



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>

Contribution à la recherche de matériaux de type «siliciures» résistant à l'environnement à haute température en vue d'applications dans le domaine de la thermoélectricité

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 7 décembre 2018

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

(mention chimie du solide)

par

Florian Brix

Composition du jury

<i>Président :</i>	Sylvie FOUCAUD	Professeur, Université de Limoges
<i>Rapporteurs :</i>	Claude ESTOURNÈS Olivier POLITANO	Directeur de recherche CIRIMAT, Toulouse Maître de Conférences HDR, Université Bourgogne-Franche-Comté
<i>Examineurs :</i>	Émilie GAUDRY Ioana POPA Pierre SALLOT	Professeur, Université de Lorraine Maître de conférences, Université Bourgogne-Franche-Comté Docteur, Ingénieur R&D Safran Tech
<i>Invités :</i>	Michel FRANÇOIS Clara DESGRANGES	Professeur, Université de Lorraine Docteur, Ingénieur R&D Safran Tech
<i>Directeur :</i>	Stéphane MATHIEU	Professeur, Université de Lorraine
<i>Co-Directeur :</i>	Michel VILASI	Professeur, Université de Lorraine

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'équipe 206, Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux de l'Institut Jean Lamour de Nancy. Je remercie ce laboratoire, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche ainsi que Safran Tech pour leurs soutiens financiers sans lesquels ma thèse n'aurait pu avoir lieu.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur le Professeur Stéphane Mathieu pour son soutien et ses conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Michel Vilasi pour sa forte implication, sa grande disponibilité et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie Madame Sylvie Foucaud, professeur à l'Université de Limoges, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury.

J'adresse également à Monsieur Claud Estournès, du CIRIMAT Toulouse, et à Monsieur Olivier Politano, l'Université de Bourgogne-Franche-Comté, toute ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je voudrais, témoigner toute ma gratitude à Madame le Professeur Émilie Gaudry, de l'Université de Lorraine, ainsi qu'à Monsieur Pierre Sallot, Ingénieur de Recherche à Safran Tech pour leur grande implication et écoute au cours de ces trois années de travail ainsi que pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je remercie aussi Madame Ioana Popa, Maître de conférences à l'Université de Bourgogne-Franche-Comté pour avoir accepté de prendre part mon jury de thèse.

Je remercie Clara Desgranges ingénieur de recherche à Safran Tech qui a suivi mon travail de près au cours de ces dernières années.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à ce travail. Je pense particulièrement à Monsieur le Professeur Michel François et Erik Elkaïm du Synchrotron Soleil, pour leur aide pour l'utilisation de l'effet anomal au synchrotron. Merci à tous les membres des Services Communs de diffraction des Rayons X (Ghouti Medjahdi) et de Microscopie Electronique et Microanalyse (Andreï Lecomte, et Christophe Morlot).

Je remercie Geoffroy Chevallier de la plate-forme frittage flash de Toulouse pour avoir

accepté de synthétiser mes échantillons.

Merci également à Bertrand Lenoir et Christophe Candolfi pour les mesures des propriétés thermoélectriques des matériaux.

Merci aussi à Lionel Aranda, Pierre-Jean Panteix et Thierry Schweitzer de l'équipe pour leur aide indispensable et leur soutien technique tout au long de ces trois ans.

Je remercie aussi les doctorants et stagiaires de l'équipe que j'ai côtoyé au cours de ces trois années pour la bonne ambiance de travail qu'ils ont contribué à créer. Je pense notamment à Léo, Richard, Younès, Éric, Melissa, Thomas, Victor, Vincent, Mickaël, Najat et Aude.

Je remercie les doctorants rencontrés dans les Vosges, Maxence, Anaëlle, Anna-Livia, Yohann, toujours partants pour aller boire un verre dans les moments difficiles. Enfin, merci à Hanna de m'avoir supporté au cours de ces deux années passés ensemble.

