mg_2SiNi_3 [41], le système ternaire Mg-Ni-Si a été peu étudié. La plupart des travaux disponibles dans la littérature sont dus à Varin et ses collaborateurs qui ont étudié les propriétés mécaniques des alliages formés [42]–[44]. Ainsi, la section isoplète Ni_2Mg-Ni_2Si a été précisée à partir d'alliages homogénéisés à 1000°C pendant 100 heures [43]. La solubilité en Si dans Ni_2Mg est de l'ordre de 5 % at. Si, alors que la solubilité en Mg dans Ni_2Si est de l'ordre de 20 % at. Mg.

Le coin riche en Ni (> 50 % at.) du diagramme ternaire a été exploré par Song et Varin à partir d'alliages homogénéisés à 900°C et 1000°C puis refroidis lentement à l'air et aussi à partir d'alliages recuits à 500°C et à 900°C suivis d'une trempe à l'eau [44]. Leur travail a mis en évidence la présence de trois phases ternaires, comme le montrent les deux sections isothermes à 25°C et 900°C de la Figure V- 18. Les trois phases ternaires $Mg_{5,2}Ni_{16,9}Si_{6,9}$, $MgNi_8Si_{5,5}$ et $Mg_3Ni_{11}Si_6$, $Mg_{5,2}Ni_{16,9}Si_{6,9}$ sont probablement en équilibre avec Mg_2Si .

Une modélisation thermodynamique du système par la méthode *Calphad* a été très récemment publiée en septembre 2020 [45]. Basée sur les quelques données diagrammatiques présentées ci-dessus, la description obtenue du système est à considérer avec circonspection selon les auteurs eux-mêmes.

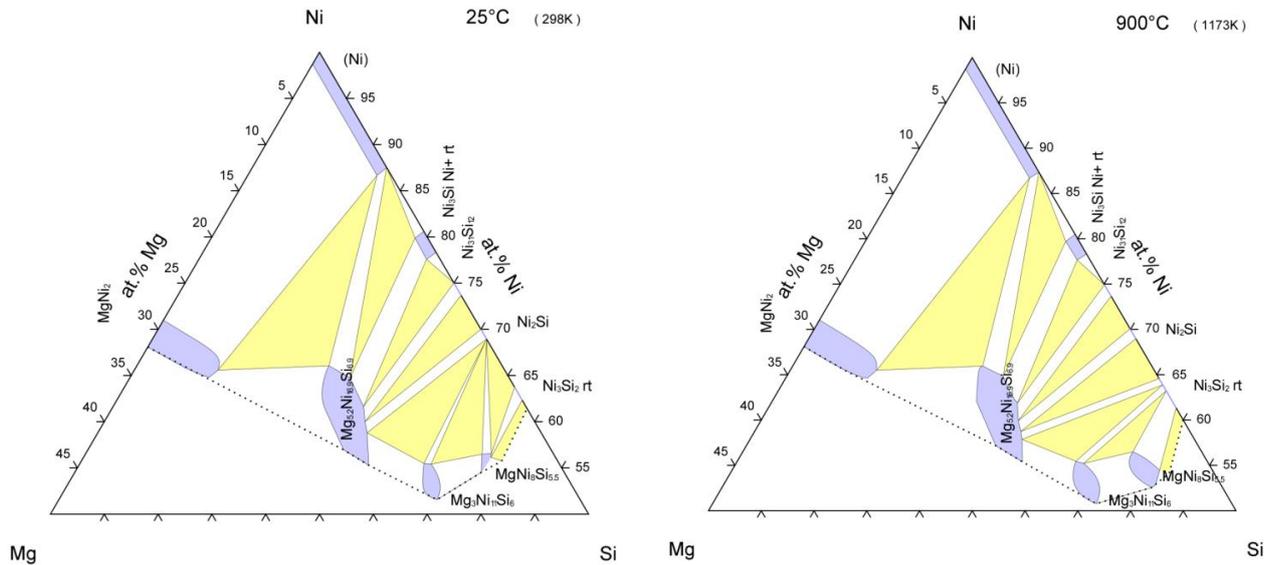


Figure V- 18: Sections isothermes du système ternaire Mg-Ni-Si expérimentales à 25°C et 900°C d'après [44]

Les assemblages $Ni_2Si/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ ont nécessité l'emploi d'une poudre de Ni_2Si commerciale de 20 mesh que nous avons broyé mécaniquement. Le diffractogramme X de la poudre Ni_2Si montre qu'elle est monophasée (Figure V-19).

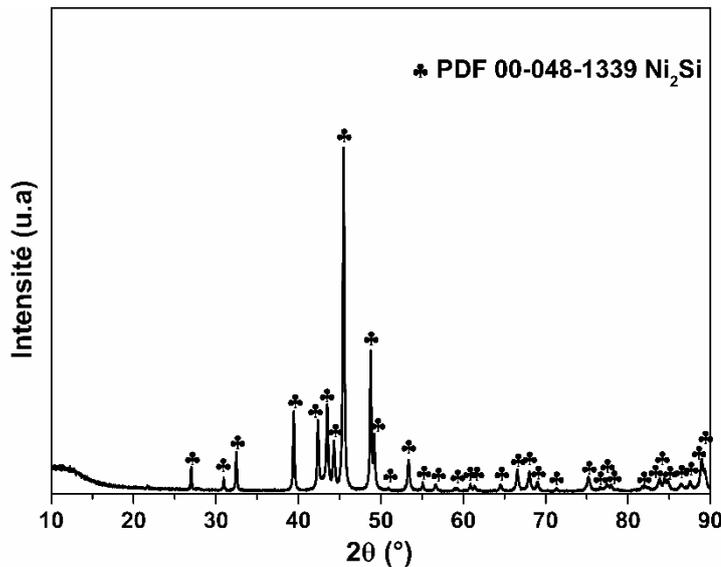


Figure V-19 : Analyse par DRX de la poudre Ni_2Si utilisée pour l'étude de la réactivité à l'interface $Ni_2Si/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$

Deux assemblages $Ni_2Si/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ ont été réalisés à 600°C par SPS, l'un réalisé par la méthode n°I et l'autre par la méthode n°II. Le *Tableau V- 5* présente les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des assemblages au cours de ce travail.

Pour l'assemblage I, avec la méthode I, le Ni_2Si a été fritté à 600°C (vitesse de chauffe 100°C/min) pour une durée de 5 min sous une pression de 4 kN.

Tableau V- 5: Conditions expérimentales utilisées lors de l'élaboration des assemblages Ni_2Si /MGS par SPS selon les méthodes n°I et n°II

	Frittage Ni_2Si /MGS	
	Assemblage I	Assemblage II
Méthodes	n° I	n° II
Vitesse de chauffe ($^{\circ}C/min$)	100	100
Température ($^{\circ}C$)	600	600
Durée (min)	5	30
Vitesse de refroidissement ($^{\circ}C/min$)	50	25
Pression (MPa)	50	50
Durée de pression (min)	11	36

L'observation de l'assemblage I par MEB confirme la bonne adhérence entre Ni_2Si et le matériau thermoélectrique (Figure V-20). Les joints de grains de Ni_2Si sont nettement marqués. Aucune fissure n'est observée que ce soit dans Ni_2Si ou dans MGS ou à l'interface entre les deux matériaux. A l'interface, un liseré gris foncé est présent ce qui pourrait correspondre à une phase quaternaire qui est difficilement identifiable au MEB. La cartographie X des éléments ne montre pas de diffusion des espèces à l'interface.

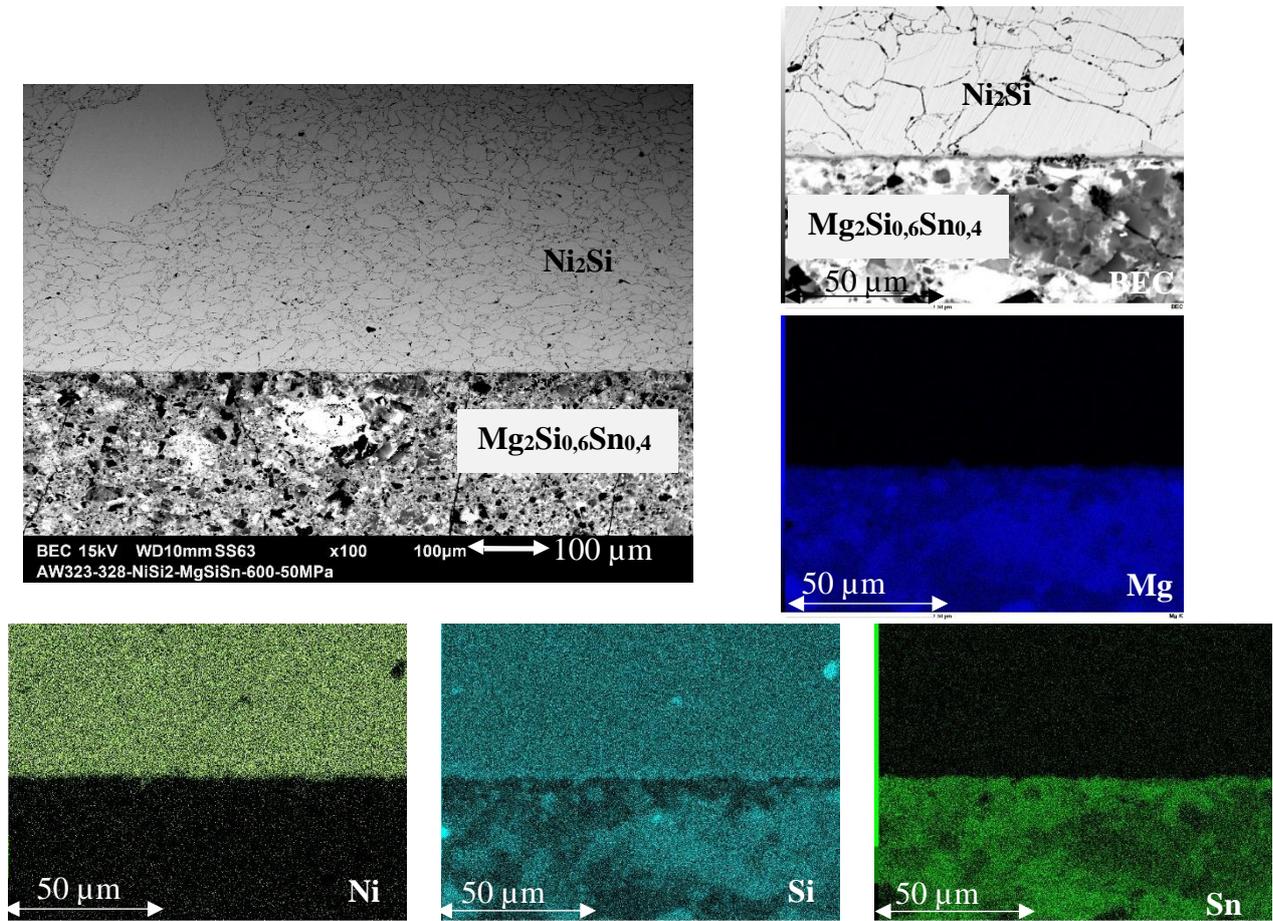


Figure V-20 : Cartographie X de l'interface Ni_2Si /MGS fabriquée selon la méthode n°I et images MEB correspondantes

Nous avons choisi de fritter les deux matériaux en une seule étape selon la méthode n°II à 600°C . En espérant un bon mouillage, nous avons augmenté la durée de maintien à haute température de 5 à 30 minutes en gardant la pression exercée durant tout le maintien (Figure V-21). La caractérisation MEB de l'interface montre toujours la présence d'une interface de diffusion. La cartographie X des éléments révèle aussi la diffusion d'étain et de magnésium aux joints de grains de Ni_2Si (Figure V-21) sur une distance de plus de $300\ \mu\text{m}$, dans la zone où le Ni_2Si est plus dense.

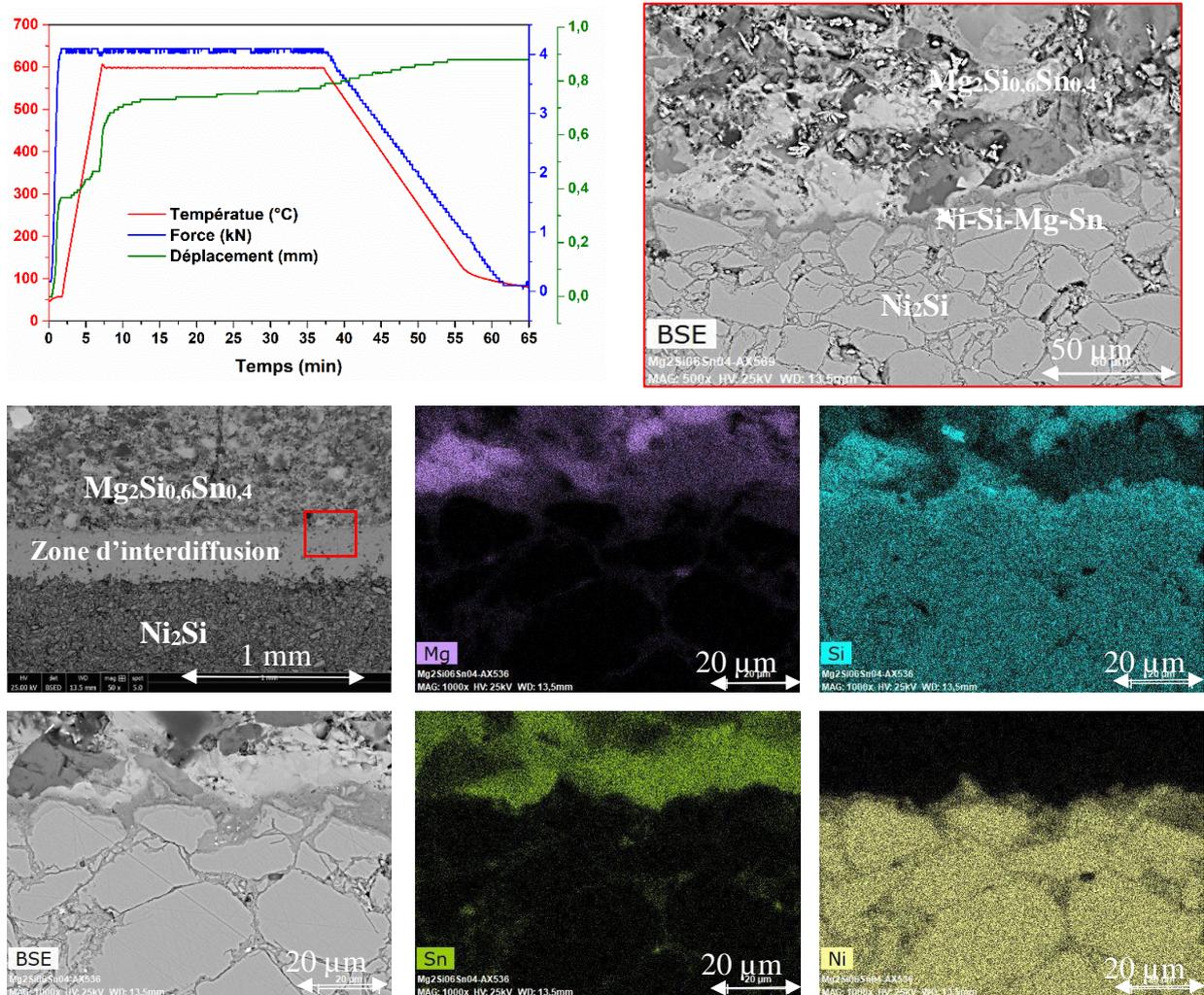


Figure V-21 : Cycle de frittage par SPS d'assemblage $Ni_2Si/Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ selon la méthode n°II et images MEB/cartographies X de l'interface de l'échantillon correspondant

En se basant sur ces résultats, la poursuite du développement d'un revêtement à base de nickel sur $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ consiste à le déposer dans un premier temps à température ambiante, puis à effectuer un traitement thermique à température intermédiaire pour favoriser la croissance de grains et limiter la diffusion d'étain. Dans le cadre de ce travail, la technique de dépôt retenue est le nickelage électrochimique (& V.3).

V.2.5 Assemblage Al/MGS

L'objectif est de former soit un mélange $Al_2O_3 + MgO$ qui empêcherait la diffusion de l'oxygène vers le substrat, soit la spinelle $MgAl_2O_4$ moins protectrice qu' Al_2O_3 mais qui résiste bien à l'oxydation dans l'intervalle de température correspondant au projet *RELIALEG*.

Les oxydes formés en surface d'alliages à base d'aluminium pour l'automobile ont été étudiés par Mizuno *et al.* [46] en utilisant diverses techniques d'analyses (spectroscopie d'électrons Auger, EDS, etc.). Outre l'aluminium, les alliages contiennent Si, Mg_2Si et des précipités Al-Fe-Si. L'étude des oxydes de surface sous air à différentes températures (température ambiante, $300^\circ C$ et $520^\circ C$) a montré qu'ils étaient principalement constitués d' Al_2O_3 et de MgO et que la quantité de MgO augmente avec la température. D'après ces auteurs, Al_2O_3 se forme pendant les premiers stades de l'oxydation puis, après une exposition prolongée, l'oxyde présente des fissures laissant Mg s'évaporer. L'oxyde de magnésium se forme ensuite à la surface par condensation et oxydation.

Dans un article récent publié en 2016, Guo *et al.*[47] ont observé que le magnésium peut réagir avec la phase Al_2O_3 et Si, formant les phases Mg_2Si et $MgAl_2O_4$. Cette dernière a une bonne mouillabilité avec l'aluminium fondu.

A la lecture des diagrammes de phase Al-Mg-Si (Figure V- 22) et de la section Mg_2Si -Al (Figure V- 23), la consigne en température de frittage de l'assemblage Al/ $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ a été fixée au maximum à $550^\circ C$.

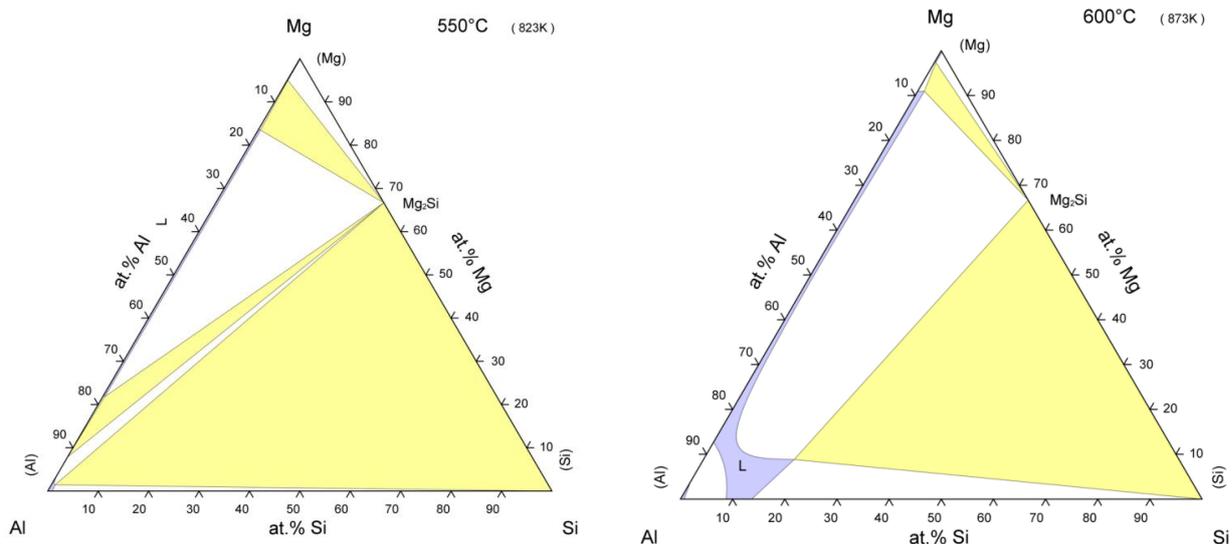


Figure V- 22: Diagrammes d'équilibres de phases ternaires Al-Mg-Si [48]

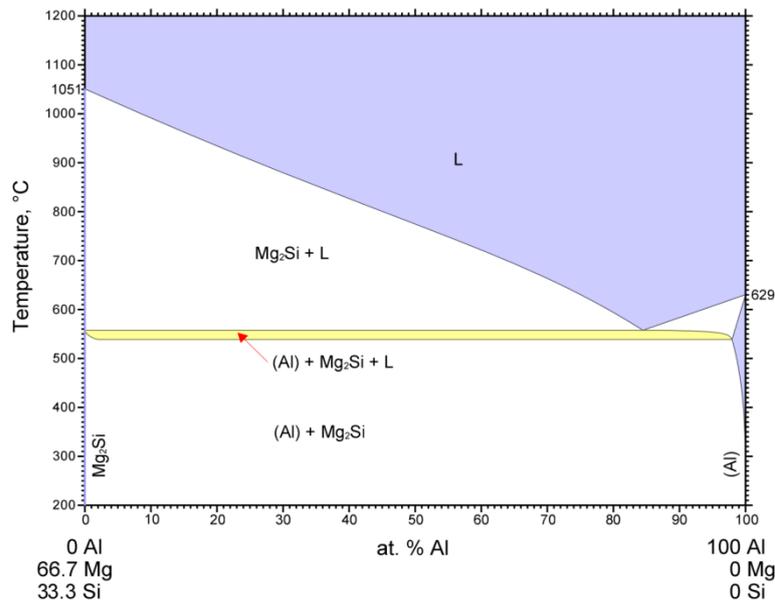


Figure V- 23: Section Mg_2Si -Al du diagramme d'équilibres de phases ternaires Al-Mg-Si [48]

Nous avons réalisé deux assemblages Al/ $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Le premier a été obtenu selon la méthode n°I mais contrairement aux assemblages avec les siliciures, c'est le matériau $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ qui a été préalablement fritté à 600°C pendant 10 min sous 25 MPa. L'autre assemblage a été réalisé selon la méthode n°II. Les conditions pour réaliser les deux assemblages sont indiquées dans le *Tableau V- 6*.

Tableau V- 6: Conditions expérimentales utilisées lors de l'élaboration des assemblages Al/MGS par SPS selon les méthodes n°I et n°II

	Frittage Al/MGS	
	Assemblage I	Assemblage II
Méthodes	n °I	n °II
Vitesse de chauffe (°C/min)	100	100
Température (°C)	500	500
Durée (min)	10	10
Vitesse de refroidissement (°C/min)	25	25
Pression (MPa)	25	50
Durée de pression (min)	15	15

La Figure V-24 décrit le cycle de frittage utilisé pour l'assemblage I. Aucune diffusion significative des éléments n'a été observée dans les deux matériaux. L'interface entre les deux matériaux est régulière avec une bonne adhérence. Cependant, même pour la faible pression utilisée (25 MPa), des fissures sont observées dans $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, ce qui confirme la fragilité mécanique de ce matériau.