Table des matières

Introduction générale	1
Bibliographie	3
I Synthèse bibliographique	5
I.1 La thermoélectricité	6
I.1.1 L'effet Seebeck	6
I.1.2 Les modules thermoélectriques	7
I.1.2.1 Principe	7
I.1.2.2 Méthodes d'assemblage	8
I.1.3 Rendement théorique d'un module thermoélectrique	9
I.2 Propriétés de transport	12
I.2.1 Équation de transport de Boltzmann	13
I.2.2 Approximation du temps de relaxation (RTA)	14
I.3 Performances des différents matériaux thermoélectriques	15
I.3.1 Performances intrinsèques des différents matériaux	16
I.3.2 Méthodes d'améliorations des modules thermoélectriques	16
I.3.2.1 Élaboration de matériaux thermoélectriques à partir de poudres	17
I.3.2.2 Effet de la taille des grains	17
I.3.2.3 La nanostructuration	17
I.3.2.4 Modules segmentés	18
I.4 Les siliciures	19
I.4.1 La solution solide Si-Ge	20
I.4.1.1 Propriétés de transport	21
I.4.1.2 Propriétés thermoélectriques	21
I.4.2 Les siliciures de manganèse	23

Table des matières

I.4.2.1	Propriétés	23
I.4.2.2	Élaboration	25
I.4.2.3	Dopage et optimisation des propriétés	26
I.4.3	FeSi ₂	27
I.4.3.1	Structure	27
I.4.3.2	Propriétés thermoélectriques des siliciures de fer	29
I.4.4	Autres disiliciures semi-conducteurs	29
I.4.5	Propriétés de transports des disiliciures métalliques	30
I.5	Les siliciures ternaires et quaternaires	31
I.5.1	Les systèmes ternaires	32
I.5.1.1	Le système Mn-Fe-Si	32
I.5.1.2	Le système Ti-X-Si	32
I.5.1.3	Autres systèmes ternaires et quaternaires	34
I.5.2	Conclusion partielle	34
I.6	Comportement en oxydation des matériaux thermoélectriques	35
I.6.1	Vieillessement des modules	35
I.6.2	Comportement en oxydation des matériaux thermoélectriques	35
I.6.2.1	Généralités thermodynamiques	35
I.6.2.2	Résistance à l'oxydation de quelques matériaux thermo- électriques	37
I.6.2.3	Oxydation des disiliciures	38
I.6.2.4	Oxydation des siliciures ternaires et quaternaires	39
I.7	Conclusion de la synthèse bibliographique	39
	Bibliographie	40
II	Méthodes expérimentales et numériques	53
II.1	Méthodes expérimentales mises en œuvre	54
II.1.1	Fusion à induction haute fréquence	54
II.1.2	Fusion à l'arc	55
II.1.3	Broyage des poudres	55
II.1.4	Pressage unidirectionnel à chaud	56
II.1.4.1	Principe du frittage	56
II.1.4.2	Mise en œuvre du frittage	57
II.1.5	Spark Plasma Sintering (SPS)	57
II.1.6	Recuit d'homogénéisation	58

II.2	Matériel et mesures	58
II.2.1	Techniques de caractérisation	58
II.2.1.1	Tomographie des rayons X	58
II.2.1.2	Diffraction des rayons X	59
II.2.1.3	Microscopie électronique à balayage	59
II.2.2	Étude de l'oxydation	60
II.2.2.1	Analyses thermogravimétriques isothermes	60
II.2.2.2	Oxydation cyclique	61
II.2.3	Mesure de la dilatation thermique	61
II.2.4	Mesure des propriétés thermoélectriques	61
II.2.4.1	Mesure de la résistivité électrique	62
II.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	63
II.3.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	64
II.3.2	Approximations du potentiel d'échange et de corrélation	65
II.3.2.1	Approximation locale de la densité	65
II.3.2.2	Approximation du gradient généralisé	66
II.3.2.3	Les fonctionnelles hybrides ou méta	66
II.3.3	Base d'ondes planes et maillage de l'espace réciproque	67
II.3.4	Pseudopotentiels	69
II.3.5	Énergie de coupure	69
II.3.6	Calcul de quelques propriétés des composés	70
II.3.6.1	Enthalpie de formation	70
II.3.6.2	Énergie de cohésion des éléments purs	71
II.3.6.3	Barrières de diffusion	72
II.3.7	Calcul des propriétés électroniques	72
II.3.8	Le calcul <i>ab initio</i> pour les propriétés vibrationnelles	74
II.3.8.1	Calcul des courbes de dispersion des phonons	74
II.3.8.2	Calcul des propriétés élastiques	75
II.3.8.3	Approximation quasi harmonique	75
II.3.8.3.1	Principe	75
II.3.8.3.2	Pratique	76
II.3.8.4	Calcul du temps de vie des phonons	77
II.4	Effet anomal	77
II.4.1	Principe	77

Table des matières

II.4.2 Affinement par méthode de Rietveld	78
II.5 Conclusion	79
Bibliographie	79
III Choix des matériaux	85
III.1 Étude des siliciures quaternaires de type $X_3T_3CrSi_6$	86
III.1.1 Application de l'effet anomal à l'étude de la structure de $X_3T_3CrSi_6$	86
III.1.2 Investigation du processus de stabilisation $X_3T_3CrSi_6$	87
III.1.2.1 Calcul de l'énergie des sites occupés par le chrome	88
III.1.2.2 Calcul des paramètres de maille	89
III.1.2.3 Calcul des enthalpies de formation	90
III.1.3 Étude du diagramme quaternaire Ti-Fe-Mn-Si	93
III.1.4 Conclusion partielle	96
III.2 Calcul des propriétés électroniques	97
III.2.1 Propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs	97
III.2.1.1 Étude des fonctionnelles sur la structure de bande de Si et Si-Ge	98
III.2.1.2 Calcul de relaxation et structure de bande	99
III.2.1.3 Conclusion partielle	102
III.2.1.4 Propriétés de transports des matériaux semi-conducteurs Mn_4Si_7 $FeSi_2$	103
III.2.2 Calculs des propriétés vibrationnelles	107
III.2.2.1 Conclusion partielle	111
III.2.3 Propriétés électriques de ces composés ternaires	111
III.2.3.1 Densité d'états de structures stœchiométriques	112
III.2.3.2 Densités d'états de solutions solides	115
III.2.3.3 Propriétés de transports	116
III.2.4 Calcul de la constante de relaxation	118
III.3 Discussion sur les propriétés électroniques	120
III.3.1 Choix de l'interconnecteur	120
III.4 Conclusion	121
Bibliographie	121

IV Sélection des siliciures adaptés à la fabrication d'un module thermoélectrique	127
IV.1 Synthèses des siliciures	128
IV.1.1 Élaboration des différents siliciures par «Hot pressing»	128
IV.1.1.1 Synthèse de FeSi_2	128
IV.1.1.2 Synthèse des autres siliciures	130
IV.1.2 Résultat des synthèses SPS	132
IV.1.2.1 Paramètres et compacité	132
IV.1.2.2 Étude tomographique de la compacité	133
IV.1.2.3 Étude des propriétés thermoélectriques	134
IV.2 Étude de l'oxydation des siliciures	135
IV.2.1 Influence de la compacité sur l'oxydation	136
IV.2.2 Étude de l'oxydation isotherme	137
IV.2.2.1 Les produits d'oxydation	137
IV.2.2.2 Cinétique	139
IV.2.3 Étude de l'oxydation cyclique des matériaux	143
IV.2.4 Discussion	146
IV.3 Étude de l'interdiffusion dans les siliciures ternaires et quaternaires	146
IV.3.1 $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$	147
IV.3.2 TiSi_2	148
IV.3.3 Utilisation de TiMnSi_2 et TiFeSi_2	148
IV.3.3.1 Étude de la diffusion avec FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$	149
IV.3.3.2 Étude de l'interface TiMnSi_2 et TiFeSi_2	151
IV.4 Discussion	153
IV.4.1 Choix des jonctions	153
IV.4.2 Choix des interconnecteurs	154
IV.5 Conclusion	154
Bibliographie	155
V Fabrication d'un module thermoélectrique	157
V.1 Étude des coefficients de dilatation thermique	158
V.1.1 Mesure des coefficients de dilatation thermique des siliciures	158
V.1.2 Comparaison avec d'autres matériaux	159
V.1.3 Effet des éléments chimiques sur la dilatation	160
V.1.3.1 Comparaison du calcul et des mesures	160