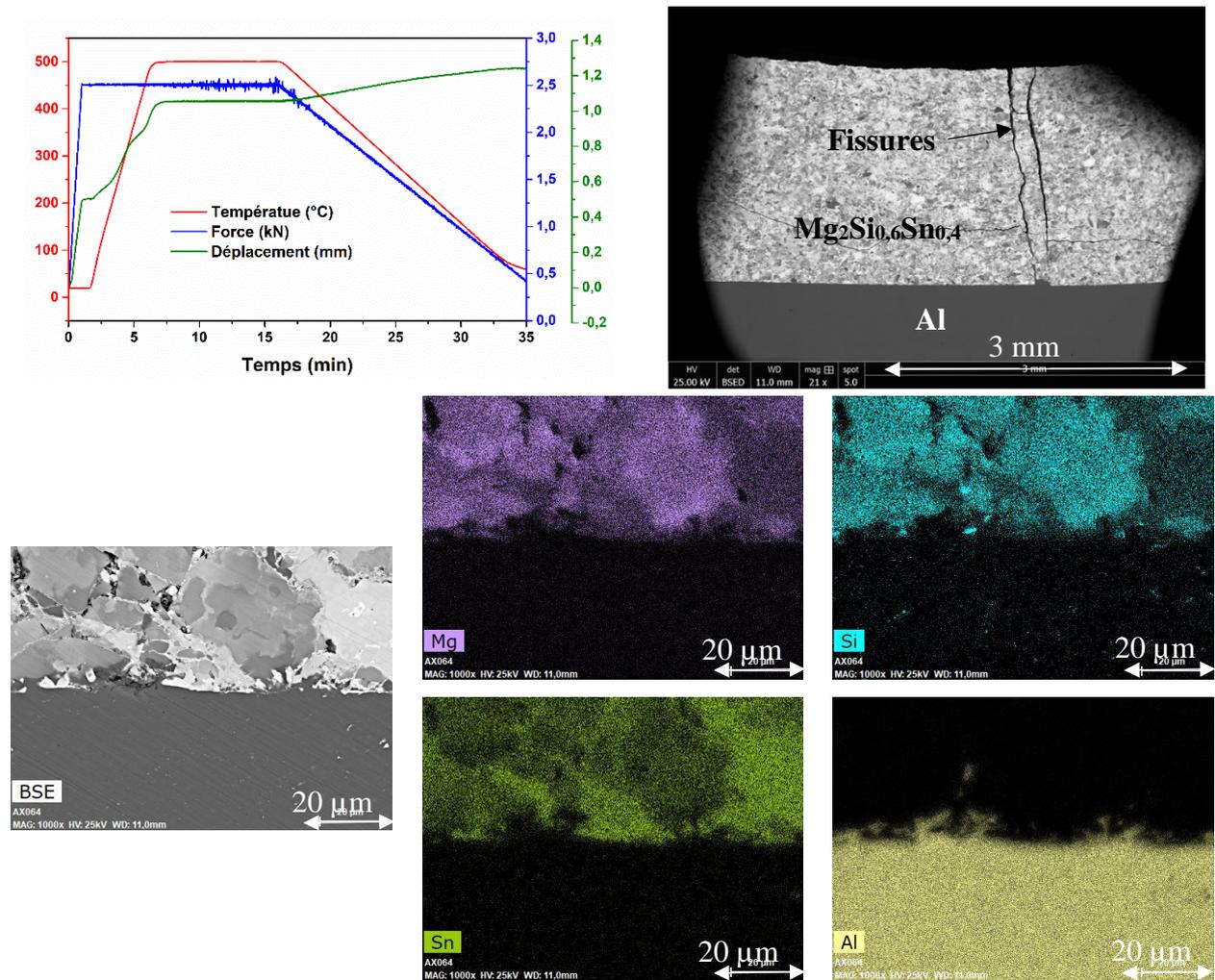


Figure V-24 : Cycle de frittage par SPS de l'assemblage Al/ $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ selon la méthode n°I et images BSE et cartographies X de l'interface

La Figure V- 25 présente une image MEB de l'interface de l'assemblage n°II qui montre une très bonne adhérence entre l'aluminium et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ mais cette fois ci avec l'apparition d'une fissure latérale dans le MGS, qui reste limitée au voisinage de l'interface (Figure V- 25). Bien qu'aucune réaction d'interface ne se soit produite, la cartographie élémentaire de l'aluminium révèle une migration de celui-ci dans MGS. Sa diffusion s'arrête à la fissure.

Parmi les différents assemblages étudiés, c'est celui avec l'aluminium qui semble le plus prometteur. Le développement d'un revêtement à base d'aluminium sur le matériau MGS a donc été envisagé en employant comme techniques la pack cémentation (& V.4) et le dépôt avec une *slurry* (& V.5.1).

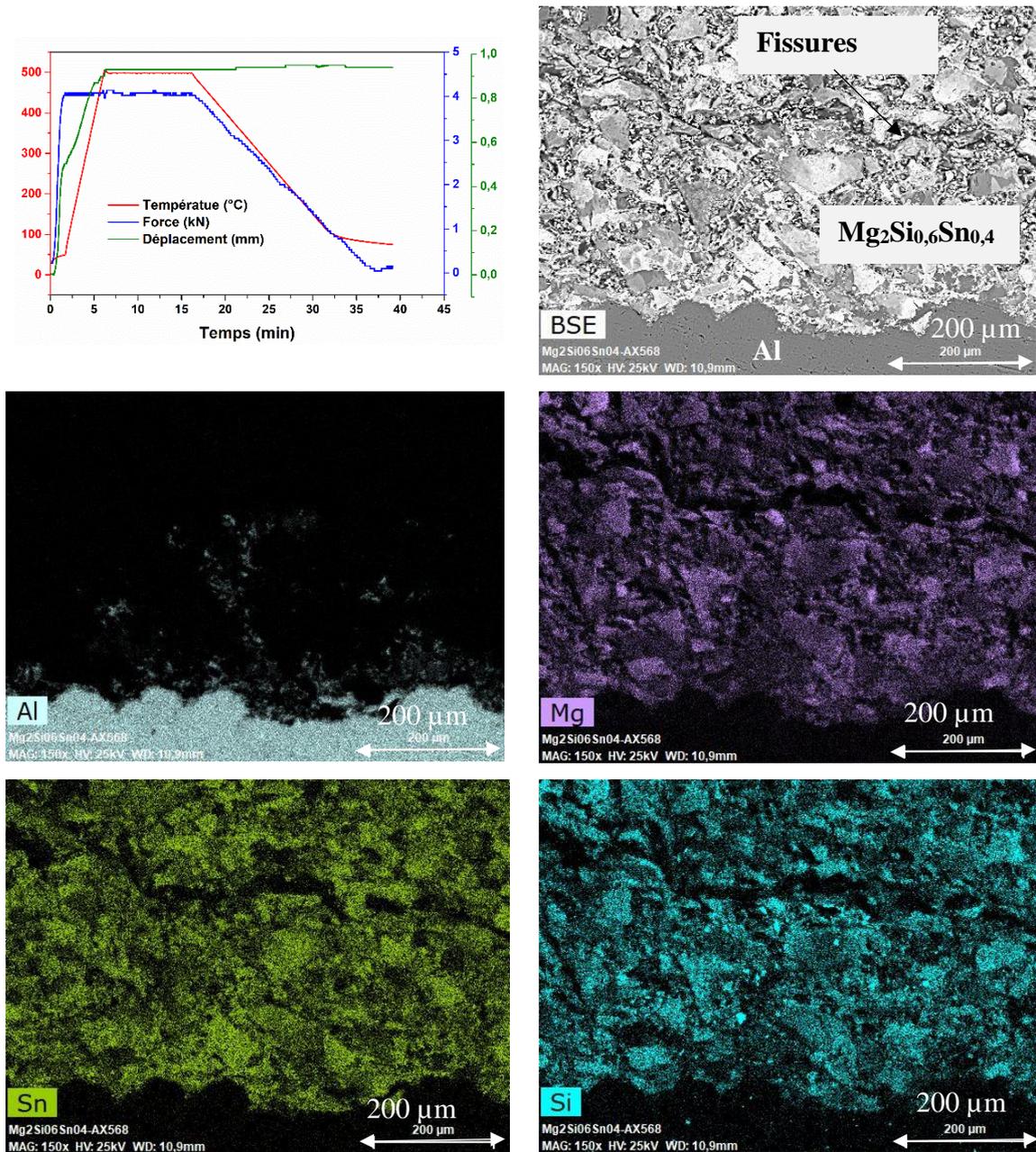


Figure V- 25: Image MEB de l'assemblage Al/ $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ n°II et cartographies X élémentaires

V.3 Revêtement de Ni par voie électrolytique

De Boor *et al.* [4] ont suggéré qu'une la couche de nickel d'une épaisseur de 50 μm constituait une barrière de diffusion du magnésium suffisante, parce qu'ils réagissent ensemble et forment une phase ternaire en présence de silicium, ce qui réduit la diffusion du magnésium au travers de la couche de nickel.

Nous avons réalisé un dépôt de nickel par voie électrolytique à température ambiante afin de limiter les problèmes d'évaporation et d'oxydation du magnésium.

La technique de dépôt par voie électrolytique est basée sur la réduction des espèces présentes en solution afin de réaliser leur dépôt sur un substrat. Elle permet d'obtenir un

revêtement d'épaisseur régulière quelle que soit la forme de l'échantillon. La vitesse de dépôt est contrôlée par la densité du courant cathodique. La Figure V-26 présente les différents éléments du montage utilisé lors du dépôt de nickel sur l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$.

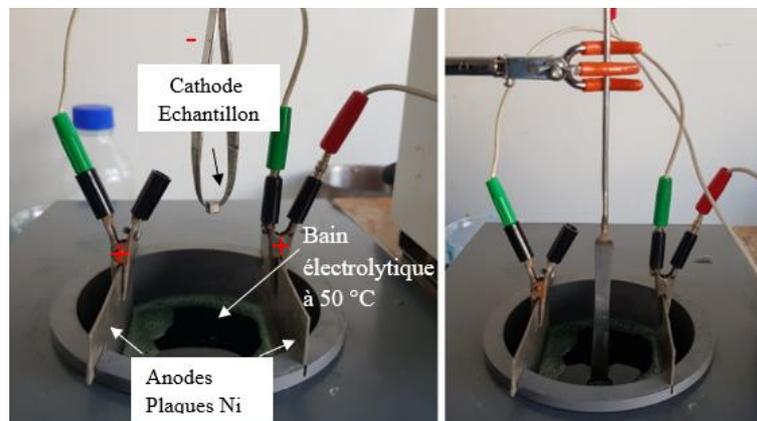
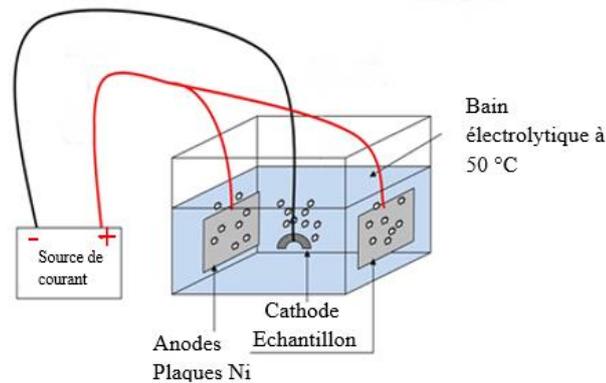


Figure V-26 : Montage du dépôt électrochimique de nickel

La cellule d'électrolyse contient un électrolyte appelé « bain de WATTS » mélangeant 300 g/l de sulfate de nickel ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$), 60 g/l de chlorure de nickel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) et 50 g/l d'acide borique (H_3BO_3). L'électrolyte est caractérisé par un pH de 4 et il est chauffé à 50°C. Un courant circule grâce à un générateur entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre. L'alliage thermoélectrique constitue la cathode, et l'anode est en nickel. Les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode, formant ainsi le dépôt métallique. L'anode en nickel est le siège d'une réaction d'oxydation ce qui libère des ions métalliques en solution permettant d'éviter son appauvrissement au cours du temps. La réaction d'oxydation est la suivante :



A la cathode se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction :



A partir de la loi de Faraday, reliant la charge électrique (Q), l'intensité (I) et le temps (t), la masse de nickel (m_{Ni}) déposée (et donc la quantité de matière n_{Ni}) est calculée selon :

$$Q = n_{e^-} \cdot F = I \cdot t \quad (\text{V-4})$$

et

$$n(Ni) = \frac{m(Ni)}{M(Ni)} = \frac{e \cdot S \cdot \rho}{M(Ni)} = \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad (\text{V-5})$$

L'épaisseur théorique du dépôt est calculée suivant :

$$e = \frac{M(Ni) \cdot I \cdot t}{z \cdot F \cdot S \cdot \rho} \quad (\text{V-6})$$

où F = constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), z = nombre d'électrons échangés, S = la surface de l'échantillon, $M(Ni)$ = masse molaire du nickel ($58,7 \text{ g/mol}$) et ρ = la masse volumique ($8,9 \text{ g/cm}^3$).

En pratique, les dépôts ont été réalisés en imposant une faible densité de courant de l'ordre de 10 mA/cm^2 pour améliorer l'adhérence du dépôt et limiter l'influence du dégagement de dihydrogène à l'interface. Le dépôt de nickel présenté à la Figure V-27 a été obtenu après 20 min dans ces conditions. Il se présente sous la forme d'une couche fine, homogène. L'épaisseur de dépôt moyenne est de l'ordre de $7,4 \mu\text{m}$. L'adhérence du dépôt n'est pas optimale sur toute la surface de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ comme nous pouvons le voir sur la Figure V-27.

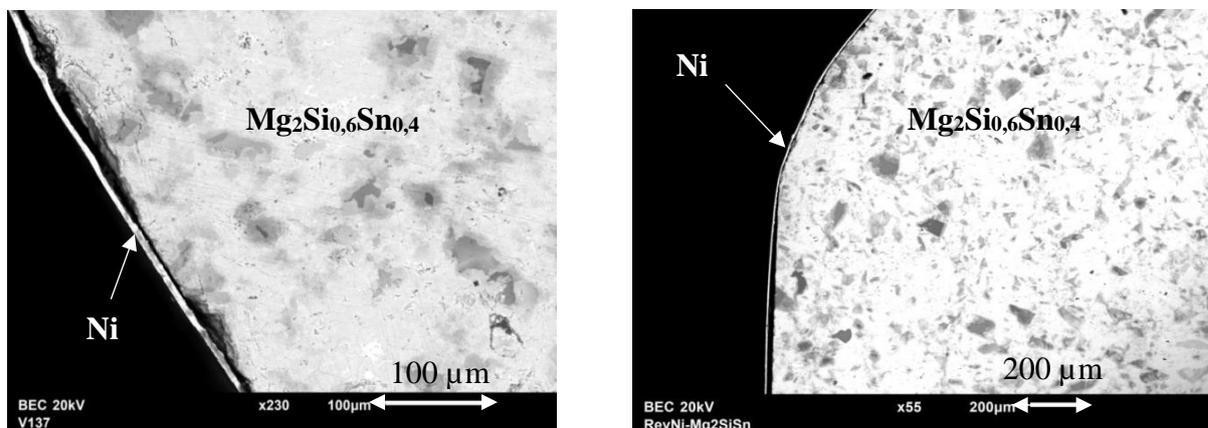


Figure V-27 : Images MEB d'une couche de nickel déposée par voie électrolytique sur $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ pendant 20 min ; l'épaisseur moyenne du dépôt est de $7,4 \mu\text{m}$

A l'issue du dépôt, la couche de nickel est couvrante mais non adhérente. Des essais complémentaires ont été effectués pour tenter de pallier à ce défaut (recuits sous vide à différentes températures, différentes durées du dépôt, modification de la composition du bain de WATTS). Malheureusement, ces tentatives n'ont pas abouti aux résultats escomptés.

V.4 Revêtements réalisés par pack cémentation

V.4.1 Technique et méthode

La technique de cémentation en caisse, appelée couramment par l'anglicisme déformé *pack cémentation*, est le procédé le plus largement utilisé pour appliquer des revêtements résistants à l'oxydation et à la corrosion à haute température sur des substrats, y compris les alliages de magnésium. La pack cémentation est un processus de dépôt qui consiste à réunir dans le même réacteur (la caisse ou le *pack*) la pièce à traiter (le substrat) et un ciment, et à porter l'ensemble à une température T choisie pendant une durée déterminée. Le ciment du *pack* est composé de trois constituants :

- i) un alliage donneur appelé *masteralloy* (une poudre métallique de l'élément à déposer en surface de la pièce à traiter) ;
- ii) un agent activant (un composé halogéné : fluorure, chlorure, iodure...) qui, par réaction chimique, assure le transport du donneur en phase vapeur à la température de traitement. Le gradient de pression partielle pour chaque espèce gazeuse qui assure le transport du pack vers la surface du substrat résulte d'une différence d'activité de l'élément qui est plus élevée dans le mélange de poudres et qui est plus faible à la surface du substrat [49];
- iii) un diluant inerte (généralement Al_2O_3 ou SiO_2) qui a pour rôle d'éviter le frittage du ciment à la surface de la pièce).

C'est donc une technique appartenant à la famille des techniques CVD (*Chemical Vapor Deposition* = dépôt chimique en phase vapeur). Deux configurations sont possibles pour réaliser une cémentation en caisse :

- dans le *pack* (*in pack*) : la pièce à revêtir est ensevelie dans un mélange de poudres et donc en contact direct avec ce dernier ;
- hors *pack* (*out of pack*) : la pièce à revêtir est séparée physiquement du ciment et est généralement suspendue au-dessus dans la même enceinte réactionnelle.

Dans ce travail, le choix s'est porté sur la première configuration pour l'élaboration des revêtements en utilisant un réacteur en silice scellé sous vide secondaire ou sous argon. Dans cette configuration, la cinétique de croissance des revêtements est rarement limitée par le transport des espèces dans la phase gazeuse, puisque le substrat à revêtir est enseveli dans un mélange de poudres. De plus, la répartition du ciment autour du substrat confère au revêtement une épaisseur et une composition homogènes. Cependant, le contact direct du substrat avec le ciment peut conduire à l'incorporation de particules du ciment dans le revêtement. Le dispositif expérimental utilisé est illustré à la Figure V-28.

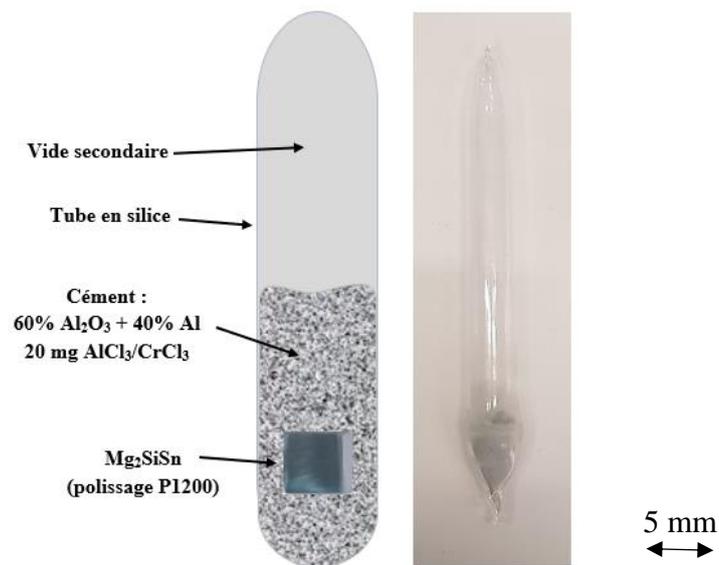


Figure V-28 : Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par *pack cémentation*

La formation du revêtement sur le substrat par *pack cémentation* s'effectue par des réactions de type solide/gaz. A la température choisie, le procédé se déroule en cinq étapes réactionnelles :

- 1) l'agent activant se décompose totalement ou partiellement, formant des halogénures métalliques volatiles par réaction avec l'alliage donneur ;
- 2) les halogénures volatiles du métal à déposer, dont les pressions partielles sont élevées diffusent à travers le gradient d'activité existant entre le substrat et la phase gazeuse et s'adsorbent à la surface du substrat ;
- 3) les espèces métalliques adsorbées se décomposent et libèrent l'élément à déposer ;
- 4) les atomes libérés diffusent en phase solide et réagissent avec le substrat selon les diagrammes de phases ;
- 5) dans le même temps, l'halogène se désorbe à l'interface gaz/revêtement et diffuse vers le ciment pour générer à nouveau les espèces volatiles.

Les facteurs suivants doivent être pris en considération lors du choix des composants et de la mise en place du protocole [50] :

- l'équilibre thermodynamique à la surface du substrat et dans le *pack* ;
- la cinétique de la diffusion gazeuse dans le *pack* ;
- la cinétique des réactions à la surface du substrat et dans le *pack* entre le solide et le gaz ;
- la diffusion à l'état solide dans le substrat.

Selon Pierson, l'étape limitante du procédé à basse température est la cinétique de réaction à la surface du substrat [51].

V.4.2 Dépôt d'aluminium

Comme cela est rapporté dans la littérature [52], l'aluminium est l'un des éléments les plus couramment utilisés pour former un revêtement sur Mg et ses alliages. En effet, l'aluminium et les composés intermétalliques Mg-Al ont une dureté et une résistance à l'oxydation supérieures au Mg pur [52]. Un revêtement enrichi en Al n'augmente pas de manière significative la densité globale des alliages de Mg.

Les revêtements d'Al par pack cémentation ont été développés par Van Aller en 1911 [53]. Après avoir chauffé les métaux Fe et Cu dans un mélange de poudres contenant Al, NH_4Cl et graphite, un alliage protecteur d'Al a été formé sur la surface. Mais ce n'est que depuis 2000 qu'un procédé de pack cémentation similaire a été développé pour les alliages de Mg [54].

❖ Calculs prévisionnels

Afin de prévoir la composition de la phase gazeuse et les éléments susceptibles d'être transportés jusqu'à la surface du substrat, des calculs d'équilibres thermodynamiques par minimisation de l'enthalpie libre totale du système ont été réalisés à l'aide du logiciel HSC Chemistry [55]. Si on considère les équilibres entre des phases condensées et des phases gazeuses dans un système multi-constitué, l'enthalpie libre totale (G_{totale}) du système s'écrit de la manière suivante:

$$G_{totale} = \sum_{\text{Gaz idéaux}} n_i (G_i^0 + RT \ln P_i) + \sum_{\text{Phases pures condensées}} n'_i G_i'^0 + \sum_{\text{Solutions solides}} n''_i (G_i''^0 + RT \ln a_i) \quad (\text{V-7})$$

Où n_i est la quantité de matières, G_i^0 enthalpie libre des éléments et a_i est l'activité des éléments.

Le calcul des équilibres thermodynamiques permet de déterminer la combinaison optimale des compositions, pressions partielles et activités des différentes espèces afin d'obtenir l'enthalpie libre minimale du système. Ce type de calcul nécessite une base de données thermodynamiques fiables et complète sur le système considéré. Les résultats du calcul de la composition de la phase gazeuse ainsi que ceux des espèces solides de dépôt d'aluminium par $CrCl_3$ ou NH_4Cl_3 sont présentés respectivement à la Figure V-29 et à la Figure V-30. Cependant, il convient de souligner qu'il manque la description du matériau $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ dans les bases de données de HSC. Par conséquent, le substrat considéré a une composition $Mg_2Si + Mg_2Sn$.

Les évolutions de l'activité en fonction de la température des différents halogénures, calculées par le logiciel HSC sont comparées à la Figure V-29. $AlCl_3$ est le principal halogénure formé pour les températures comprises entre $400^\circ C$ et $800^\circ C$. A l'inverse, les chlorures de chrome sont les espèces minoritaires dans tout le domaine de température (ils n'apparaissent pas sur la Figure V-29), ce qui indique la quasi-certitude de ne pas déposer du chrome sur le substrat à la place de l'aluminium ou de co-déposer les deux éléments. De plus, les résultats de la Figure V-30 indiquent la formation de $AlCl_3$ majoritairement quel que soit le type de l'agent activant ($CrCl_3$ ou NH_4Cl). Cependant, dans cet intervalle de température, la pression partielle de l'espèce gazeuse $SnCl_2$ est aussi très élevée tandis que celle de $MgCl_2$ est croissante jusqu'à devenir plus élevée que celle de $AlCl_3$ au-delà de $750^\circ C$. En conséquence, l'utilisation de NH_4Cl comme agent activant n'est pas recommandée.

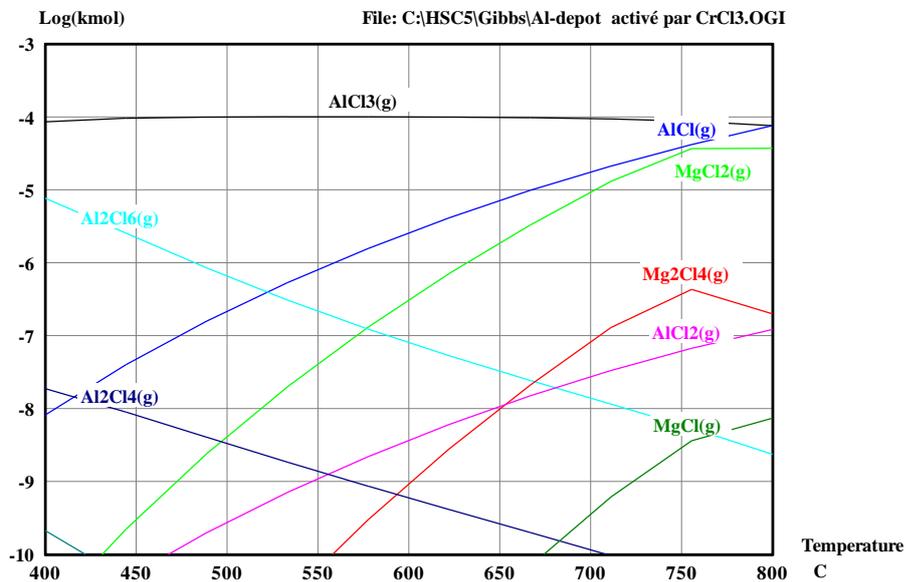


Figure V-29 : Pressions partielles à l'équilibre des gaz d'halogénures métalliques produites entre l'alliage donneur Al et le substrat $Mg_2Si + Mg_2Sn$ en présence de l'agent activant $CrCl_3$

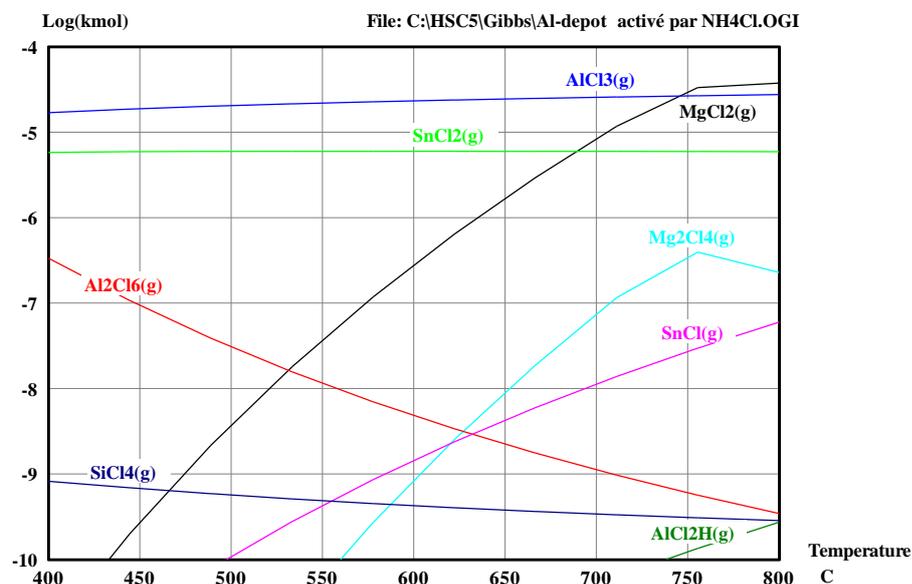


Figure V-30 : Pressions partielles à l'équilibre des gaz d'halogénures métalliques produites entre l'alliage donneur Al et le substrat $Mg_2Si + Mg_2Sn$ en présence de l'agent activant NH_4Cl

Le gradient de concentration de l'aluminium diminue vers l'intérieur du substrat. En considérant seulement la diffusion de l'aluminium dans l'alliage Mg_2Si , elle conduit à l'équilibre biphasé entre (Al) et Mg_2Si à condition que la température du procédé soit inférieure à $540^\circ C$, comme le montrent les diagrammes d'équilibres de la Figure V- 31.

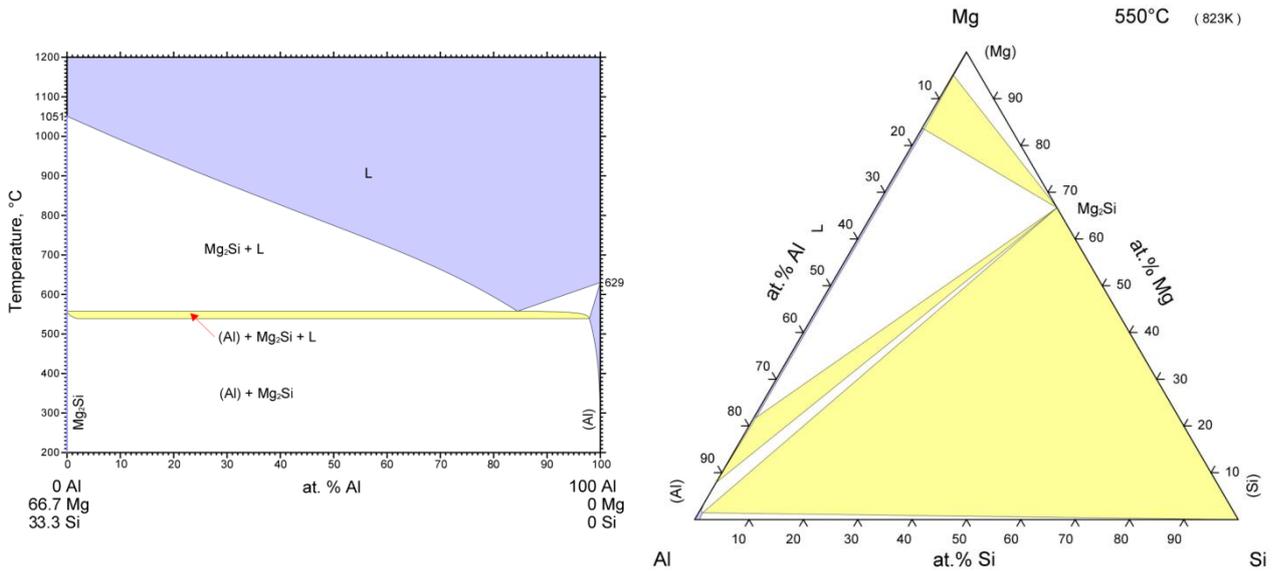


Figure V- 31: Diagrammes d'équilibres de phases Mg_2Si -Al et section isotherme Al-Mg-Si à $550^\circ C$ d'après [48]

En considérant cette fois la diffusion de l'aluminium dans l'alliage Mg_2Sn , elle conduit à l'équilibre biphasé entre (Al) et Mg_2Sn à condition que la température du procédé soit inférieure à $610^\circ C$, comme le montrent les diagrammes d'équilibres de la Figure V- 32.

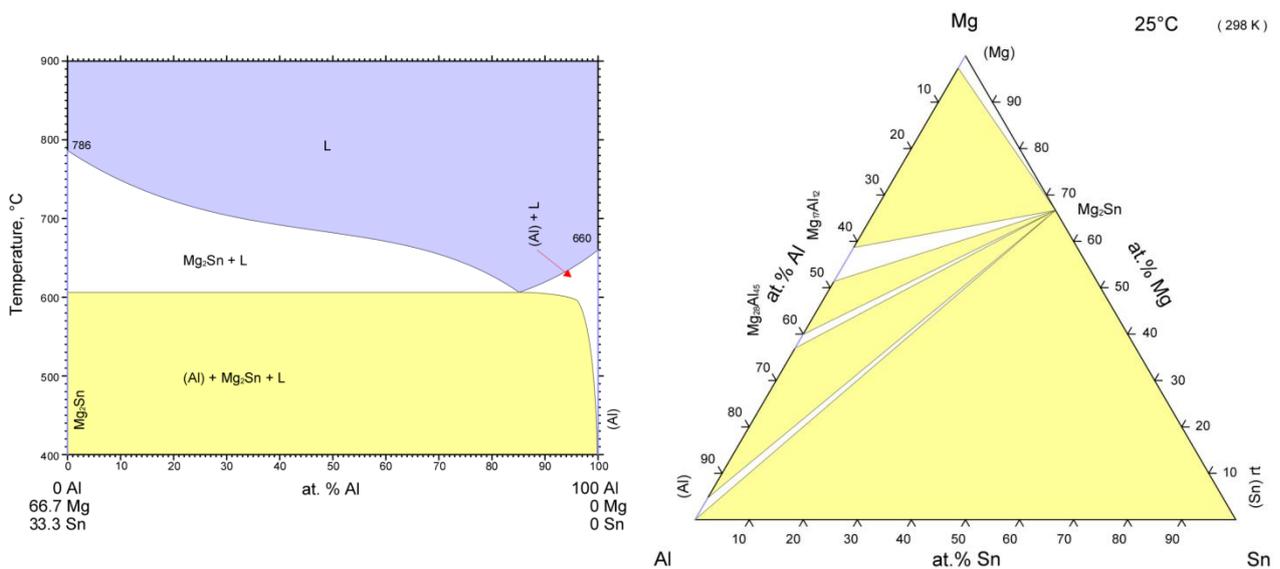


Figure V- 32: Diagrammes d'équilibres de phases Mg_2Sn -Al et Al-Mg-Sn d'après [48]

Au cours du traitement thermique, une faible quantité de magnésium et d'étain est susceptible de s'évaporer si le traitement est effectué sous vide secondaire. En conséquence, des

équilibres locaux peuvent se créer entre (Al) et les deux solutions solides ternaires $Mg_2Sn_{1-x}Sn_x$, riches en Sn ou en Si. De plus, l'aluminium et le magnésium peuvent former des intermétalliques (Figure V- 33).

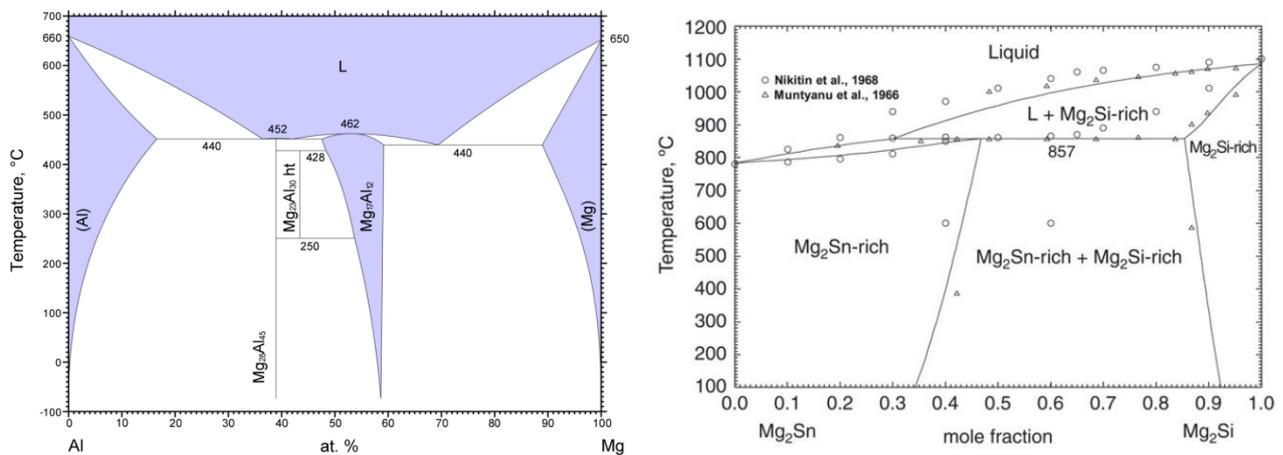


Figure V- 33: Diagrammes d'équilibres de phases Al-Mg et Mg_2Sn - Mg_2Si d'après [48]

❖ Résultats

Les dépôts d'aluminium pur par pack cémentation ont été réalisés sur des cubes polis de $5 \times 5 \times 4,6 \text{ mm}^3$ de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ en utilisant $CrCl_3$ comme agent activant. L'aluminium (Alfa Aesar) a une pureté de 99,5% et une granulométrie comprise entre 7 et 15 μm . Le *pack* est composé d'un ciment contenant 0,6 g d'Al, 20 mg d'agent activant ($CrCl_3$), et 1,6 g de diluant inerte sous forme de poudre d' Al_2O_3 . L'ensemble est placé dans des ampoules en silice qui sont scellées sous vide secondaire ou scellées après avoir effectué un vide secondaire suivi de l'introduction d'une atmosphère d'argon. Les ampoules en silice scellées forment des réacteurs d'environ 12 cm^3 . Les traitements thermiques sont réalisés dans un four à moufle Nabertherm (LT16/12P330). Le *Tableau V-7* résume les conditions expérimentales (température, atmosphère et durée du traitement thermique) des divers dépôts réalisés par pack cémentation sur l'alliage thermoélectrique de type *n* $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ dont la masse initiale moyenne est d'environ $285 \pm 2 \text{ mg}$.

Tableau V-7 : Conditions expérimentales de dépôt d'Al par pack cémentation sur des alliages $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et prise de masse relevée après traitement thermique

Alliage donneur	Agent activant	Température (°C)	Atmosphère	Durée (min)	Prise de masse (mg)
Al	$CrCl_3$	500	vide secondaire	30	3
				60	13,4
				120	12,5
		450	Argon	30	3,8
			Argon	60	5,1
				vide secondaire	60
			400	vide secondaire	60

La Figure V-34 illustre les principales réactions chimiques impliquées dans le dépôt d'aluminium par pack cémentation sur des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$.

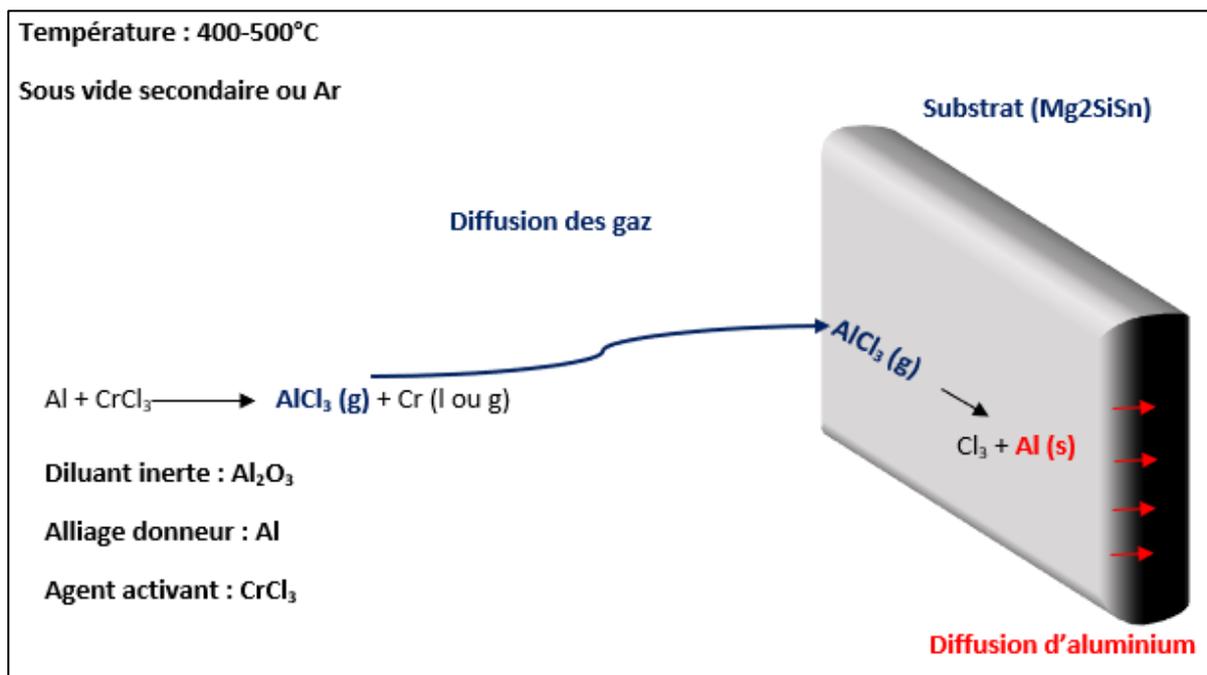


Figure V-34 : Représentation schématique des réactions chimiques conduisant au dépôt d'aluminium par pack cémentation

Les revêtements d'aluminium élaborés par pack cémentation sur les alliages $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ en ampoule scellée sous vide secondaire sont altérés en raison de la sublimation du magnésium et de l'étain. Le revêtement est couvrant et relativement épais. Toutefois, les cubes d'alliages présentent des fissures et le revêtement obtenu est aussi fissuré. Il n'est plus adhérent à la surface du matériau lorsque le traitement thermique est prolongé à température élevée ($500^\circ C$). La Figure V-35 montre plusieurs alliages revêtus dans les mêmes conditions mais dont la durée du traitement thermique varie entre 0 et 120 min. Sous le revêtement desquamé, l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ est légèrement oxydé.

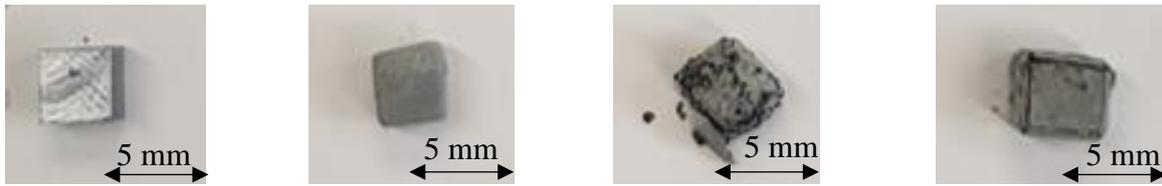


Figure V-35: Photos de cubes d'alliages $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ initial et revêtus d'aluminium par pack cémentation sous vide secondaire et recuits à $500^\circ C$ pendant 30 min, 60 min et 120 min (de gauche à droite)

L'aspect visuel macroscopique vu par MEB des alliages $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtus d'aluminium par pack cémentation sous vide secondaire et recuits à $400^\circ C$ et $450^\circ C$ pendant 60 min est équivalent à celui des échantillons recuit à $500^\circ C$ pendant 30 min (Figure V- 36).

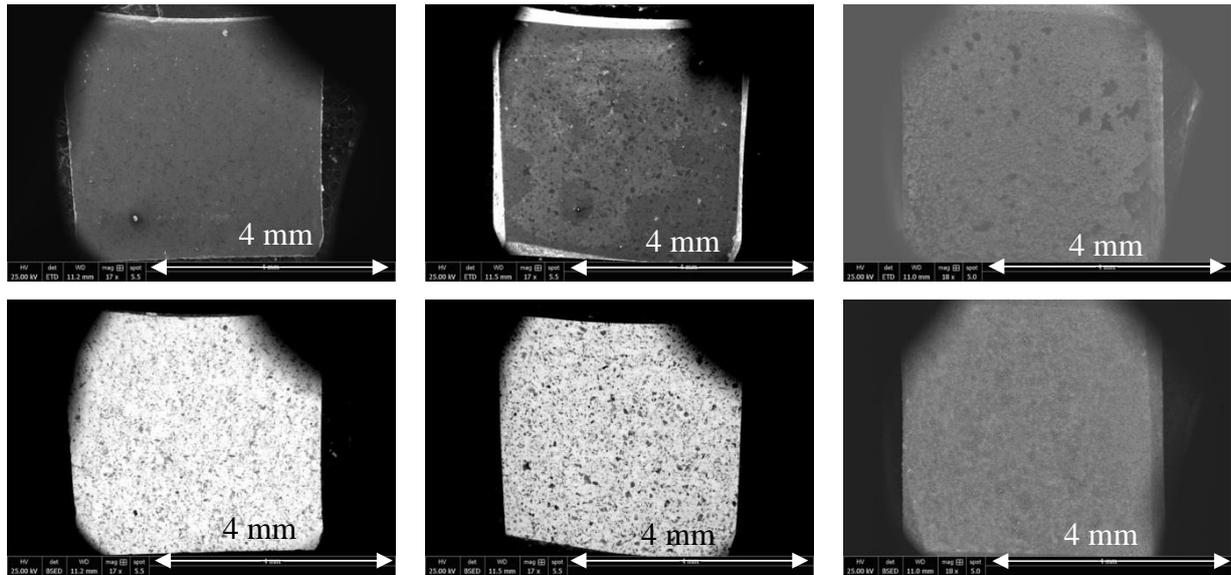


Figure V- 36: Micrographies MEB de cubes d'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtus d'aluminium par pack cémentation sous vide secondaire et recuits 60 min à $400^\circ C$, 60 min à $450^\circ C$ et 30 min à $500^\circ C$ (de gauche à droite), (images SE en haut et images BSE correspondantes en bas)

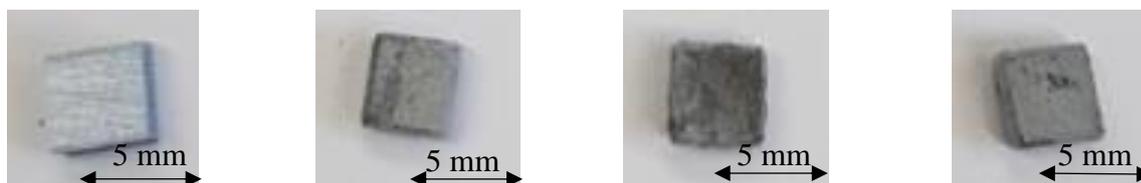
Contrairement aux dépôts sous vide secondaire, les dépôts d'aluminium par pack cémentation sous argon n'ont pas conduit à la sublimation d'une partie du MGS. Si la prise de masse est plus importante et qu'aucune perte de MGS n'est observée, le revêtement obtenu n'est pas significativement plus épais et couvrant. Des fissures en surface sont toujours visibles. Par manque de temps, le revêtement n'a pas été caractérisé par analyse chimique quantitative et DRX. De même, aucun profil de diffusion des espèces n'a été déterminé.