Table des matières

V.1.3.2	Effet du Mn	161
V.1.3.3	Effet du Ti	162
V.1.4	Conclusion partielle	162
V.2	Résultats de synthèse d'interfaces par frittage	163
V.2.1	TiSi ₂ avec FeSi ₂ ou MnSi _{1,7}	163
V.2.2	TiFeSi ₂ /TiMnSi ₂	164
V.2.3	Ti ₃ Fe ₃ MnSi ₆ avec FeSi ₂ ou MnSi _{1,7}	165
V.3	Fabrication d'un module par frittage	166
V.3.1	Premier essai de fabrication avec alumine massive	167
V.3.2	Réalisation d'un module n'associant que des poudres	170
V.3.2.1	Principe	170
V.3.2.2	Choix du séparateur pour module horizontal	170
V.3.2.3	Optimisation des conditions de frittage	173
V.3.2.3.1	Détermination de la pression	173
V.3.2.3.2	Détermination du temps optimal de frittage	174
V.4	Étude des modules réalisés	175
V.4.1	Vieillissement des modules	175
V.4.1.1	Vieillissement structural	175
V.4.1.2	Vieillissement des interfaces	176
V.4.2	Étude de la résistivité des interfaces des modules	177
V.4.3	Discussion	178
V.5	Conclusion	180
	Bibliographie	180
Conclusion générale		183
1	Conclusion du travail de thèse	183
2	Perspectives	185
	Bibliographie	185
Table des figures		187
Liste des tableaux		193
A Fichiers INCAR		195
A.1	Relaxation	195
A.2	Fonctionnelles meta ou hybrides	196

A.2.1	mBJ	196
A.2.2	HSE06	196
A.2.3	DFT-D3	196
A.3	DOS	196
A.4	Méthode DFPT pour le calcul vibrationnel	196
B	Étude des couples de diffusion par calcul	197
C	Tenseurs élastiques des siliciures	199
D	Publication	201
	Bibliographie	212

Table des matières

Introduction générale

Avec l'augmentation du trafic aérien et les perspectives de croissance pour les années à venir, l'industrie aéronautique développe actuellement une recherche de pointe en matériaux afin de proposer des solutions aptes à répondre aux défis sociétaux actuels. Des progrès constants depuis une cinquantaine d'années dans ce domaine ont permis l'allègement des structures et l'augmentation des températures de fonctionnement. Par conséquent, la consommation des turbomachines a pu être réduite et la durée de vie des composants augmentée. Aujourd'hui, la recherche s'oriente sur différents axes, complémentaires, pour améliorer encore les rendements atteints par les turbines aéronautiques et également améliorer la détection des paramètres de vol. Cela passe par :

- Le développement de nouveaux matériaux à même de résister à des températures de fonctionnement encore plus élevées [1].
- L'allègement des structures, à l'aide d'alliages légers du type TiAl ou des composites à matrice polymère par exemple.
- Le suivi plus poussé de leurs propriétés en service afin d'en optimiser l'usage.

Ce suivi du vieillissement structural des matériaux, Structural Health Monitoring (SHM) s'appuie sur des capteurs placés en réseaux. Les données produites par ces capteurs peuvent être transmises de manière filaire ou sans fil. Le déploiement constant de nouveaux réseaux de capteurs complexifie le réseau électrique et la masse des câblages devient une donnée à prendre en compte en vue de minimiser le poids des turbomachines. D'autre part, le déploiement de matériaux composites à matrice polymère limite la possibilité de percer les cloisons pour introduire de nombreux câblages [2]. De nombreuses recherches s'orientent donc sur une alimentation à demeure des capteurs et une communication par un réseau sans fil (Wireless Sensor Network - WSN).

Différentes possibilités existent pour alimenter les capteurs à demeure. La première

Introduction générale

et la plus simple consiste à introduire des batteries d'alimentation sur place. Cependant, cette solution annule les allègements fournis par le WSN. D'autre part les batteries sont sensibles aux températures et ne peuvent être utilisées au-delà de 60 °C.

L'autre possibilité consiste en l'alimentation à demeure par récupération d'énergie à l'aide de modules de conversion. Deux technologies sont principalement envisagées à cet effet. La première technologie est l'utilisation de modules thermoélectriques qui permettent la conversion d'énergie thermique en énergie électrique directement disponible. La seconde est la récupération d'énergie aéroacoustique par des systèmes piézoélectriques [2].

La production d'énergie par l'intermédiaire de turbomachines s'accompagne d'une production de chaleur élevée. Des gradients thermiques élevés se forment et il est tentant d'envisager de les utiliser à des fins de conversion d'énergie. La technologie thermoélectrique permet d'utiliser cette chaleur pour produire de l'énergie nécessaire aux capteurs présentés plus haut. La mise en œuvre d'une telle solution contribuerait ainsi à limiter le recours aux câbles d'alimentation et permettrait également de monitorer des zones non-atteignables avec les technologies actuelles.