Le *Tableau V-8* résume les conditions expérimentales des divers dépôts par pack cémentation, température, atmosphère et durée du traitement thermique, sur l'alliage thermoélectrique de type n $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ dont la masse initiale moyenne est d'environ 156 ± 2 mg.

Tableau V-8 : Conditions expérimentales de dépôt d'Al par pack cémentation sur des alliages $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ et prise de masse relevée après traitement thermique

Alliage donneur	Agent activant	Température (°C)	Atmosphère	Durée (min)	Prise de masse (mg)
Al	$CrCl_3$	500	Vide secondaire	30	7,3
				60	11
				120	12,4
			Argon	30	8,2
				60	9,3
				120	13,2

Les revêtements d'aluminium par pack cémentation sur les alliages $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ formés en ampoule scellée sous vide secondaire sont altérés en raison de la sublimation du magnésium mais beaucoup moins comparativement aux alliages $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Le revêtement est couvrant et relativement épais. Toutefois, les cubes d'alliages présentent des fissures et le revêtement obtenu est aussi fissuré. La Figure V- 37 montre une série des photographies permettant de comparer plusieurs alliages $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ revêtus dans les mêmes conditions mais dont la durée du traitement thermique varie entre 0 et 120 min. Par comparaison, des alliages $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ revêtus d'aluminium par pack cémentation sous argon et recuits à 500°C pendant 30 min, 60 min et 120 min sont présentés à la Figure V- 38.

Figure V- 37: Photos de cubes d'alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ initial et revêtus d'aluminium par pack cémentation sous vide secondaire et recuits à 500°C pendant 30 min, 60 min et 120 min (de gauche à droite)Figure V- 38: Photos de cubes d'alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ revêtus d'aluminium par pack cémentation sous argon et recuits à 500°C pendant 30 min, 60 min et 120 min (de gauche à droite)

Les dépôts obtenus sous argon sont gonflés et se desquament légèrement en surface dès 30 min. Néanmoins, ils sont adhérents à la surface des alliages $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$. Les images MEB des cubes recuits 60 et 120 min montrent la présence de fissures dans le MGS (Figure V-39).

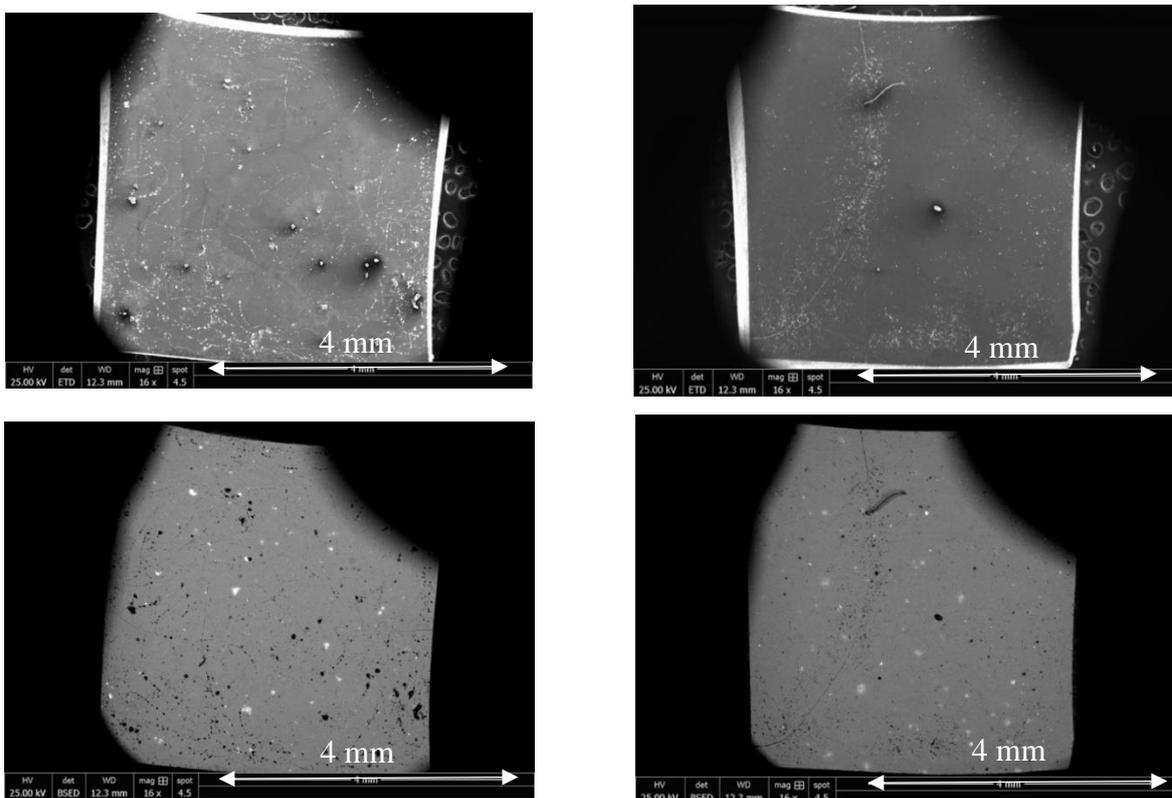


Figure V-39 : Micrographies MEB de cubes d’alliages $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ revêtus d’aluminium par pack cémentation sous argon et recuits 60 min et 120 min à $500^{\circ}C$ (de gauche à droite), (images SE en haut et images BSE en bas)

Les fissures intrinsèques au matériau se développent avec le temps : l’écaillement observé à 30 min peut aller jusqu’à la rupture fragile complète du matériau (Figure V-40).

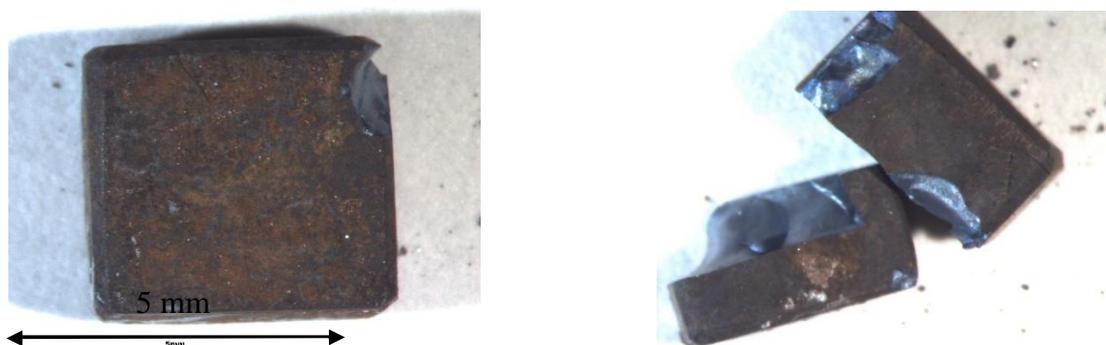


Figure V-40 : Photos de cubes d’alliages $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ revêtus d’aluminium par pack cémentation sous argon et recuits 30 min et 120 min à $500^{\circ}C$ (de gauche à droite)

Ce travail a montré la faisabilité de déposer un revêtement d’aluminium sur les matériaux thermoélectriques $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ par pack cémentation. Les résultats ont mis en évidence une sublimation du magnésium lorsque le traitement a lieu sous vide secondaire. En revanche, le traitement sous argon a limité ce phénomène. Toutefois, si le revêtement est adhérent, il est nécessaire de poursuivre la caractérisation autour de l’interface pour s’en assurer. De plus, la présence de fissures dans MGS, déjà observée lors de l’étude de l’interface

$Al/Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ frittée par SPS, pose problème. Une technique permettant de réaliser un dépôt à température ambiante (par une *slurry*) est envisagée.

V.5 Revêtements réalisés par pulvérisation

V.5.1 Dépôt d'Al par *slurry*

La *slurry* (que l'on peut traduire par barbotine ou colloïde) est une suspension de particules (métalliques ou céramiques) insolubles mélangées dans une phase liquide. C'est une technique facilement applicable, connue depuis les années 1970, quand Goward *et al.* [56] ont développé un revêtement protecteur de superalliages à base de Ni par déposition d'aluminium puis formation de composés intermétalliques à l'interface Al/superalliage. D'autres dépôts à partir de cette technique ont été également rapportés dans la littérature [57]–[60].

Les suspensions comprennent des microparticules de poudre à déposer et un liant organique soluble dans l'eau. Généralement, il s'agit de l'alcool polyvinylique (PVA) [61], du polyéthylèneglycol (PEG) [62], ou du latex [63], [64]. Le PVA est favorisé pour les dépôts d'aluminium en raison de sa solubilité dans l'eau et aussi parce que les microparticules d'Al protègent les surfaces contre la passivation [65]–[67]. D'autres solvants organiques, tels que les alcools et les cétones sont utilisés comme liants liquides pour les poudres car ils sèchent relativement rapidement [68].

Les revêtements en suspension développés dans cette étude ont été déposés en appliquant une suspension commerciale d'aluminium (Alfa Aesar, de pureté 99,5%, de granulométrie 7-15 μm) au moyen d'un pistolet pulvérisateur à air avec godet (Figure V-41). La pression d'air de pulvérisation est réglée à 2 bars. La distance entre la buse du pulvérisateur et l'échantillon est fixée à 20 cm pour une meilleure reproductibilité.

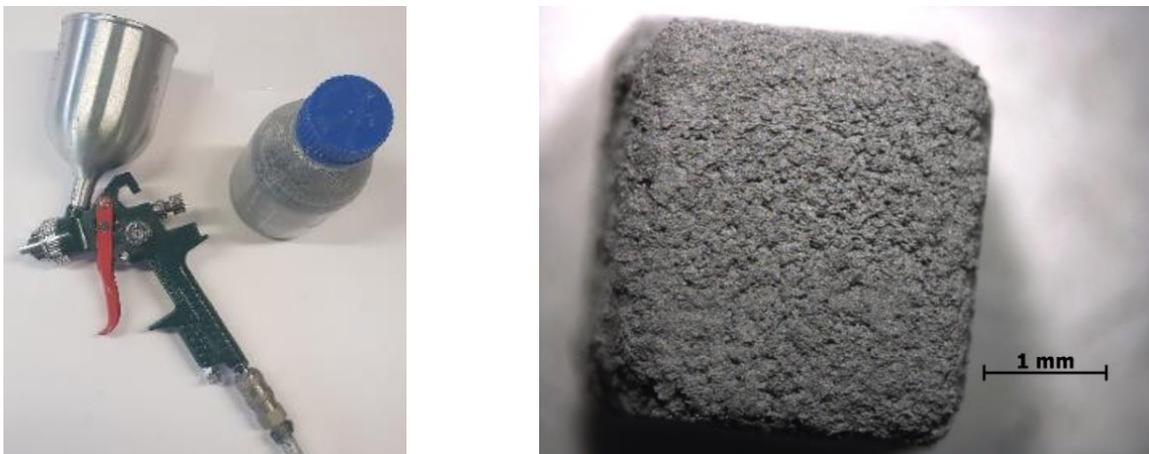


Figure V-41 : Photographies du pistolet pulvérisateur (à gauche) et d'un plot de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu d'aluminium par *slurry* (à droite)

Au préalable toutes les surfaces des alliages à revêtir sont préparées par polissage au papier SiC (grade 1200) pour une meilleure adhérence du dépôt. Puis, les échantillons sont posés sur une plaque chauffante dont la température est réglée à 50°C , ce qui assure un séchage progressif au cours du dépôt. La quantité déposée est contrôlée : chaque échantillon est pesé avant et après pulvérisation avec une balance de précision de 10^{-4} g. De manière générale, le protocole expérimental d'élaboration d'un revêtement par *slurry* se déroule suivant quatre étapes (Figure V-42).

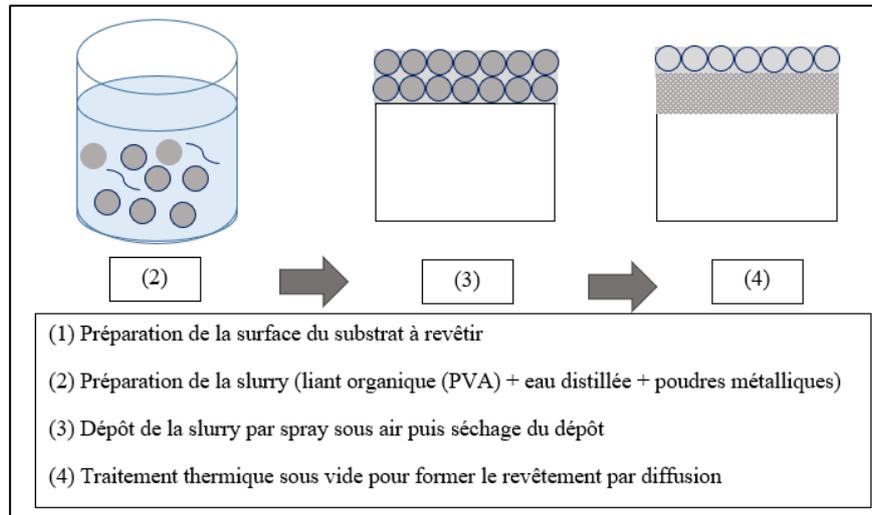


Figure V-42 : Étapes du protocole expérimental de préparation d'un revêtement par *slurry*

Après dépôt, les échantillons sont séchés à l'air chaud dans une étuve dont la température est réglée à 100°C pour une durée de 1h. Ceux-ci sont ensuite placés dans des ampoules en silice qui sont scellées sous vide secondaire. La formation ultérieure des revêtements par réaction avec le substrat est réalisée par traitement thermique dans un four à moufle. Le traitement thermique comporte deux étapes : la première élimine le liant organique à 400°C [69] ; la seconde consiste en la réaction de la couche d'aluminium avec le substrat et en l'homogénéisation de la couche protectrice (entre 500°C et 600°C). Les conditions d'élaboration d'un revêtement d'aluminium par *slurry* ont été optimisées après avoir testé plusieurs températures et plusieurs durées de traitement thermique.

La Figure V-43 présente une coupe transverse observée par MEB d'un revêtement obtenu après 1 h de traitement à 400°C puis 2 heures à 500°C . La couche d'environ $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur est constituée d'une agrégation de grains d'aluminium en surface. Aucune réactivité n'est observée avec le MGS, ce qui est lié à la formation d'une fine couche d'oxyde en surface des grains d'aluminium [69].

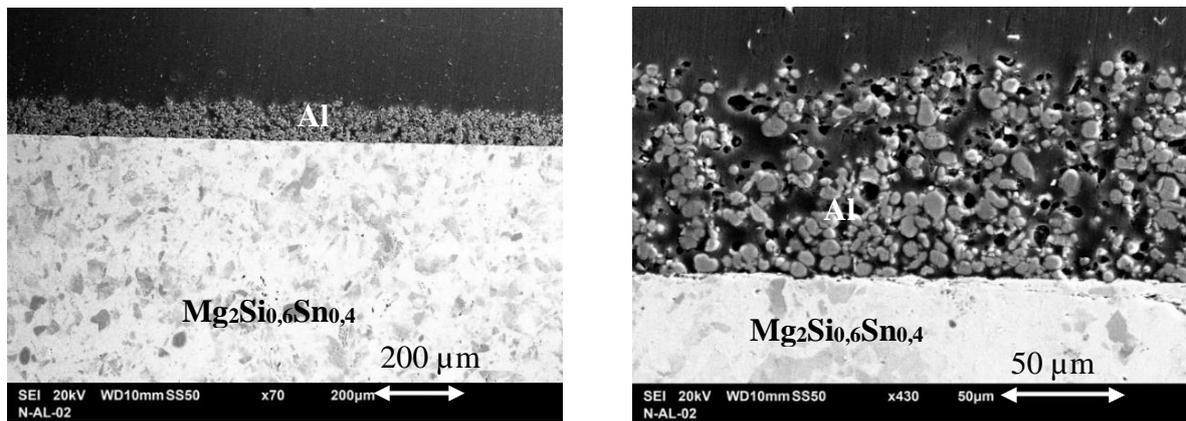


Figure V-43 : Micrographies par MEB d'une coupe transverse d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu d'Al par *slurry* après recuit 1 heure à $400^\circ C$ puis 2 heures à $500^\circ C$

Afin de densifier le revêtement obtenu, la procédure de dépôt est appliquée deux fois sur le substrat. La température du traitement thermique est plus élevée ($600^\circ C$ au lieu de $500^\circ C$). Comme le montrent les analyses par MEB (Figure V-44), la couche déposée est plus dense et adhère à la surface du substrat. Son épaisseur moyenne est d'environ $500\ \mu m$. Les cartographies X élémentaires indiquent une légère diffusion de Mg et de Si dans la couche d'aluminium.

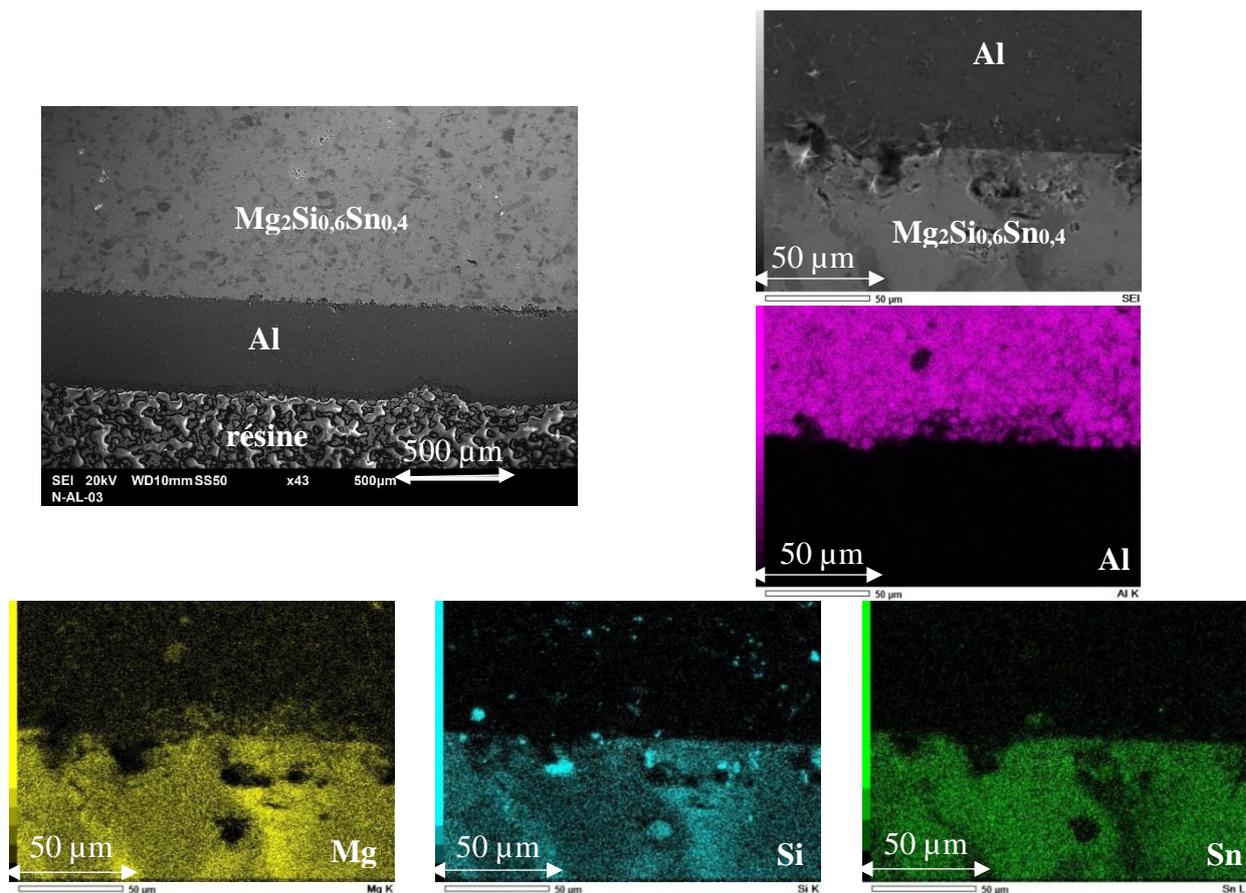


Figure V-44 : Micrographies par MEB et cartographies X élémentaires d'une coupe transverse d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu deux fois d'Al par *slurry* après recuit 1 heure à $400^\circ C$ puis 2 heures à $600^\circ C$ sous vide secondaire

La procédure de dépôt appliquée en deux fois a permis d'obtenir un revêtement dense et adhérent. Bien que le recuit ait été réalisé à $600^\circ C$ sous vide secondaire, nous n'avons observé aucune sublimation de Mg. Seule une faible diffusion de Mg et de Si dans la couche d'aluminium, qui reste limitée à l'interface, est visible. A partir de ce résultat encourageant, nous pourrions envisager de tester la stabilité de MGS revêtu sous air à $500^\circ C$.

V.5.2 Dépôt de Ti par pulvérisation cathodique magnétron

Le frittage par SPS d'un alliage $TiSi_2$ avec un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ avait généré des fissurations dans le bloc fritté, apparues lors du refroidissement et dues à la différence de coefficient de dilatation entre les deux matériaux initiaux (§ V.2.2). L'objectif du dépôt de titane par pulvérisation magnétron (Physical Vapor Déposition) est de réaliser un revêtement protecteur à base de Ti et d'oxyde de titane à température ambiante, puis d'obtenir un équilibre thermodynamique entre phases par un traitement thermique post-dépôt.