La société Safran porte un intérêt particulier à cette problématique de récupération d'énergie notamment à la conversion de la chaleur en électricité. Toutefois, bien que de nombreux dispositifs thermoélectriques aient été développés, atteignant parfois des rendements intéressants, il n'y a pas à ce jour de module capable de résister à des températures élevées sous air. L'intérêt de Safran à cette problématique l'a conduit à accompagner cette étude prospective portant sur les matériaux thermoélectriques résistants sous air à haute température.

En effet l'idée de ce travail mené au laboratoire IJL UMR 7198 en collaboration avec la société SAFRAN Tech est de mettre à profit les développements réalisés sur les matériaux de structure ou de revêtement développés par le passé par l'équipe de recherche pour concevoir un module thermoélectrique résistant à haute température. Ces études avaient en effet été menées avec l'objectif d'identifier des matériaux pour turbines fonctionnant à très haute température avec des températures de fonctionnement visées supérieures à 1300 °C. Les siliciures dont la teneur en Si est supérieure à 40% avaient été étudiés en tant que revêtements résistants à l'oxydation. Ils ont montré leur potentiel notamment pour protéger les alliages à base niobium [3, 4] ou vanadium [5] jusqu'à des températures de l'ordre de 1200°C. Les siliciures de molybdène, issus du système Mo-Si-B, sont également

bien connus pour leur aptitude à protéger les alliages au molybdène [6].

Le sujet de cette thèse est donc l'étude de siliciures connus pour leurs capacités à conserver leur intégrité en température afin de réaliser des modules thermoélectriques pouvant fonctionner à des températures optimales de l'ordre de 700 °C. À cette fin, il est nécessaire d'étudier leur fonctionnement à des températures supérieures ; une température de 900 °C a donc été choisie.

La première partie de ce mémoire présente, à travers un exposé bibliographique, la démarche suivie au cours de ce travail. Les principes fondamentaux nécessaires à la détermination des propriétés de transport des matériaux par calcul *ab initio* y sont présentés, puis un état de l'art des matériaux de type siliciures connus pour leurs propriétés thermoélectriques et enfin les fondements de l'oxydation à haute température des matériaux. Le second chapitre présente les matériaux et les techniques, qu'elles soient de calcul ou expérimentales. Le troisième chapitre est dédié à la détermination des propriétés de transport pour les différents siliciures nécessaires à la fabrication d'un module (jonctions, interconnecteurs). Au chapitre IV, les résultats expérimentaux concernant la tenue à l'oxydation des composants à 900 °C, mais aussi les essais de compatibilité chimique entre les différents composants du module, sont présentés. Enfin le cinquième chapitre rend compte d'essais de fabrication d'un module thermoélectrique complet dont les composants sont choisis sur la base des résultats acquis aux chapitres III et IV et au regard des coefficients de dilatation, recalculés par DFT et mesurés expérimentalement.

Bibliographie

- [1] D. Young. *High Temp. Oxidation and Corrosion of Metals*. Corrosion Series. Elsevier Science, 2008.
- [2] R. Monthéard. *Récupération d'énergie aéroacoustique et thermique pour capteurs sans fil embarqués sur avion*. PhD thesis, Toulouse, INSA, 2014.
- [3] L. Portebois, S. Mathieu, S. Knittel, L. Aranda, and M. Vilasi. Protective Coatings for Niobium Alloys : Manufacture, Characterization and Oxidation Behaviour of $(\text{TiXCr})_7\text{Si}_6$ with $X = \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni . *Oxid Met*, 80(3-4) :243–255, February 2013.

BIBLIOGRAPHIE

- [4] B. P. Bewlay, M. R. Jackson, P. R. Subramanian, and J.-C. Zhao. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites. *Metall and Mat Trans A*, 34(10) :2043–2052, October 2003.
- [5] N. Chaia, M. François, S. Mathieu, E. Elkaïm, F. Rouillard, and M. Vilasi. Oxidation and crystallographic features of the new prototype structure Ti_4NiSi_4 . *Intermetallics*, 40 :1–9, September 2013.
- [6] K. Ito, H. Numakura, T. Hayashi, M. Yokobayashi, and T. Murakami. Oxidation protective silicide coating on Mo-Si-B alloys. *Metallurgical and Mater. Trans. A*, 36(3) :627–636, March 2005.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Ce chapitre a pour objectif de présenter une synthèse bibliographique portant sur l'effet thermoélectrique ainsi que les matériaux envisagés pour des applications haute température. Les systèmes envisagés ici sont exclusivement composés de siliciures et quelques études présentent différentes structures déjà connues dans la littérature ainsi que les propriétés déjà étudiées.

Sommaire

I.1	La thermoélectricité	6
I.1.1	L'effet Seebeck	6
I.1.2	Les modules thermoélectriques	7
I.1.3	Rendement théorique d'un module thermoélectrique	9
I.2	Propriétés de transport	12
I.2.1	Équation de transport de Boltzmann	13
I.2.2	Approximation du temps de relaxation (RTA)	14
I.3	Performances des différents matériaux thermoélectriques	15
I.3.1	Performances intrinsèques des différents matériaux	16
I.3.2	Méthodes d'améliorations des modules thermoélectriques	16
I.4	Les siliciures	19
I.4.1	La solution solide Si-Ge	20
I.4.2	Les siliciures de manganèse	23
I.4.3	FeSi ₂	27
I.4.4	Autres disiliciures semi-conducteurs	29

I.4.5	Propriétés de transports des disiliciures métalliques	30
I.5	Les siliciures ternaires et quaternaires	31
I.5.1	Les systèmes ternaires	32
I.5.2	Conclusion partielle	34
I.6	Comportement en oxydation des matériaux thermoélectriques	35
I.6.1	Vieillessement des modules	35
I.6.2	Comportement en oxydation des matériaux thermoélectriques .	35
I.7	Conclusion de la synthèse bibliographique	39
	Bibliographie	40

I.1 La thermoélectricité

Ce travail de thèse traite de l'effet thermoélectrique. Son principe est rappelé ici ainsi que les connaissances théoriques nécessaires à sa compréhension.

I.1.1 L'effet Seebeck

La compréhension des effets thermoélectriques nécessite l'utilisation des lois thermodynamiques hors équilibres. En considérant un matériau unidimensionnel contenant des électrons porteurs de charge $-q$, le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ local dépend du potentiel chimique μ et du potentiel électrostatique $\phi(x)$, et s'écrit :

$$\bar{\mu}(x) = \mu(T(x)) - q\phi(x) \quad (\text{I.1})$$

Les gradients locaux de potentiel électrochimique induisent des flux de particules J_N et d'énergie thermique J_Q .

$$\begin{cases} J_N = \frac{-L_{NN}}{T} \nabla \bar{\mu}(x) + L_{NQ} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \\ J_Q = \frac{-L_{QN}}{T} \nabla \bar{\mu}(x) + L_{QQ} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \end{cases} \quad (\text{I.2})$$

Où L_{NN} , L_{QQ} , L_{NQ} , L_{QN} sont des coefficients cinétiques et ∇ , l'opérateur gradient. D'après les relations de réciprocity d'Onsager [1, 2], les coefficients cinétiques L_{NQ} et L_{QN} sont

égaux. D'autre part, dans un circuit électrique ouvert, J_N est nul, ce qui conduit à :

$$\nabla\mu = \frac{-L_{NQ}}{L_{NN}} \frac{\nabla T}{T} \quad (\text{I.3})$$

L'équation I.3 implique qu'un gradient de température dans le matériau est à l'origine d'un gradient de potentiel chimique. Un matériau soumis à un gradient de température voit donc s'établir à ses extrémités une différence de potentiel électrique ΔV en vertu de l'équation :

$$\Delta V = \frac{-\nabla\mu}{q} = \frac{\nabla T}{qT} \frac{L_{NQ}}{L_{NN}} = \zeta \nabla T \quad (\text{I.4})$$

Cet effet physique est appelé effet Seebeck¹. Sa grandeur est caractérisée par ζ qui est appelé coefficient Seebeck du matériau ou pouvoir thermoélectrique exprimé en $\mu\text{V.K}^{-1}$.

Cet effet est utilisé pour mesurer la température dans des fours de haute température. En effet, en utilisant un thermocouple de deux matériaux de coefficients Seebeck différents la différence de potentiel entre les deux matériaux est fonction de la température. Il peut également être utilisé pour la conversion d'énergie thermique en utilisant la différence de potentiel entre une source chaude et une source froide comme générateur de tension. C'est autour de cette application particulière que se développe ce travail.