Les dépôts par pulvérisation magnétron sont obtenus à partir d'une décharge à haute énergie qui ionise des atomes inertes d'argon se déplaçant à grande vitesse vers la cible constituée du matériau à déposer. Les atomes de la cible sont pulvérisés puis transférés par la phase gazeuse et se condensent à la surface du substrat placé en face de la cible pour former le film mince de dépôt (Figure V-45). Le processus de pulvérisation magnétron est décrit comme l'interaction entre un matériau et des ions produits dans un plasma froid.

Au cours de ce travail, les dépôts par pulvérisation magnétron ont été réalisés sur deux compositions d'alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0,4$ et $x=0,1$) à température ambiante dans une chambre de pulvérisation de 30 l à pression contrôlée sous atmosphère d'argon. Le débit d'argon est de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Le dispositif de pulvérisation expérimental est équipé d'un porte-substrat rotatif supportant l'alliage à revêtir, situé au-dessus de la cible en titane. Leurs surfaces sont parallèles ce qui permet une épaisseur latérale homogène. Le titane est pulvérisé en utilisant une alimentation en courant continu de 0,75 A. La distance entre l'alliage à revêtir ($Mg_2Si_{1-x}Sn_x$) et la cible de titane est de 5 cm. Tous les dépôts sont réalisés sous une pression totale de 0,5 Pa pendant 130 minutes. La Figure V-45 montre une vue schématique de la chambre de dépôt pulvérisation magnétron.

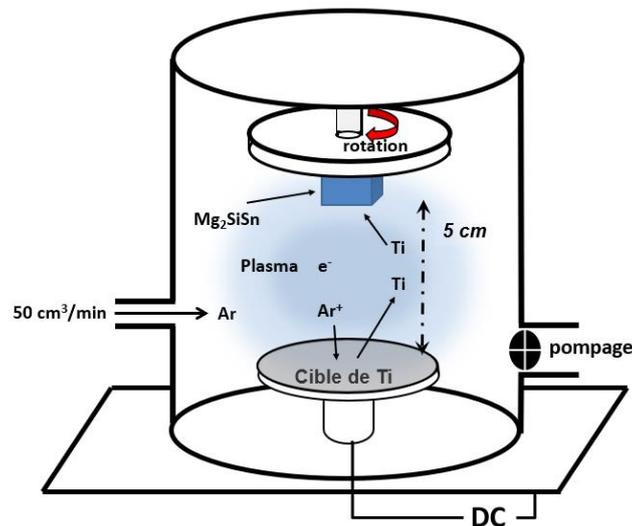


Figure V-45 : Schéma du principe de fonctionnement du dépôt pulvérisation magnétron de Ti sur les alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0,4$ et $x=0,1$)

Les alliages de chaque composition revêtus de Ti sont ensuite recuits pendant 2 heures à 500°C sous argon. Des observations en coupe transverse par MEB ainsi que des cartographies X élémentaires sont réalisées sur $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu (Figure V-46) et sur $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ revêtu (Figure V-47), respectivement. Les revêtements de Ti élaborés ont une épaisseur moyenne d'environ $2\ \mu\text{m}$. Dans les deux cas, ils sont couvrants et denses. Contrairement au dépôt de titane sur $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$, une zone d'environ $0,5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur située au-dessus de l'interface avec $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ présente des petites fissures perpendiculaires à l'interface. La distance entre chaque fissure est de l'ordre du micromètre.

Comme l'illustrent les cartographies X élémentaires et les analyses EDS de l'interface, la zone d'inter-diffusion est d'environ $2\ \mu\text{m}$ de part et d'autre de l'interface, que ce soit dans le cas de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu ou dans le cas de l'alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ revêtu. Les éléments du MGS diffusent en partie dans le revêtement de Ti depuis l'interface. Ainsi, le magnésium diffuse dans toute la couche déposée, le silicium de façon moindre et uniquement dans le cas du MGS riche en silicium et l'étain diffuse peu ($Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$) ou pas ($Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$). A l'opposé, le titane diffuse dans les deux matériaux. L'inter-diffusion des éléments démontre la réactivité entre le revêtement de Ti et le MGS et son adhérence. Nous pouvons noter la diffusion de titane dans MGS, cependant nous n'avons pas remarqué la formation d'intermétalliques à l'interface.

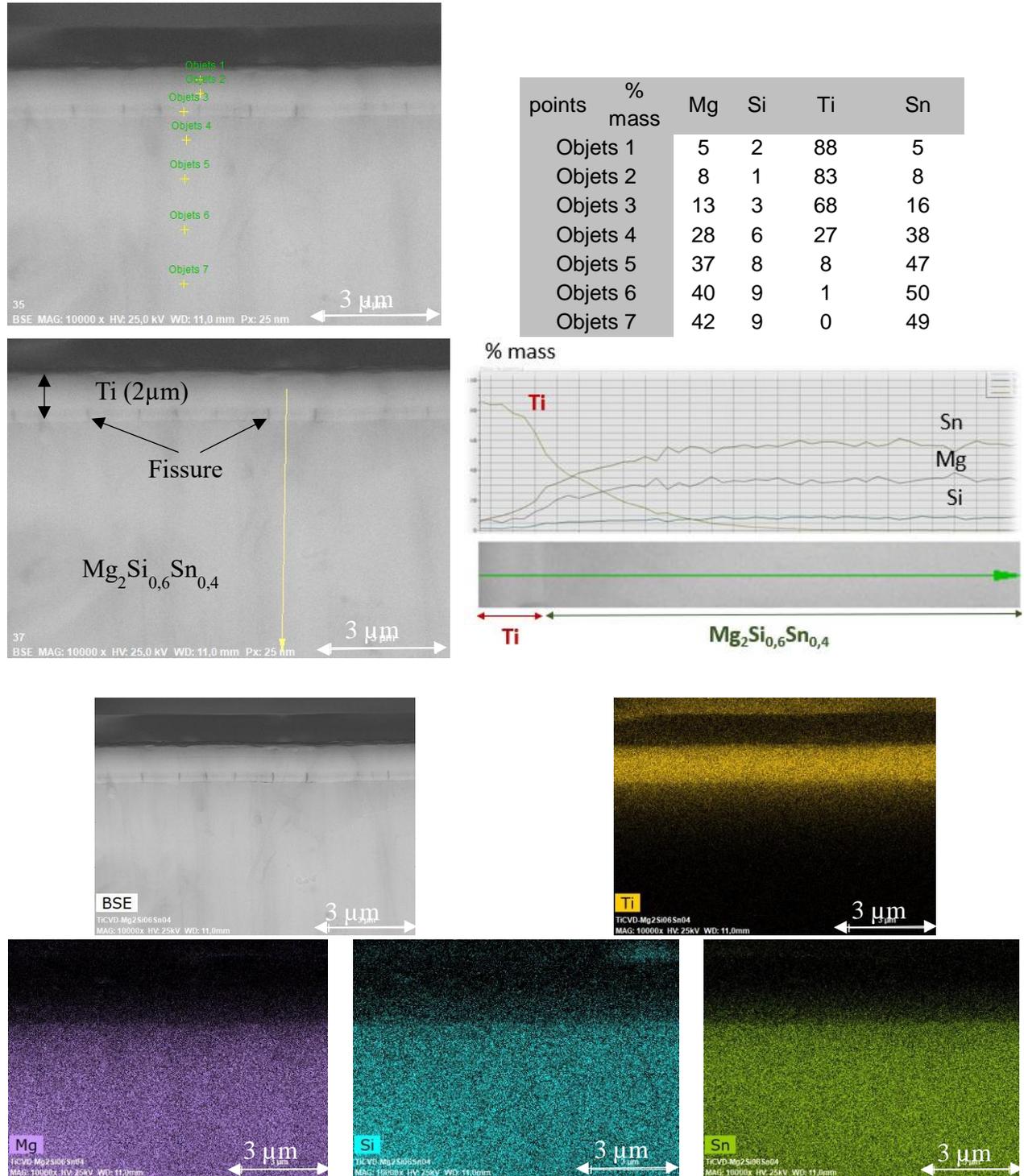


Figure V-46 : Analyses MEB, profil de diffusion des éléments, analyses EDS en pourcentage massique et cartographies X élémentaires d'une coupe transverse d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu de Ti par pulvérisation magnétron et recuit pendant 2 heures à 500°C sous argon

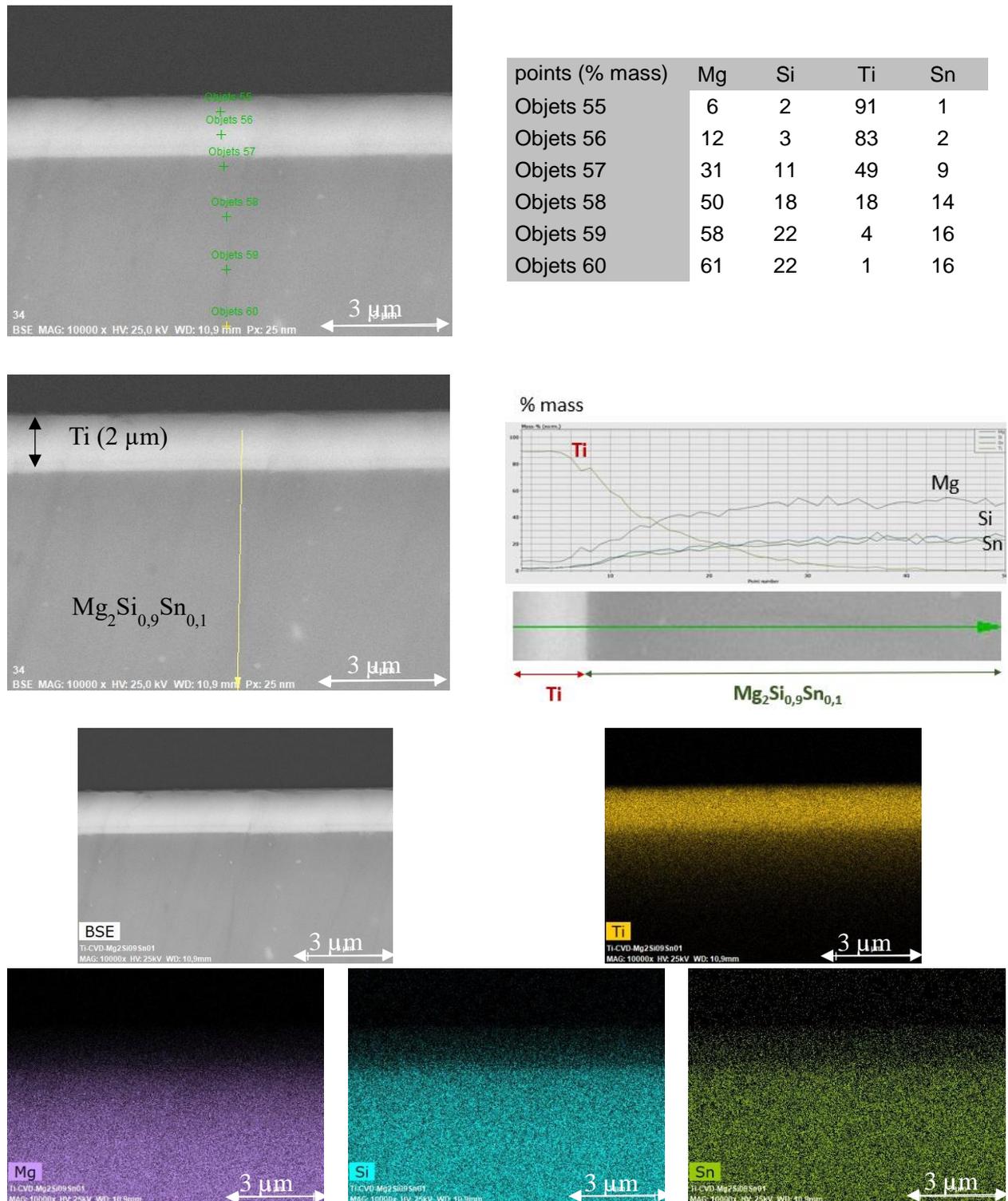


Figure V-47 : Micrographies MEB, profil de diffusion des éléments, analyses EDS en pourcentage massique et cartographies X élémentaires d'une coupe transversale d'un alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ revêtu de Ti par PVD et recuit pendant 2 heures à $500^\circ C$ sous argon

L'échantillon de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu de Ti sur la totalité des faces a été oxydé sous air en condition isotherme à $500^\circ C$ pendant 200 heures. La Figure V-48 représente la prise de masse enregistrée par ATG en fonction du temps d'exposition à $500^\circ C$. Elle reste faible, de l'ordre de $0,35 \text{ mg/cm}^2$ jusqu'à 90 heures d'oxydation, puis elle augmente rapidement. Elle est d'environ 75 mg/cm^2 ce qui correspond à 38,5 % du poids final. Par comparaison, le MGS revêtu de Ti a

une durée de vie de l'ordre de 90 heures à 500°C alors que celui-ci sans revêtement oxydé à la même température n'a résisté que 2,5 heures (cf. § IV.2.2), ce qui montre que le Ti a un comportement protecteur. La rupture de la couche de titane est certainement liée à la différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux ($\alpha_{Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}} = 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{Ti} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [70]).

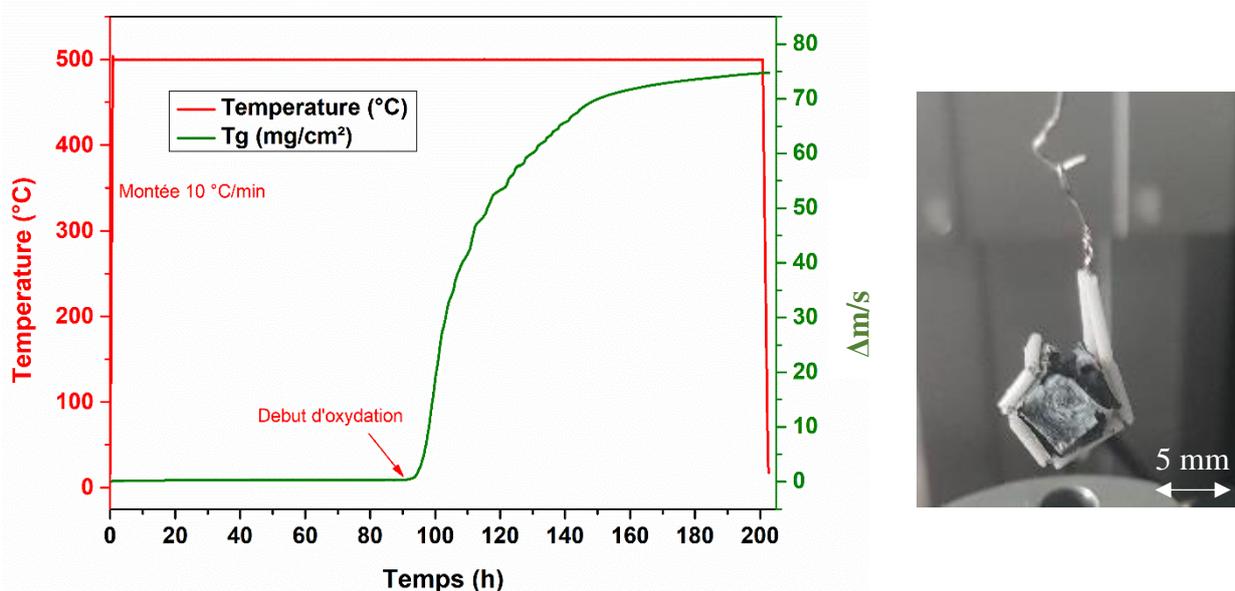


Figure V-48 : Courbe d'analyse thermogravimétrique sous air à 500°C pendant 200 heures d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu de Ti par pulvérisation magnétron recuit pendant 2 heures à 500°C sous argon

V.5.3 Dépôt de verre

Suite aux travaux de Yin *et al.* [1] relatifs à la protection d'un alliage $Mg_2Si_{0,3}Sn_{0,7}$ par un dépôt de BN, il est pertinent de poursuivre le développement d'un revêtement protecteur à base de céramique ou d'oxyde. A ce titre, les revêtements à base de verre ou de vitrocéramique sont de bons candidats pour la protection des thermoélectriques. En effet, ils sont thermiquement stables et ont des faibles conductivités électrique et thermique, ce qui minimise leurs pertes électriques et thermiques. De plus, la composition des verres est adaptable, ce qui permet d'obtenir quasiment le coefficient de dilatation thermique le plus proche du MGS, et par conséquent, de les rendre appropriés en tant que revêtement de nos alliages. Par ailleurs, ils sont peu coûteux, ce qui est intéressant du point de vue industriel.

Plus récemment, d'Isanto *et al.* [71] ont sélectionné un verre à base de silice comme revêtement de protection contre l'oxydation de $Mg_2Si_{0,487}Sn_{0,5}Sb_{0,013}$ pour des applications à moyenne température (jusqu'à 500°C). La composition du verre utilisé est la suivante (% massique) : 44,05% SiO_2 , 24,07% K_2O , 13,63% Na_2O , 3,41% CaO , 1,47% MgO , 3,03% Al_2O_3 et 10,33% B_2O_3 . Les résultats obtenus par d'Isanto *et al.* [71] ont montré une bonne compatibilité entre le verre et $Mg_2Si_{0,487}Sn_{0,5}Sb_{0,013}$ sans aucune fissure visible avant et après le test d'oxydation à 500°C pendant 120 heures sous air. Nieroda *et al.* [72] ont revêtu Mg_2Si avec

un revêtement amorphe préparé par la méthode sol-gel par hydrolyse des composés organosiliciés (triéthoxyméthylsilane, diéthoxyméthylsilane, éthanol et l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique). Le dépôt a été réalisé par immersion avec une vitesse de 5 cm/min et un temps d'immersion de 30 s. Ce revêtement de protection contre l'oxydation n'était efficace que jusqu'à 450°C, au-delà il se fissure.

Une vitrocéramique à base de silice ((%massique) ; 66,3% SiO_2 , 1,9% Al_2O_3 , 2,3% Li_2O , 2,7% Na_2O , 9,8% K_2O , 1,2% B_2O_3 et 15,9% BaO) a été utilisée comme revêtement efficace résistant à l'oxydation pour les thermoélectriques $MnSi_{1.74}$. Ce revêtement a montré une bonne compatibilité thermomécanique et chimique avec le substrat et une excellente stabilité après oxydation à 600°C sous air pendant 500 h [73], [74]. D'autres publications reconnaissent l'importance des revêtements de protection contre l'oxydation à base de verre pour les matériaux thermoélectriques skutterudites de type n et p [75]–[77].

Dans ce travail, deux autres revêtements vitrocéramiques à base de silice ont été déposés sur $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ afin d'assurer sa protection contre l'oxydation à haute température (jusqu'à 500°C). Le processus de dépôt a été réalisé par l'utilisation de deux méthodes différentes.

V.5.3.1 Dépôt par immersion

Le revêtement protecteur déposé par immersion est constitué d'un verre préalablement finement broyé. Une partie de la poudre de verre est ensuite placée dans un creuset en platine. L'étape suivante consiste à positionner un alliage $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ de forme cubique sur le lit de poudre de verre initial. Le restant de poudre de verre est disposé de sorte à recouvrir les 6 faces de l'échantillon cubique avec la poudre de verre. Le protocole expérimental de mise en place en plusieurs étapes est schématisé à la Figure V-49.

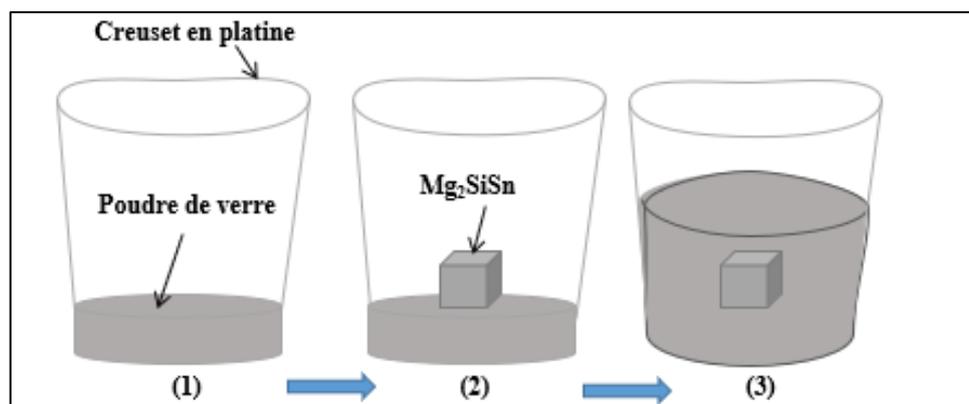


Figure V-49 : Protocole expérimental de dépôt d'un revêtement protecteur par immersion dans une poudre de verre

Le verre utilisé dans cette étude est un verre boro-silicaté « 2,3NB5S » (28% Na_2O ; 12% B_2O_3 et 60% SiO_2) développé au laboratoire par les chercheurs appartenant à notre équipe de recherche. Ce verre a été élaboré dans le cadre d'une étude sur la compréhension des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires [78]. Il est

compose de Na_2O (28 % mol., précurseur Na_2CO_3), de B_2O_3 (12 % mol., précurseur H_3BO_3) et de SiO_2 (60 % mol.). Il est à noter que Li *et al.* ont montré que généralement l'addition de B_2O_3 aidait à diminuer la température de transition (T_g), la température de ramollissement (T_s) et la température de cristallisation (T_c) [79].

Le revêtement de verre sur l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ a été obtenu après un traitement thermique à $700^\circ C$ pendant 30 minutes sous air dans le creuset de platine. La Figure V-50 présente les images MEB en coupe transverse de l'interface entre le revêtement de verre et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. La micrographie révèle une couverture non uniforme du revêtement à la surface du matériau thermoélectrique.

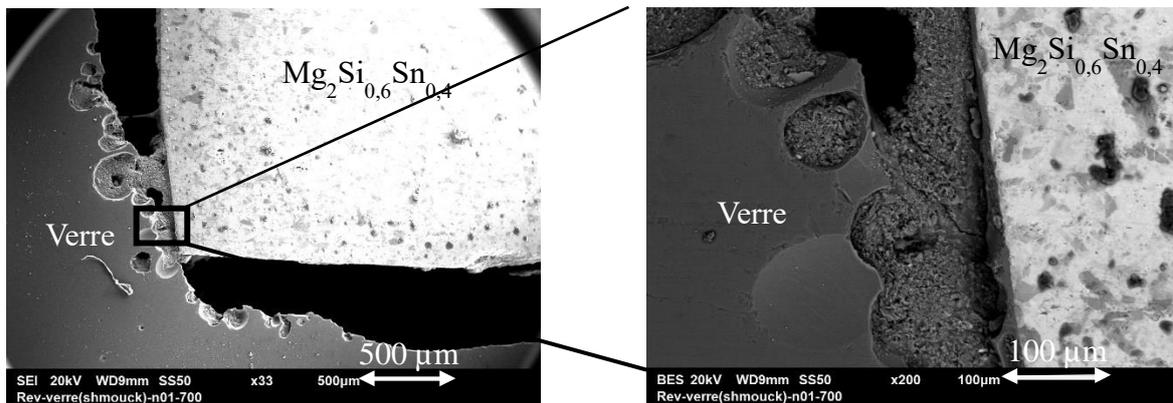


Figure V-50 : Micrographies MEB d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ immergé dans la poudre du verre borosilicaté « 2,3NB5S » puis recuit à $700^\circ C$ pendant 30 min sous air

L'observation des micrographies de la Figure V-51 montre que le dépôt de verre n'est pas adhérent sur le pourtour des faces Sn du cube thermoélectrique $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$, mais seulement en quelques endroits. Il est très intéressant de remarquer que malgré un traitement thermique prolongé (30 minutes) à $700^\circ C$ sous air, l'état de surface de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ n'est pas dégradé, ce qui traduit une bonne résistance à l'oxydation grâce à la présence du verre autour du matériau. Cette dernière constitue une barrière de diffusion de l'oxygène vers $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et aussi une barrière de diffusion du magnésium. Puisque l'échantillon cubique $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ n'est pas dégradé, le fait que le verre ne soit pas adhérent n'est pas dû à un dégagement de MgO au cours du traitement thermique. Ceci s'explique uniquement par la différence de coefficient de dilatation thermique entre le verre et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$.

Dans le but d'obtenir un revêtement couvrant et adhérent, la technique de dépôt de verre a été modifiée.

V.5.3.2 Dépôt de verre par *slurry*

La présence de verre solidifié entourant le matériau à protéger contre l'oxydation, formé par immersion de l'alliage métallique cubique dans le verre initialement en poudre, constitue une barrière efficace contre l'oxydation du matériau à $700^\circ C$. Cependant, le dépôt obtenu n'est pas

adhérent. Nous avons alors recherché un verre dont le coefficient de dilatation thermique est le plus proche du matériau MGS. De plus, la technique de dépôt par le biais d'une *slurry*, déjà mise en avant lors de dépôt d'aluminium et dont le protocole expérimental est décrit au paragraphe V.4.2. (dépôt d'aluminium par *slurry*), a été employée.

Dans le cas du dépôt de verre, la *slurry* est composée des trois constituants suivants :

- la poudre de verre est fournie par AGC (Asahi Glass) : il s'agit d'une poudre de verre borosilicaté dont la taille moyenne des particules est de $3,5 \mu m$ (référence produit 1991Y10) et dont la composition est donnée dans le *Tableau V- 9* ;
- l'alcool polyvinylique (PVA) constitue le liant (dilué à 35 % dans l'eau déminéralisée) dont la solubilité dans l'eau est relativement bonne ;
- l'eau distillée obtenue à partir d'un purificateur du laboratoire de marque MILLIPORE.

La température de transition T_g du verre est $404^\circ C$ et sa température de ramollissement est $524^\circ C$. Le coefficient de dilatation thermique du verre est $\alpha = 15 \cdot 10^{-6} C^{-1}$.

Tableau V- 9: Composition massique des oxydes constitutifs de la poudre de verre 1991Y10 fournie par AGC

Oxyde	% massique
B_2O_3	4,7
CaO	2,0 - 15
Sb_2O_3	2,6
SiO_2	30 - 50
TiO_2	5,0 - 25
ZnO	1,0 - 10

Le PVA soluble dans l'eau a été ajouté à de l'eau distillée chauffée à $85^\circ C$ (soit la température de transition vitreuse du PVA) sous agitation magnétique pour permettre au polymère de se dissoudre plus rapidement. La dissolution du liant dans l'eau est obtenue pour un rapport de 1 pour 10. Puis, la poudre de verre a été ajoutée à la solution avec un rapport de 50 % massique. Ensuite, la solution formée est pulvérisée sous air sur la totalité des faces de MGS. La Figure V-52 compare l'aspect de la surface de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ avant et après le dépôt de verre par *slurry*.

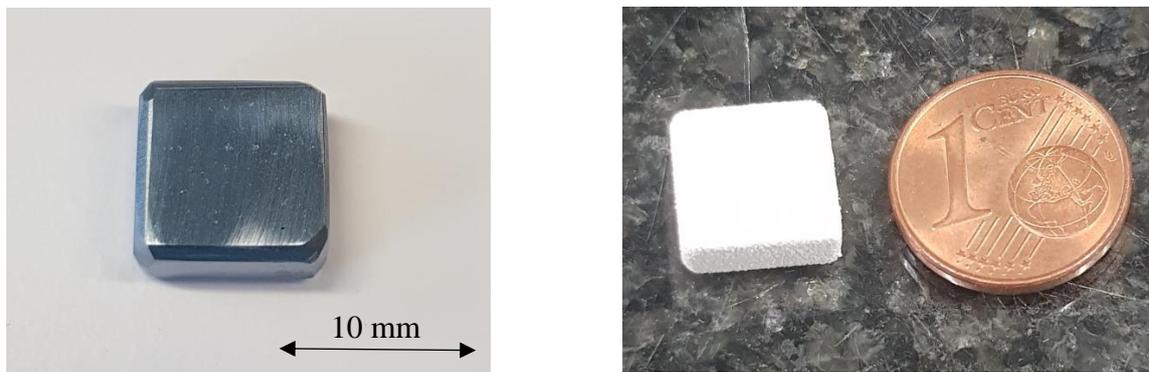


Figure V-52 : Photographies de la surface d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ avant (à gauche) et après (à droite) dépôt de verre par la technique de *slurry*

L'aspect extérieur de la morphologie du revêtement se présente sous la forme de petites particules de verre de couleur blanche réparties de manière homogène sur la totalité de la surface de l'alliage.

Après séchage à l'air pendant 30min, l'alliage revêtu a été recuit dans un four à moufle sous air à 400°C pendant 1 heure puis à 550°C pendant 30 minutes. L'état de surface de l'échantillon revêtu après traitement thermique est rugueux mais ne montre pas de défaut macroscopique (Figure V-53). Cependant, un changement de teinte du revêtement a eu lieu après le traitement thermique, passant du blanc au gris foncé. Ce changement peut correspondre à la réactivité des éléments de la surface de MGS avec le verre à 500°C .

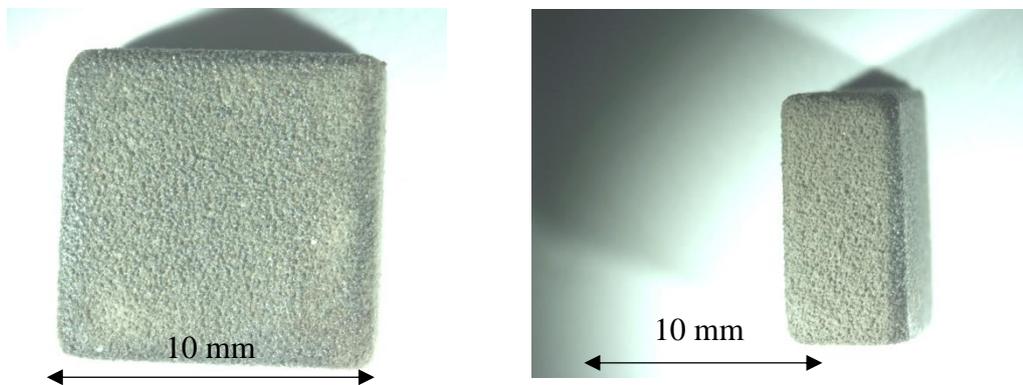


Figure V-53 : Photographies de la surface d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu de verre par *slurry* après traitement thermique sous air à 400°C pendant 1 heure puis 550°C pendant 30 minutes

La coupe transverse d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu est illustrée par une micrographie à la Figure V-54. Après traitement thermique, l'interface entre le revêtement vitrocéramique et $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ est continue. Le revêtement adhère bien au MGS, avec une épaisseur moyenne d'environ $50\ \mu\text{m}$. De plus, nous n'avons pas remarqué d'oxydation de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ lors du traitement thermique sous air.

L'absence de fissures à l'interface, dans le revêtement et dans le MGS démontre la bonne compatibilité thermomécanique entre le verre sélectionné et l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Rappelons que le coefficient de dilatation thermique de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ ($17 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ sur l'intervalle de

température 25-400°C) est légèrement supérieur à celui du verre fourni par AGC ($15 \times 10^{-6} K^{-1}$, sur l'intervalle de température 50–350°C). Ainsi le revêtement vitrocéramique est en légère compression lors du traitement thermique.

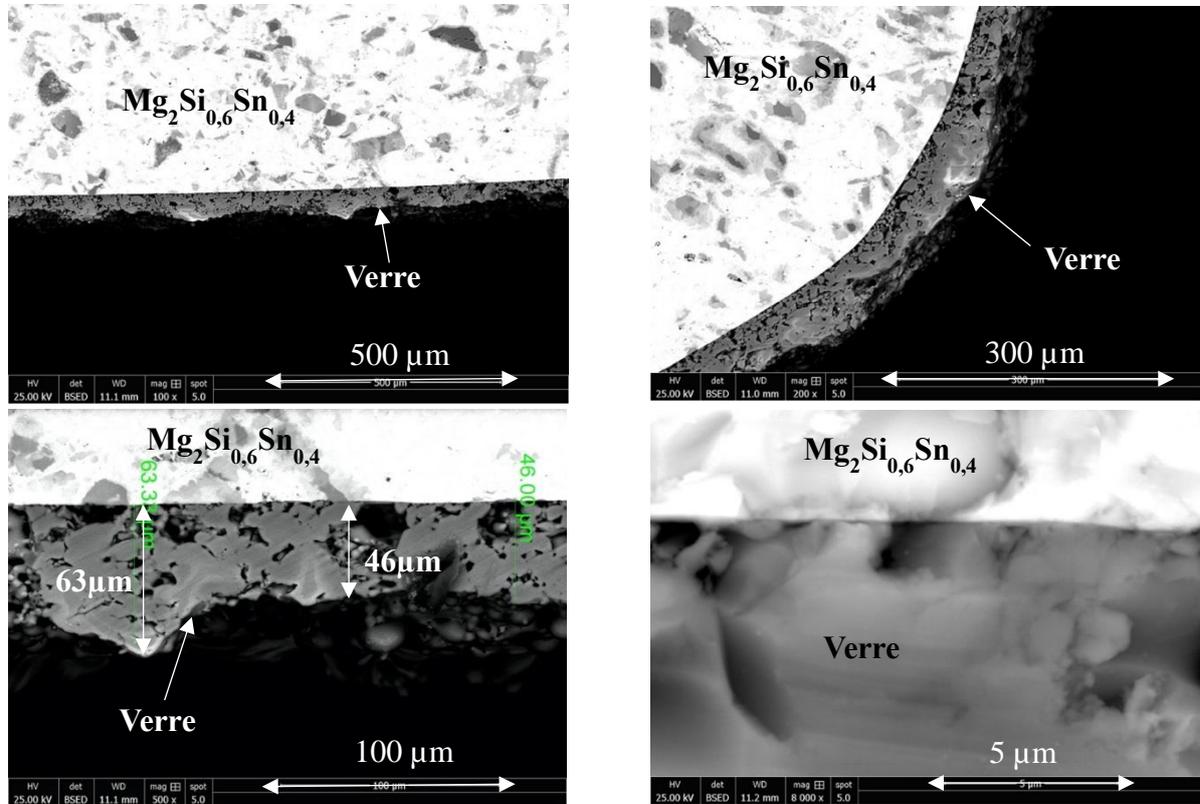


Figure V-54 : Micrographies MEB en coupe d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu de verre par *slurry* et recuit 1 heure à 400°C puis 30 minutes à 550°C

Afin de densifier le revêtement, le protocole initial de dépôt par *slurry* a été modifié comme dans le cas du dépôt de l'aluminium. Une seconde couche de verre a été déposée par la même technique sur un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ déjà revêtu et recuit sous air à 400°C pendant 1 heure puis à 550°C pendant 30 minutes. L'aspect extérieur après le dépôt de la seconde couche est le même qu'après le dépôt de la première.

La résistance à l'oxydation de cet alliage « doublement revêtu » a été évaluée par ATG en isotherme à 500°C pendant 200 heures sous air (Figure V-55).

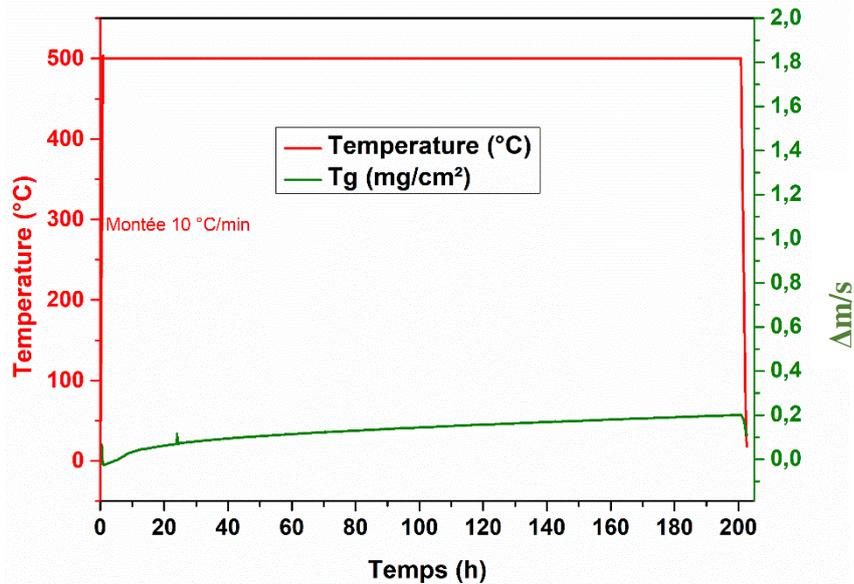


Figure V-55 : Courbe d'analyse thermogravimétrique sous air à 500°C pendant 200 heures d'un alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ « doublement revêtu » par *slurry*

Les résultats de l'ATG ont montré une excellente résistance à l'oxydation de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ à 500°C grâce au revêtement vitrocéramique. Après 200 heures à 500°C, la prise de masse est négligeable ($\sim 0,20$ mg/cm²). Par comparaison, la prise de masse d'un alliage de même composition non revêtu est de 14 mg/cm² au bout de quelques heures (2,5 h). Ce revêtement vitrocéramique constitue donc une excellente barrière de protection contre l'oxydation de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ à 500°C.

A l'issue de l'ATG isotherme à 500°C pendant 200 heures, l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ « doublement revêtu » a fait l'objet d'une caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage. L'attention s'est portée en particulier sur l'interface entre le revêtement et le MGS. La coupe transverse et les cartographies X élémentaires correspondantes confirment que le revêtement adhère au substrat (Figure V-56). Aucune fissure n'est visible dans le revêtement vitrocéramique ou l'alliage thermoélectrique. L'épaisseur moyenne de la couche de revêtement est d'environ 260 μ m. Cependant, si le revêtement est totalement couvrant et adhérent, son épaisseur n'est pas constante et par endroits elle est inférieure à 20 μ m. Si elle est plus élevée que dans le cas du dépôt monocouche, la densification due au « double revêtement » n'est pas homogène en tout point de la surface du MGS.

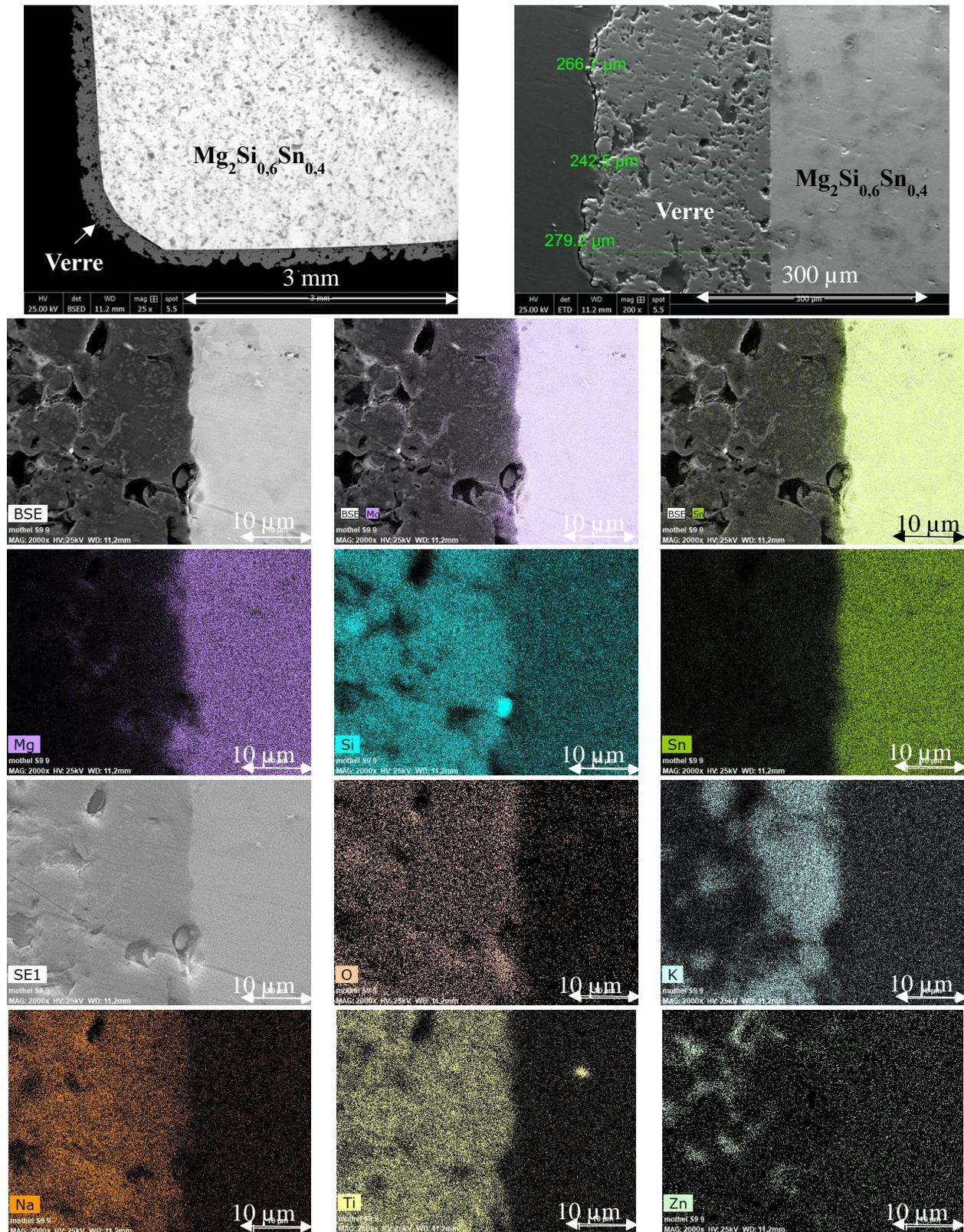


Figure V-56 : Images MEB et cartographies X élémentaires de l'interface revêtement de verre par *slurry*/alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ recuit 1 heure à $400^{\circ}C$ puis 30 minutes à $550^{\circ}C$ suivi d'une ATG à $500^{\circ}C$ pendant 200 heures sous air

D'après les cartographies X élémentaires du magnésium et de l'étain, on observe une diffusion des deux éléments dans le verre. Cependant, il est difficile d'affirmer s'ils restent à l'état métallique ou s'ils réagissent avec de l'oxygène diffus. Un profil de concentration de part

et d'autre de l'interface pour ces éléments (mais aussi pour les autres : K, Na, O, P, Si, Ti et Zn) a été réalisé. Le résultat est présenté à la Figure V-57.

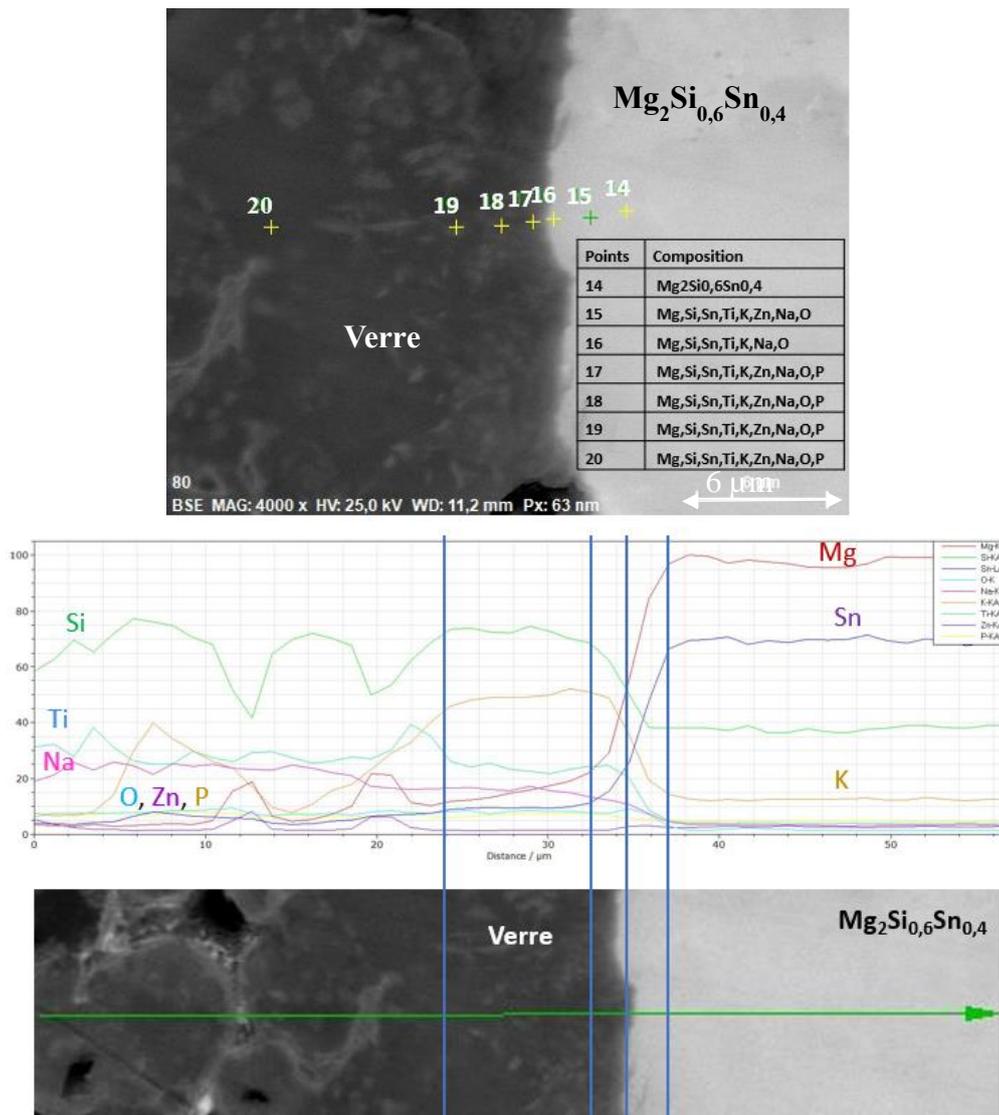


Figure V-57 : Analyses compositionnelles et profils de concentration des éléments chimiques autour de l'interface revêtement de verre par *slurry*/alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ recuit 1 heure à $400^\circ C$ puis 30 minutes à $550^\circ C$ suivi d'une ATG à $500^\circ C$ pendant 200 heures sous air

Les profils de concentration chimique indiquent une diffusion des éléments du verre quasi nulle dans le matériau thermoélectrique, sauf pour le potassium. En revanche, la diffusion des éléments Mg et Sn de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ dans le verre est plus importante mais limitée à une distance de $20\ \mu m$ par rapport à l'interface.