I.1.2 Les modules thermoélectriques

I.1.2.1 Principe

Le coefficient Seebeck peut être positif ou négatif. Soumis à un gradient de température, les porteurs de charges se déplacent vers la source froide. Dans le cas où ces porteurs de charges majoritaires sont des trous d'électrons², il en résulte une différence de potentiel positive. Le matériau est alors dit conducteur de type p. Si les porteurs de charges majoritaires sont des électrons, la différence de potentiel est négative ainsi que le coefficient Seebeck. Dans ce cas le matériau est appelé conducteur de type n.

L'ordre de grandeur de la différence de potentiel entre source chaude et froide est en μV . Ces petites différences de potentiel sont difficilement utilisables en l'état. Il est cependant possible d'augmenter la différence de potentiel totale aux bornes d'un module

1. découvert en 1821 par Johann Seebeck

2. une absence d'électron dans la bande de valence

thermoélectrique en plaçant en série des matériaux de type n et p. Un module thermoélectrique consiste donc en un assemblage de matériaux n et p appelés jonctions reliées par des interconnecteurs, bons conducteurs électriques, de sorte à obtenir la différence de potentiel totale ΔV désirée par la formule suivante :

$$\Delta V = \sum_{i=1}^N \Delta V_i + \sum_{j=1}^N \Delta V_j \quad (\text{I.5})$$

Où les V_j sont respectivement les différences de potentiels aux bornes des jonctions n et les V_i , aux bornes des jonctions p. De même, un montage thermique en parallèle permet d'augmenter la puissance électrique. Un exemple de module thermoélectrique est schématisé Figure I.1.

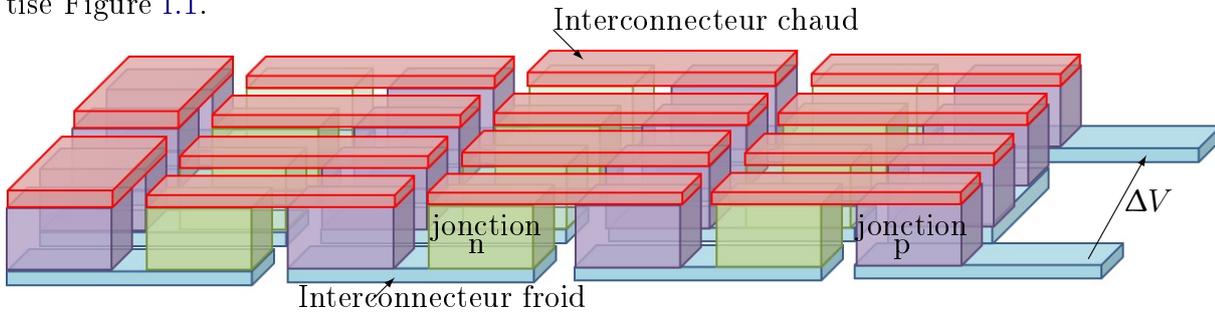


FIGURE I.1 – Schéma représentant un module thermoélectrique

De nombreuses autres dispositions existent selon l'application considérée [3]³. Le module schématisé Figure I.1 est adapté à un flux thermique transversal et pour des matériaux de taille macroscopique. L'utilisation de couches minces ou de matériaux de taille nanométriques nécessitent des dispositions différentes [4].

I.1.2.2 Méthodes d'assemblage

L'assemblage d'un module thermoélectrique nécessite donc la formation de contacts électriques entre jonctions n et p. Habituellement, le contact électrique est réalisé par dépôt d'un métal noble comme l'or ou l'argent [5] assurant le brasage de la jonction à une piste de cuivre. Des recuits sous charge permettent la formation d'un module de conduction suffisante.

Les différentes méthodes de frittage permettent également d'établir des contacts généralement de moins bonne qualité que les méthodes de soudure. La résistance de contact

3. Il existe par exemple une forme cylindrique adaptée à la récupération de chaleur dans des tubes.

est un paramètre essentiel d'un module thermoélectrique car elle peut réduire son rendement. Afin de ne pas diminuer le rendement du module thermoélectrique, il est nécessaire qu'elle soit un ordre de grandeur inférieure à la résistance de la jonction. Néanmoins, Shi *et al.* ont montré que le frittage par méthode Spark Plasma Sintering (SPS) permet de réaliser des contacts de faible résistance interfaciale [6] sur MnSi_{1,7} et TiSi₂ ou MnSi.