Le revêtement vitrocéramique constitue une protection efficace pour l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ à $500^\circ C$ au moins pendant 200 heures. La poursuite du développement d'un revêtement à base de la poudre de verre AGS consistera à définir un protocole expérimental parfaitement reproductible et à s'assurer de la tenue du revêtement en conditions d'oxydation cyclique.

V.6 Conclusions

L'étude de la résistance à l'oxydation de l'alliage HMS $MnSi_{1,77}$, intervenant dans la fabrication des GTEs ayant montré qu'il était stable à $400^\circ C$ durant au moins 820 cycles d'oxydation cyclique, le développement d'un revêtement protecteur à l'oxydation a été focalisée sur les alliages $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$. L'étude bibliographique a révélé deux types de revêtements prometteurs, par pulvérisation de nitrure de bore inerte et par réactivité du dépôt avec l'alliage $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ afin de former des siliciures ou des oxydes stables dans l'environnement imposé. C'est pourquoi des revêtements du même type ont été élaborés en ayant recours à plusieurs techniques expérimentales : frittage par SPS, nickelage électrochimique, pack cémentation et dépôts par pulvérisation (*slurry*, PVD et spray).

Après dépôt de BN et un recuit à $400^\circ C$ pendant 200 heures sous air, le revêtement présente une morphologie régulière et homogène avec une épaisseur moyenne d'environ $50 \mu m$. Ce résultat est conforme à ceux obtenus dans la littérature. De plus, le dépôt ne provoque pas de fissure après le refroidissement jusqu'à la température ambiante malgré la différence importante de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux. Cependant, en suivant le cahier des charges initial de HBOB (température d'utilisation plus élevée), l'étude a montré que le revêtement n'adhère pas et qu'il est friable.

Les analyses par MEB ne révèlent pas la formation d'une phase ternaire dans le cas des revêtements à base de siliciures $FeSi_2$, $TiSi_2$, et $CrSi_2$ frittés par SPS avec MGS, ce qui est conforme aux diagrammes d'équilibres. Si ce résultat est intéressant parce que les éléments du matériau thermoélectrique ne diffusent pas, le MGS présente cependant des fissurations importantes apparues vraisemblablement lors du refroidissement et dues à la différence importante de coefficient de dilatation thermique entre le matériau thermoélectrique et le revêtement. A l'inverse, l'observation par MEB confirme la réactivité entre Ni_2Si ou Al et le matériau thermoélectrique : une phase ternaire ou quaternaire se forme à l'interface. La cartographie X des éléments a révélé la diffusion des éléments de part et d'autre de l'interface : si le nickel ne diffusent quasiment pas, l'étain diffuse en faible quantité par l'intermédiaire des joints de grains du composé Ni_2Si sur une profondeur plus de $50 \mu m$ et l'aluminium diffuse en faible quantité par l'intermédiaire des joints de grains du MGS sur une profondeur de moins de $20 \mu m$. On note également la présence de fissures dans le matériau MGS aussi bien perpendiculaires à l'interface que parallèles.

En se basant sur ces résultats, la poursuite du développement d'un revêtement à base métallique sur MGS a consisté à le déposer à température intermédiaire dans un premier temps

puis à effectuer un traitement thermique supplémentaire afin de réduire les contraintes résiduelles et donc les fissures dans MGS. Ainsi, la technique de dépôt retenue est la pulvérisation magnétron dans le cas du dépôt de Ti ; le nickelage électrochimique est retenu dans le cas du Ni ; dans le cas de l'Al, les deux techniques retenues sont la pack cémentation et le dépôt avec une *slurry*. L'étude d'un revêtement à base de Fe et de Cr n'a pas été approfondie.

Comme l'illustrent les cartographies X élémentaires, la zone d'inter-diffusion est d'environ $2\ \mu\text{m}$ de part et d'autre de l'interface, que ce soit dans le cas de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu ou dans le cas de l'alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ revêtu. Les éléments du substrat diffusent en partie dans le revêtement de Ti depuis l'interface. Le titane diffuse dans les deux matériaux. L'inter-diffusion des éléments démontre la réactivité entre le revêtement de Ti et le matériau et son adhérence. Le $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ revêtu par du Ti a une durée de vie de l'ordre de 90 heures à 500°C sous air bien supérieure à $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ sans revêtement (2,5 h).

Le nickelage électrochimique n'a pas permis d'obtenir un revêtement adhérent : un dégagement de dihydrogène dans le bain à la surface du substrat perturbe le dépôt.

Ce travail a montré la faisabilité de déposer un revêtement d'aluminium sur les matériaux thermoélectriques $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ et $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ par pack cémentation. Les résultats ont mis en évidence une sublimation du magnésium lorsque le traitement a lieu sous vide secondaire. En revanche, le traitement sous argon a limité ce phénomène. Toutefois, si le revêtement est adhérent, il est nécessaire de poursuivre la caractérisation autour de l'interface pour s'en assurer. De plus, la présence de fissures, déjà observée lors de l'étude de l'interface Al/ $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ frittée par SPS, pose problème. Une technique de dépôt réalisée à température ambiante (par une *slurry*) est privilégiée. Cependant, bien que la couche déposée avec une *slurry* soit plus dense et adhère à la surface du substrat et que son épaisseur moyenne soit d'environ $500\ \mu\text{m}$, les cartographies X élémentaires indiquent que la couche d'aluminium ne constitue pas une barrière de diffusion pour les éléments constitutifs de l'alliage MGS.

Suite à ces dépôts d'aluminium avec une *slurry*, cette technique simple de mise en œuvre a été appliquée deux fois de suite avec une poudre de verre boro-silicaté dont la taille moyenne des particules est de $3,5\ \mu\text{m}$ et dont le coefficient de dilatation thermique est similaire à celui de MGS. L'aspect extérieur de la morphologie du revêtement se présente sous la forme de petites particules de verre réparties de manière homogène sur la totalité de la surface de l'alliage. Après séchage à l'air, l'alliage « doublement revêtu » a été recuit sous air à 400°C pendant 1 heure puis à 550°C pendant 30 minutes. L'état de surface de l'échantillon revêtu après traitement thermique est rugueux mais ne montre pas de défaut macroscopique. L'interface entre le revêtement

vitrocéramique et MGS est continue. Le revêtement adhère bien au MGS, avec une épaisseur moyenne d'environ 250 μm . De plus, nous n'avons pas remarqué d'oxydation de l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ lors du traitement thermique sous air. L'absence de fissures à l'interface, dans le revêtement et dans le MGS démontre la bonne compatibilité thermomécanique entre le verre sélectionné et l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Les résultats de l'ATG ont montré une excellente résistance à l'oxydation de l'alliage grâce au revêtement vitrocéramique. Après 200 heures à 500°C, la prise de masse est négligeable ($\sim 0,20$ mg/cm^2). Par comparaison, la prise de masse d'un alliage de même composition non revêtu est de 14 mg/cm^2 au bout de quelques heures (2,5 h). Ce revêtement vitrocéramique constitue donc une excellente barrière de protection contre l'oxydation de $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ à 500°C.

L'interface entre le revêtement et le MGS « doublement revêtu » a fait l'objet d'une caractérisation microstructurale par MEB. Aucune fissure n'est visible dans le revêtement vitrocéramique ou l'alliage thermoélectrique. L'épaisseur moyenne de la couche de revêtement est d'environ 260 μm . Cependant, si le revêtement est totalement couvrant, son épaisseur n'est pas constante et par endroits elle est inférieure à 20 μm .

Une diffusion du magnésium et de l'étain est observée dans le verre, limitée à une distance de 20 μm par rapport à l'interface. Cependant, il est difficile d'affirmer s'ils restent à l'état métallique ou s'ils réagissent avec de l'oxygène diffus. Les profils de concentration chimique indiquent une diffusion des éléments du verre quasi nulle dans le matériau thermoélectrique, sauf pour le potassium.

Le revêtement vitrocéramique constitue la protection la plus efficace pour l'alliage $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ à 500°C au moins pendant 200 heures. La poursuite du développement d'un revêtement à base de la poudre de verre consistera à définir un protocole expérimental parfaitement reproductible et à s'assurer de la tenue du revêtement en conditions d'oxydation cyclique.

V.7 Références bibliographiques

- [1] K. Yin, Q. Zhang, Y. Zheng, X. Su, X. Tang, et C. Uher, « Thermal stability of $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ under different heat treatment conditions », *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n° 40, p. 10381-10387, 2015.
- [2] J. Tani, M. Takahashi, et H. Kido, « Fabrication of oxidation-resistant β - $FeSi_2$ film on Mg_2Si by RF magnetron-sputtering deposition », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 488, p. 4, 2009.
- [3] T. Sakamoto, T. Iida, Y. Honda, M. Tada, T. Sekiguchi, K. Nishio, Y. Kogo et Y. Takahashi, « The use of transition-metal silicides to reduce the contact resistance between the electrode and sintered n-type Mg_2Si », *Journal of Electr Mater.*, vol. 41, p. 1805–1810, 2012.
- [4] J. de Boor, D. Droste, C. Schneider, J. Janek, et E. Mueller, « Thermal stability of magnesium silicide/nickel contacts », *Journal of Elec Materi*, vol. 45, no 10, p. 5313-5320, 2016.
- [5] G. Skomedal, N. R. Kristiansen, M. Engvoll, et H. Middleton, « Methods for enhancing the thermal durability of high-temperature thermoelectric materials », *Journal of Electr Materials*, vol. 43, p.1946–1951, 2014.
- [6] L. Zhang, X. Chen, Y. Tang, L. Shi, G. J. Snyder, J. B. Goodenough, et J. Zhou, « Thermal stability of $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ in inert gases and atomic-layer-deposited Al_2O_3 thin film as a protective coating », *Journal of Materials Chemistry A*, p. 6, 2016.
- [7] D. S. Williams, « Elastic stiffness and thermal expansion coefficient of boron nitride films », *Journal of Applied Physics*, vol. 57, n° 6, p. 2340-2342, 1985.
- [8] M. Tokita, « Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering », *Materials science forum*, vol. 308-311, p. 83-88, 1999.
- [9] M. Van Rossum et K. Maex, « Properties of metal silicides », *INSPEC publications*, vol. 14, p. 335, 1995.
- [10] J. Lacaze et B. Sundman, « An assessment of the Fe-C-Si system », *Metallurgical Transactions A*, vol. 22, n° 10, p. 2211-2223, 1991.
- [11] M. Lindholm, « A thermodynamic description of the Fe-Cr-Si system with emphasis on the equilibria of the sigma (G) phase », *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 18, n° 5, p. 9, 1997.
- [12] Y. Yuan, F. Pan, D. Li, et A. Watson, « The re-assessment of the Mg–Zn and Fe–Si systems and their incorporation in thermodynamic descriptions of the Al–Mg–Zn and Fe–Si–Zn systems », *Calphad*, vol. 44, p. 54-61, 2014.
- [13] N. Saunders et A.P. Miodownik, « CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) », Pergamon, 1998.
- [14] V. Zwicker, « Reactions between some magnesium alloys and liquid cast iron », *Z. Metallkunde*, vol. 45, p. 31–35, 1954.
- [15] P. J. Guichelaar, P. K. Trojan, T. McCluhan, et R. A. Flinn, « A new technique for vapor pressure measurement applied to the Fe–Si–Mg system », *Metall Mater Trans B*, vol. 2, n° 12, p. 3305-3313, 1971.
- [16] Y.A. Ageev et S.A. Archugov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.*, vol. 36, p. 78–80, 1984.
- [17] D. Pierre, M. Peronnet, F. Bosselet, J. C. Viala, et J. Bouix, « Solid-liquid phase equilibria at 727 °C in the ternary system Fe-Mg-Si », *Journal of Phase Equilibria*, vol. 21, n° 1, p. 78-86, 2000.
- [18] F. Löffler, G. Sauthoff, et M. Palm, « Phase equilibria in the Fe–Mg–Si system », *International journal of materials*, vol. 102, n° 8, p. 1042-1047, 2011.
- [19] H.H. Normann, H. Thoresen, J.E. Tibballs, et C.J. Simensen, *Proc. Conf. on Light Metals*, Amsterdam, Netherlands, p. 823, 1990.
- [20] Y. Du, J.R. Zhao, C. Zhang, H.L. Chen, et L.J. Zhang, « Thermodynamic modeling of the Fe-Mg-Si system », *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, vol. 43, p. 39-56, 2007.
- [21] S. Cui et I.-H. Jung, « Thermodynamic assessments of the Fe-Si-Cr and Fe-Si-Mg systems », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 48, no 9, p. 4342-4355, 2017.
- [22] T. Sakamoto, Y. Taguchi, T. Kutsuwa, K. Ichimi, S. Kasatani, et M. Inada, « Investigation of barrier-layer materials for Mg_2Si/Ni interfaces », *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, p. 1321–1327, 2016.

- [23] H. J. Seifert, H. L. Lukas, et G. Petzow, « Thermodynamic optimization of the Ti-Si system », *Zeitschrift fuer Metallkunde*, vol. 87, p. 2-13, 1996.
- [24] Y. Yang, B. P. Bewlay, et Y. A. Chang, « Thermodynamic modeling of the Hf-Ti-Si ternary system », *Intermetallics*, vol. 15, n° 2, p. 168-176, 2007.
- [25] M. Fiore, F. Beneduce Neto, et C.R. de Farias Azevedo, « Assessment of the Ti-rich corner of the Ti-Si phase diagram: the recent dispute about the eutectoid reaction », *Materials Research*, vol. 19, n°4, p. 942-953, 2016.
- [26] H. Okamoto, « Cr-Si (Chromium-Silicon) », *Journal of Phase Equilibria*, vol. 22, n° 5, p. 593-593, 2001.
- [27] Y.A. Chang, *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 242, p. 1509-1515, 1968.
- [28] W. Jeitschko, H. Nowotny, et F. Benesovsky, « Verbindungen vom Typ T_5M_3X », *Monatshefte für Chemie*, vol. 95, n° 4, p. 1242-1246, 1964.
- [29] J. D. Corbett, E. Garcia, A. M. Guloy, W.-M. Hung, Y.-U. Kwon, et E. A. Leon-Escamilla, « Widespread interstitial chemistry of Mn_5Si_3 -type and related phases. Hidden impurities and opportunities », *Chem. Mater.*, vol. 10, n° 10, p. 2824-2836, 1998.
- [30] A. J. Thom, V. G. Young, et M. Akinc, « Lattice trends in $Ti_5Si_3Z_x$ ($Z=B,C,N,O$ and O) », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 296, no 1, p. 59-66, 2000.
- [31] C. A. Coughanowr, I. Ansara, et H. L. Lukas, « Assessment of the Cr_2Si System », *Calphad*, vol. 18, n° 2, p. 125-140, 1994.
- [32] Y. Du et J. C. Schuster, « Experimental reinvestigation of the Cr-Si-Si partial system and update of the thermodynamic description of the entire Cr-Si system », *Journal of Phase Equilibria*, vol. 21, n° 3, p. 281-286, 2000.
- [33] H. Chen, Y. Du, et J. C. Schuster, « On the melting of Cr_5Si_3 and update of the thermodynamic description of Cr-Si », *Calphad*, vol. 33, no 1, p. 211-214, 2009.
- [34] T. F. Villela, « Modelagem termodinâmica do sistema Cr-Si-B e avaliação experimental de pontos críticos na região rica em cromo », thèse Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.
- [35] V.M. Chad, « Avaliação experimental da seção isotérmica a $1200^\circ C$ da projeção liquidus na região rica em Cr do sistema Cr-Si-B », thèse Universidade de São Paulo, 2007.
- [36] H. W. Allison et H. Samelson, « Diffusion of aluminum, magnesium, silicon, and zirconium in nickel », *Journal of Applied Physics*, vol. 30, n° 9, p. 1419-1424, 1959.
- [37] L. Kaufman, « Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-VI », *Calphad*, vol. 3, no 1, p. 45-76, 1979.
- [38] J. Miettinen, « Thermodynamic description of Cu-Mg-Ni and Cu-Mg-Zn systems », *Calphad*, vol. 32, p. 389-398, 2008.
- [39] W. Buchholz et H. Schuster, « Intermetallic phases with b35-superstructure and relationship to lithium-iron-germanium ($LiFe_6Ge_6$) », *ChemInform*, vol. 13, 1982.
- [40] K. L. Holman, E. Morosan, P. A. Casey, L. Li, N. P. Ong, T. Klimczuk, C. Felser, et R. J. Cava, « Crystal structure and physical properties of $Mg_6Cu_{16}Si_7$ -type $M_6Ni_{16}Si_7$, for $M = Mg, Sc, Ti, Nb,$ and Ta », *Mate Res Bull*, vol. 43, n° 1, p. 9-15, 2008.
- [41] D. Noréus, L. Eriksson, L. Göthe, et P.-E. Werner, « Structure determination of Mg_2SiNi_3 », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 107, n° 2, p. 345-349, 1985.
- [42] G. H. Li et R. A. Varin, « Effect of Ni content on the microstructure, microhardness and fracture toughness of magnesium silicide ternary alloy », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 183, n° 1, p. 145-155, 1994.
- [43] R. A. Varin et G.-H. Li, « Microstructure and mechanical properties of $Mg_{33-x}Si_xNi_{67}$ intermetallic composite alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 192-193, p. 59-68, 1995.

- [44] Y. K. Song et R. A. Varin, « New intermetallic phases in the Ni-Si-Mg ternary system », *Intermetallics*, vol. 6, n° 1, p. 43-59, 1998.
- [45] Y. Zeng, L. O. Dreval, O. I. Dovbenko, Y. Du, S. Liu, B. Hu, P. G. Agraval, et M. A. Turchanin, « Thermodynamic assessment of the Mg–Ni–Si System », *Powder Metall Met Ceram*, vol. 59, n° 3, p. 209-223, 2020.
- [46] K. Mizuno, A. Nylund, et I. Olefjord, « Surface analysis of oxide formed during heat treatment of Al–Mg–Si alloys », *Materials Science and Technology*, vol. 12, n° 4, p. 306-314, 1996.
- [47] G. Zhiqiang, M. Donghui, Y. Xiaoguang, et D. Xue, « Effect of Mg addition on the foaming behaviour of $AlSi_7$ based alloy prepared by powder metallurgy method », *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 45, n° 12, p. 3068-3073, 2016.
- [48] N. Chakraborti et H.L. Lukas, « Aluminium-Magnesium-Silicon », Ternary Alloys, VCH Weinheim, 1993.
- [49] R. Bianco, M. A. Harper, et R. A. Rapp, « Codepositing elements by halide-activated pack cementation », *JOM*, vol. 43, n° 11, p. 68-73, 1991.
- [50] L. L. Siegle, « Thermodynamics and kinetics of pack cementation processes », dans *Surface Engineering: Surface Modification of Materials*, R. Kossowsky et S. C. Singhal, Éd., Dordrecht Netherlands, Springer, p. 345-369, , 1984
- [51] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition*, 2nd ed. Norwich, NY: Noyes Publications, 1999.
- [52] C. Zhong, F. Liu, Y. Wu, J. Le, L. Liu, M. He, J. Zhu, et W. Hu, « Protective diffusion coatings on magnesium alloys: A review of recent developments », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 520, p. 11-21, 2012.
- [53] T.V. Aller, « Treatment of metals », United States Patent OfficeUS1155974A, 1915.
- [54] I. Shigematsu, M. Nakamura, N. Saitou, et K. Shimojima, « Surface treatment of AZ91D magnesium alloy by aluminum diffusion coating », *Journal of Materials Science Letters*, vol. 19, p. 473–475, 2000.
- [55] A. Roine et P. Bjorklund « Outokumpu HSC chemistry for windows: chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database », HSC Chemistry ® 5.0, Pori, Finland: Outokumpu, 1999.
- [56] G. W. Goward et D. H. Boone, « Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys », *Oxidation of Metals*, vol. 3, n° 5, p. 475-495, 1971.
- [57] M. C. Galetz, X. Montero, M. Mollard, M. Günthner, F. Pedraza, et M. Schütze, « The role of combustion synthesis in the formation of slurry aluminization », *Intermetallics*, vol. 44, p. 8-17, 2014.
- [58] B. Grégoire, G. Bonnet, et F. Pedraza, « Development of a new slurry coating design for the surface protection of gas turbine components », *Surface and Coatings Technology*, vol. 374, p. 521-530, 2019.
- [59] A. Agüero, M. Gutiérrez, et V. González, « Deposition process of slurry iron aluminide coatings », *Materials at High Temperatures*, vol. 25, n° 4, p. 257-265, 2008.
- [60] H. Omar, D. P. Papadopoulos, S. A. Tsipas, et H. Lefakis, « Aluminizing nickel foam by a slurry coating process », *Materials Letters*, vol. 63, n° 16, p. 1387-1389, 2009.
- [61] J. M. LeBeau et Y. Boonyongmaneerat, « Comparison study of aqueous binder systems for slurry-based processing », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 458, n° 1-2, p. 17-24, 2007.
- [62] V. Kolarik, M. del M. Juez-Lorenzo, et H. Fietzek, « Oxidation of micro-sized spherical aluminium particles », *Materials Science Forum*, vol. 696, p. 290-295, 2011.
- [63] Y. Zhang et J. Binner, « Tape casting aqueous alumina suspensions containing a latex binder », *Journal of Materials Science*, vol. 37, p. 1831–1837, 2002.

- [64] S. Mei, J. Yang, X. Xu, S. Quaresma, S. Agathopoulos, et J. M. F. Ferreira, « Aqueous tape casting processing of low dielectric constant cordierite-based glass-ceramics—selection of binder », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, n° 1-2, p. 67-71, 2006.
- [65] P. Stoyanov, S. Akhter, et J. M. White, « XPS study of metal/polymer interaction: Evaporated aluminum on polyvinyl alcohol polymer », *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, n° 9, p. 509-515, 1990.
- [66] S. A. Umoren, O. Ogbobe, P. C. Okafor, et E. E. Ebenso, « Polyethylene glycol and polyvinyl alcohol as corrosion inhibitors for aluminium in acidic medium », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, n° 6, p. 3363-3370, 2007.
- [67] J. C. J. F. Tacx, H. M. Schoffeleers, A. G. M. Brands, et L. Teuwen, « Dissolution behavior and solution properties of polyvinylalcohol as determined by viscometry and light scattering in DMSO, ethyleneglycol and water », *Polymer*, vol. 41, n° 3, p. 947-957, 2000.
- [68] D. Hotza et P. Greil, « Review: aqueous tape casting of ceramic powders », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 202, n° 1, p. 206-217, 1995.
- [69] B. Rannou, F. Velasco, S. Guzmán, V. Kolarik, et F. Pedraza, « Aging and thermal behavior of a PVA/Al microspheres slurry for aluminizing purposes », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 134, n° 1, p. 360-365, 2012.
- [70] S. Zinelis, A. Tsetsekou, et T. Papadopoulos, « Thermal expansion and microstructural analysis of experimental metal-ceramic titanium alloys », *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 90, n° 4, p. 332-338, 2003.
- [71] F. D'Isanto, F. Smeacetto, M. J. Reece, K. Chen, et M. Salvo, « Oxidation protective glass coating for magnesium silicide based thermoelectrics », *Ceramics International*, vol. 46, n° 15, p. 24312-24317, 2020.
- [72] P. Nieroda, K. Mars, J. Nieroda, J. Leszczyński, M. Król, E. Drożdż, P. Jeleń, M. Sitarz, et A. Koleżyński, « New high temperature amorphous protective coatings for Mg_2Si thermoelectric material », *Ceramics International*, vol. 45, n° 8, p. 10230-10235, 2019.
- [73] H. Ning, M. J. Reece, F. Smeacetto, et M. Salvo, « Oxidation protective glass–ceramic coating for higher manganese silicide thermoelectrics », *J. Mater. Sci.*, vol. 51, n° 20, p. 9484-9489, 2016.
- [74] M. Salvo, F. Smeacetto, F. D'Isanto, G. Viola, P. Demitri, F. Gucci, et M.J. Reece « Glass-ceramic oxidation protection of higher manganese silicide thermoelectrics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, p. 66-71, 2018
- [75] H. Dong, X. Li, X. Huang, Y. Zhou, W. Jiang, et L. Chen, « Improved oxidation resistance of thermoelectric skutterudites coated with composite glass », *Ceramics International*, vol. 39, n° 4, p. 4551-4557, 2013.
- [76] Y.-S. Park, T. Thompson, Y. Kim, J. R. Salvador, et J. S. Sakamoto, « Protective enamel coating for n- and p-type skutterudite thermoelectric materials », *J. Mater. Sci.*, vol. 50, n° 3, p. 1500-1512, 2015.
- [77] K. Zawadzka, E. Godlewska, K. Mars, M. Nocun, A. Kryształ, et A. Czyska-Filemonowicz, « Enhancement of oxidation resistance of $CoSb_3$ thermoelectric material by glass coating », *Materials & Design*, vol. 119, p. 65-75, 2017.
- [78] É. Schmucker, « Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires », Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, 2017.
- [79] P. Li, S. Wang, J. Liu, M. Feng, et X. Yang, « Effects of B_2O_3 content and sintering temperature on crystallization and microstructure of CBS glass–ceramic coatings », *Applied Surface Science*, vol. 356, p. 1180-1188, 2015.

Conclusion générale

La fabrication de générateurs thermoélectriques (GTEs) à partir de matériaux avancés reste encore de nos jours un challenge technologique avec de nombreux verrous à surmonter que ce soit au niveau :

- des matériaux (de type n et p aux performances thermoélectrique et mécaniques équivalentes composés de préférence d'éléments non toxiques, abondants sur Terre et donc non coûteux, faciles à fabriquer par une technologie de production de masse),

- de l'assemblage (identification de barrières de diffusion pour empêcher l'inter-diffusion à haute température des éléments des matériaux TE et des électrodes métalliques servant à relier électriquement les jambes, minimisation des résistances électriques et thermiques aux différentes interfaces, maîtrise des contraintes thermomécaniques, protection des GTEs contre l'oxydation dans des conditions de travail sous air à hautes températures),

- ou encore de leur intégration pour une utilisation spécifique (échangeurs de chaleur souvent nécessaires).

A cela s'ajoute, pour une production de masse, le coût de fabrication par rapport au Watt produit.

La société française HotBock OnBoard (HBOB) fabrique des GTEs à base de siliciures, $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}(Sb)$ pour le type n et $MnSi_{1,7}$ pour le type p , réunissant les conditions matériaux énumérées précédemment mais présentant des défauts de fiabilité pour une utilisation à long terme sous air au voisinage de 400-500°C. Notre thèse s'inscrit dans cette problématique dans le cadre d'un programme de recherche soutenu par l'ANR (projet *RELIA*TEG pour RELIABLE ThermoElectric Generators) incluant comme partenaires HBOB, le CEA LITEN (Grenoble), le CIRIMAT (Toulouse) et l'IJL (Nancy), avec pour objectifs de déterminer les limites d'utilisation des matériaux (stabilité thermique sous air), de comprendre les mécanismes de décomposition et d'évaluer le potentiel de certains revêtements protecteurs pour améliorer leur résistance à l'oxydation.

Les tests de performance réalisés par le CEA sur des GTEs à quatre jambes montrent que la puissance obtenue, mesurée jusqu'à 450°C, est reproductible pour les 25 modules testés. Elle est toutefois environ 25 % inférieure à celle attendue pour un gradient de température de 400°C, comme le montre les simulations que nous avons réalisées à l'aide du logiciel Comsol MultiPhysics, indiquant que des améliorations peuvent être apportées au processus de fabrication. Néanmoins, la puissance surfacique obtenue est de 960 mW/cm², ce qui situe déjà les GTEs fabriqués au niveau de l'état de l'art. Des tests de stabilité des performances des

modules, réalisés par le CEA LITEN, ont montré que ceux-ci sont stables sous air à 250°C, durant 500 h ou sous 1000 cycles (150-250°C) et qu'ils commencent à se dégrader sous air dès 350°C par le biais d'un phénomène de peste lié à l'oxydation du matériau TE $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ du côté chaud du GTE. L'analyse microstructurale post-mortem que nous avons effectuée révèle que cette peste, avec la formation de MgO, Sn, SnO_2 entraîne le gonflement du haut de la jambe avec la création de fissures, engendrant une rupture mécanique de la jambe et la torsion de l'électrode supérieure d'argent. Sous vide, ce processus est ralenti mais la présence d'oxygène résiduel ne permet pas de totalement stabiliser le matériau. De plus, les analyses par tomographie X ont systématiquement montré sur tous les GTEs, un manque de brasure entre les électrodes et le matériau TE, n ou p , pouvant aussi engendrer des causes de défaillance.

Les travaux que nous avons menés visant l'étude de la stabilité thermique ont concerné les deux composés siliciures ($MnSi_{1,77}$, $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$) intervenant dans la fabrication des GTEs de la société HBOB, de même que $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$, substitut potentiel à $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Nous avons mis en évidence que $MnSi_{1,77}$, bien que dit stable sous air à 500°C, présente une couche superficielle riche en MnSi (métallique) après légère oxydation sous air à 500°C durant 200 h, ce qui peut être néfaste au fonctionnement d'un GTE. Le composé $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ s'oxyde doucement dès 350°C puis brutalement vers 500°C avec la décomposition totale du matériau en MgO, Sn, SnO_2 et Si. En mode isotherme, cette décomposition est effective au bout de 4h de traitement. Nous avons établi le mécanisme de décomposition et mis en évidence le rôle néfaste de l'étain libéré lors de la réaction $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4} + O_2 = 2 MgO + 0,6 Si + 0,4 Sn$. Les différences de coefficient de dilatation thermique (CET) entre les différents oxydes formés eux-mêmes et le matériau initial provoque des fissures favorisant à nouveau la diffusion de l'oxygène vers des couches plus profondes. A 400°C, le matériau $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ est stable sous air durant au moins 100 h, et résiste à au moins 400 cycles durant les tests d'oxydation cyclique. En raison d'une plus faible teneur en Sn, l'alliage $Mg_2Si_{0,9}Sn_{0,1}$ a une meilleure résistance à l'oxydation sous air que $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. A 500°C, le composé est stable durant plus de mille cycles en oxydation cyclique.

De nombreux efforts ont été déployés pour former un revêtement protecteur et améliorer la stabilité thermique de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x = 0,4$ et $0,1$). Nous nous sommes appuyés sur les quelques résultats bibliographiques existant clamant un pouvoir protecteur (les conditions de test sont néanmoins moins drastiques que celles que nous avons employées) et sur les diagrammes de phases binaires et ternaires des différents systèmes. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées : frittage par la méthode spark plasma sintering (SPS), nickelage électrochimique, pack cémentation, dépôts par pulvérisation (*slurry*, pulvérisation magnétron (PVD) et spray).

Bien qu'un spray de BN ait été décrit dans la littérature comme protecteur, nos essais de pulvérisation de BN ne se sont pas révélés concluants avec notamment des problèmes de fragilité et d'adhérence entre le BN et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ à 500°C.

La réactivité à l'interface entre le matériau TE ($\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$) et un autre siliciure (FeSi_2 , TiSi_2 , CrSi_2 et Ni_2Si) ou l'aluminium a été étudiée en réalisant des couples par SPS, l'objectif étant de former des siliciures ou des oxydes stables. Cette étude a mis en évidence la présence systématique de fissures dans $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ apparues vraisemblablement lors du refroidissement en raison de sa fragilité mécanique due à la différence importante de coefficient de dilatation entre le matériau TE et le revêtement. A l'inverse, la formation d'une phase ternaire ou quaternaire confirme la réactivité entre Ni_2Si ou Al et le matériau TE. La diffusion des éléments de part et d'autre de l'interface a été mise en évidence : si le nickel ne diffuse quasiment pas, l'étain diffuse en faible quantité par l'intermédiaire des joints de grains de Ni_2Si sur une profondeur plus de 50 μm et l'aluminium diffuse en faible quantité par l'intermédiaire des joints de grains de MGS sur une profondeur de moins de 20 μm . L'étude d'un revêtement à base de Fe et de Cr n'a pas été approfondie. Les revêtements à base de Ti, Ni et Al ont été ensuite développés en utilisant une technique spécifique pour chacun.

La technique de dépôt retenue est la pulvérisation magnétron dans le cas du dépôt de Ti. La zone d'inter-diffusion est d'environ 2 μm de part et d'autre de l'interface, quel que soit l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ revêtu. L'inter-diffusion des éléments démontre la réactivité entre le revêtement de Ti et le MGS et son adhérence. Le $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ revêtu par du Ti a une durée de vie de l'ordre de 90 heures à 500°C sous air bien supérieure à celle du matériau non revêtu (2,5 h).

La technique de dépôt retenue est le nickelage électrochimique dans le cas du Ni. Elle n'a pas permis d'obtenir un revêtement adhérent : un dégagement de dihydrogène dans le bain à la surface du substrat perturbe le dépôt de Ni.

Dans le cas de l'Al, les deux techniques retenues sont la pack cémentation et le dépôt avec une *slurry*. Ce travail a montré la faisabilité de déposer un revêtement d'aluminium sur les alliages $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ par pack cémentation. Si les résultats ont mis en évidence une sublimation du magnésium lorsque le traitement a lieu sous vide secondaire, ce phénomène est limité sous argon. Toutefois, si le revêtement est adhérent, il est nécessaire de poursuivre la caractérisation autour de l'interface pour s'en assurer. De plus, la présence de fissures, déjà observée lors de l'étude de l'interface Al/ $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ frittée par SPS, pose problème. Une technique de dépôt réalisée à température ambiante (par une *slurry*) est privilégiée. Cette fois, bien que la couche déposée soit plus dense et adhère à la surface du MGS et que son épaisseur moyenne soit

d'environ 500 μm . La couche d'aluminium ne constitue pas une barrière de diffusion pour les éléments constitutifs de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$.

Suite à ces dépôts d'aluminium avec une *slurry*, cette technique simple de mise en œuvre a été appliquée deux fois de suite sur une poudre de verre boro-silicaté dont la taille moyenne des particules est de 3,5 μm et dont le coefficient de dilatation thermique est similaire à celui de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$. L'alliage « doublement revêtu » recuit sous air à 400°C pendant 1 heure puis à 550°C pendant 30 minutes présente un état de surface rugueux mais ne montre pas de défaut macroscopique. L'interface entre le revêtement vitrocéramique et $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ est continue. Le revêtement adhère bien au MGS, avec une épaisseur moyenne d'environ 250 μm . De plus, nous n'avons pas remarqué d'oxydation de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ lors de traitement thermique sous air. L'absence de fissures à l'interface, dans le revêtement et dans le matériau démontre leur bonne compatibilité thermomécanique. Les résultats de l'ATG ont montré une excellente résistance à l'oxydation de l'alliage grâce au revêtement vitrocéramique, qui constitue donc une excellente barrière de protection contre l'oxydation de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ à 500°C (200 h).

Au cours de ce travail, nous avons donc identifié plusieurs causes possibles de défaillance des modules, liées :

- soit au matériau lui-même, avec :

i) la présence d'inhomogénéités de composition intrinsèques à la fois pour le type n et le type p qui conduisent à des résultats qui peuvent ne pas être reproductibles d'un échantillon à l'autre et à des oxydations précoces.

ii) une stabilité thermique intrinsèque faible de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$. L'utilisation de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ pourrait être une solution alternative, comme nous l'avons au cours de ce travail. Des GTEs à base de ces matériaux devraient être fabriqués et testés, car la tenue des matériaux dans un module est plus délicate que celle des matériaux seuls. Malgré tout, pour une utilisation optimale, tous les matériaux devraient être revêtus, ce que nous avons aussi tenté de réaliser dans cette thèse. Pour continuer le travail, notamment sur les revêtements verres, des tests de cyclage thermique sont nécessaires pour prouver la bonne résistance du matériau TE dans des conditions réelles d'utilisation. D'autres pistes d'amélioration sont encore possibles, en essayant de parfaire l'adhérence du verre sur le matériau TE.

iii) la présence d'impuretés (mélanges TiFe), liées au processus d'élaboration des matériaux, ayant des propriétés mécaniques différentes et engendrant le départ de fissures. Cela est à voir avec le fabricant des poudres initiales.

iv) la présence de micro-fissures initiales favorisant la diffusion de l'oxygène. Il faudrait peut-être modifier légèrement le programme de frittage des poudres.

v) des CETs très différents entre les deux matériaux TE (13×10^{-6} et $18 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour $\text{MnSi}_{1,77}$ et $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, respectivement) entraînent des dilatations différentes et des ruptures sur le GTE. Des composés $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type *p* dopés au lithium sont obtenus actuellement avec des facteurs de mérite *ZT* de l'ordre de 0,5 [1]. Ceci pourrait être une alternative pour minimiser à la fois la différence de CET entre les deux matériaux TE, et avec la brasure à l'argent (CET = $18 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), et ainsi améliorer les propriétés mécaniques globales du GTE. Les HMS de type *p* et les $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type *p* ont des facteurs de mérite *ZT* voisins, ce qui ne devrait donc pas modifier en soi la performance globale du GTE. De plus, un revêtement adapté au MGS de type *n* conviendra aussi au MGS de type *p*, puisque les matériaux sont de même nature. Un enrobage global pourrait ainsi être envisagé ce qui peut faciliter sa mise en œuvre.

vi) les coins des jambes ont été identifiés comme étant le point de départ des phénomènes de rupture : ce sont donc des zones particulièrement sensibles. L'utilisation d'échantillons cylindriques pourrait peut-être circonvier à ce problème.

- soit au procédé de fabrication des GTEs, avec :

i) le thermopressage de la brasure se fait sous air à 200°C (même si le $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ semble stable à cette température, du Mg est expurgé de la matrice causant une modification locale de la stœchiométrie et de la concentration des porteurs de charge). Il faudrait réaliser ce thermopressage sous argon.

ii) un manque de brasure a systématiquement été détecté sur tous les GTEs que nous avons caractérisés. Le brasage est certainement l'étape la plus délicate de la fabrication des GTEs. Une attention particulière doit être portée pour l'améliorer (choix de la brasure et mode d'application).

iii) une diffusion des matériaux a lieu pour la jambe *n*, notamment de l'or et de l'étain dans la brasure côté chaud. L'argent diffuse lui dans le matériau TE. Une barrière de diffusion devrait à minima être placée du côté chaud des GTEs.

Les perspectives générales de ce travail ont été données dans le paragraphe précédent avec les améliorations éventuelles que l'on pourrait apporter. Bien sûr, toutes ne sont pas de notre ressort.

Référence bibliographique

[1] J. de Boor, T. Dasgupta, U. Saparamadu, E. Müller, et Z. F. Ren, « Recent progress in p-type thermoelectric magnesium silicide based solid solutions », Mater. Today Energy, vol. 4, p. 105-121, 2017

Résumé

La conversion d'énergie à partir de la chaleur perdue par effets thermoélectriques (effet Seebeck) est une nouvelle source d'énergie renouvelable potentielle. La technologie thermoélectrique (TE) est néanmoins limitée à des applications terrestres de niche du fait de son faible rendement (5-6 %), mais aussi à cause des défis technologiques à surmonter pour éviter une dégradation des générateurs TE (GTE) employés. Notre thèse s'inscrit dans cette problématique dans le cadre d'un programme de recherche soutenu par l'ANR (projet RELIATEG) incluant comme partenaires la société HotBlockOnBoard (HBOB), le CEA LITEN, le CIRIMAT et l'IJL. L'objectif est de fiabiliser les GTE à base de siliciures, $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ pour le type n et de $MnSi_{1+y}$ pour le type p , fabriqués par HBOB pour une utilisation à long terme au voisinage de 400-500°C. Notre rôle consiste principalement à comprendre les mécanismes conduisant à leur fragilisation, notamment en ce qui concerne les problèmes d'oxydation du matériau $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Ceux-ci étant inévitables, nous nous sommes tournés vers la solution de trouver un revêtement protecteur et de tester la stabilité thermique sous air d'un matériau $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, moins sensible.

Après avoir établi une synthèse bibliographique traitant des notions de base de la TE, de l'état de l'art des matériaux TE et justifié le choix des matériaux utilisés par HBOB, nous présentons les diverses étapes de la fabrication des GTE et les techniques expérimentales utilisées pour caractériser la microstructure des matériaux TE et leur stabilité thermique. Les tests de performance réalisés sur des GTE à quatre jambes montrent que la puissance obtenue, mesurée jusqu'à 450°C, est reproductible pour les 25 modules testés. Elle est toutefois environ 25 % plus faible que celle que l'on pourrait atteindre avec un GTE parfait, comme le montre les simulations que nous avons réalisées à l'aide du logiciel Comsol MultiPhysics. Les tests de stabilité ont montré que les modules sont stables sous air à 250°C, durant 500 h ou sous 1000 cycles, et qu'ils commencent à se dégrader sous air dès 350°C par le biais d'un phénomène de peste lié à l'oxydation du matériau TE $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ du côté chaud du GTE. Sous vide, ce processus est ralenti mais la présence d'oxygène résiduel ne permet pas de totalement stabiliser le matériau. A 500°C sous air, la peste est observée dès 3 heures de test. Les tests d'oxydation menés sur les deux matériaux à teneur en Sn différente ont permis de montrer le rôle déterminant de l'étain sur les phénomènes d'oxydation. Un modèle expliquant le phénomène de peste a pu être développé grâce à l'analyse combinée des résultats obtenus par des mesures thermogravimétriques, microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X. En nous appuyant sur la bibliographie et sur les diagrammes de phases des différents systèmes, des revêtements protecteurs céramiques, siliciures métalliques, métaux et verres ont été étudiés. Plusieurs voies de dépôt ont été explorées : frittage par Spark Plasma Sintering, nickelage électrochimique, pack cémentation, dépôts par pulvérisation (slurry, PVD et spray). Les revêtements les plus prometteurs ont été obtenus avec un verre dont le CET est proche de celui du matériau de type n .

Mots clés : **GTEs, $MnSi_{1+x}$, $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, revêtements, oxydation, stabilité thermique**

Abstract

Energy conversion from waste heat through thermoelectric effects (Seebeck effect) is a potential new renewable energy source. The thermoelectric (TE) technology is nevertheless limited to niche terrestrial applications due to its low efficiency (5-6%), but also due to the technological challenges to be overcome to avoid a degradation of the TE generators (TEG). Our thesis is devoted to this problem within the framework of a research program supported by the ANR (RELIATEG project) including HotBlockOnBoard (HBOB), CEA LITEN, CIRIMAT and IJL as partners. The objective is to make reliable the TEG, manufactured by HBOB, based on silicides, $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (n-type) and $MnSi_{1+y}$ (p-type), for long-term use in the vicinity of 400-500°C. Our main role is to understand the mechanisms leading to their embrittlement, particularly to the oxidation problems linked to the $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$ material. As they are unavoidable, we turned to the solutions of finding a protective coating and/or testing the thermal stability under air of a $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ material, less sensitive to oxidation.

After a bibliographical synthesis of the basic concepts of TE and of the state of the art of TE materials, the choice of materials used by HBOB have been justified. The various stages of TEG manufacturing and the experimental techniques used to characterize the microstructure of TE materials and their thermal stability are presented. The performance tests performed on TEGs show that the power obtained, measured up to 450°C, is reproducible for the 25 devices tested. However, it is about 25% lower than what one could achieve with a perfect TEG, as shown by the simulations we carried out using the Comsol MultiPhysics software. The stability tests showed that the devices are stable under air at 250°C, for 500 hours or under 1000 cycles, and that they begin to degrade under air at 350°C through a pesting phenomenon linked to the oxidation of $Mg_2Si_{0,6}Sn_{0,4}$. Under vacuum, this process is slowed down but the presence of residual oxygen does not completely stabilize the material. At 500°C under air, the pesting is observed from 3 hours of testing. The oxidation tests carried out on the two materials with different Sn content showed the significant role of tin on the oxidation phenomena. A model explaining the pesting phenomenon was developed by the combined analyses of results obtained by thermogravimetric measurements, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. On the basis of bibliography and phase diagrams of the different systems, protective coatings based on ceramics, metallic silicides, metals and glasses have been studied. Several deposition methods were explored: sintering by Spark Plasma Sintering, electrochemical nickel plating, pack cementation, slurry, PVD and spray deposits. The most promising coatings were obtained with a glass whose CTE is close to that of the n-type material.

Keywords: **TEGs, $MnSi_{1+x}$, $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, coatings, oxidation, thermal stability**