I.1.3 Rendement théorique d'un module thermoélectrique

Les choix des différents matériaux utilisés pour réaliser un module thermoélectrique ont pour objectif d'atteindre le rendement de conversion le plus élevé possible. Un module thermoélectrique fonctionne comme une machine thermique dont le rendement théorique maximal η s'écrit :

$$\eta = \frac{W}{Q_h} \quad (\text{I.6})$$

Où W est la puissance électrique et Q_h la puissance thermique absorbée du côté chaud. Pour un module composé de jonctions p et n ζ_p et ζ_n sont respectivement les coefficients Seebeck de ces jonctions, la puissance électrique créée est celle due à l'effet Seebeck additionnée de la puissance électrique dissipée par effet Joule. Elle s'écrit alors :

$$W = \Delta VI = (\zeta_p - \zeta_n)\Delta T J + RJ^2 \quad (\text{I.7})$$

Où J est le flux de courant électrique et R la résistance électrique.

La puissance thermique absorbée est la somme de celle utile à l'effet Seebeck et absorbée par conduction thermique du côté chaud de température T_h exprimée à partir de la loi de Fourier.

$$Q_h = (\zeta_p - \zeta_n)JT_h + K\Delta T - \frac{1}{2}RJ^2 \quad (\text{I.8})$$

Où K est la conductance thermique. À partir des équations I.6, I.7 et I.8, le rendement s'écrit alors :

$$\eta = \frac{(\zeta_p - \zeta_n)\Delta T J - RJ^2}{(\zeta_p - \zeta_n)JT_h + K\Delta T - \frac{1}{2}RJ^2} \quad (\text{I.9})$$

Écrit sous cette forme, le rendement est fonction de la conductance thermique globale du module $K = \frac{\kappa_p A_p}{l_p} + \frac{\kappa_n A_n}{l_n}$ et de $R = \frac{l_p}{\sigma_p A_p} + \frac{l_n}{\sigma_n A_n}$, la résistance électrique. Ces deux paramètres dépendent de la géométrie du module où l et A sont respectivement la longueur

Chapitre I. Synthèse bibliographique

et l'aire du matériau. À partir de l'équation I.9, le rendement dépend uniquement des températures et d'une grandeur $z_{pn} = \frac{(\eta_p - \eta_n)^2}{RK}$ appelée facteur de mérite. L'équation I.9 implique que maximiser le rendement, revient à maximiser z_{pn} . En remarquant que le facteur de mérite est maximal lorsque le produit RK est minimal, c'est-à-dire pour :

$$\frac{l_n A_p}{l_p A_n} = \left(\frac{\sigma_n \kappa_n}{\sigma_p \kappa_p} \right)^2 \quad (\text{I.10})$$

z_{pn} peut donc s'écrire uniquement en fonction de paramètres intrinsèques du matériau sous la forme suivante :

$$z_{pn} = \frac{(\zeta_p - \zeta_n)^2}{(\sqrt{\kappa_p/\sigma_p} + \sqrt{\kappa_n/\sigma_n})^2} \quad (\text{I.11})$$

z_{pn} dépend du couple de jonctions considéré. Pour définir un facteur de mérite propre à chaque matériau permettant d'estimer son rendement, on pose :

$$zT = \frac{\zeta^2 T \sigma}{\kappa} \quad (\text{I.12})$$

Le produit zT est appelé facteur de mérite sans dimension d'un matériau thermoélectrique. Le rendement théorique maximum atteint par un matériau de facteur de mérite zT peut s'écrire :

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \left(\frac{\sqrt{1 + z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + z\bar{T}} + \frac{T_c}{T_h}} \right) \quad [7] \quad (\text{I.13})$$

L'équation I.13 montre que maximiser le rendement revient à maximiser zT . Les rendements théoriques en fonction de zT et de la différence de température entre la source chaude et source froide sont présentés en Figure I.2. Ainsi, cette figure montre qu'une valeur zT de 3 permettrait d'atteindre des rendements compris entre 20 et 40 % [8], ce qui permettrait d'envisager des applications à grande échelle.

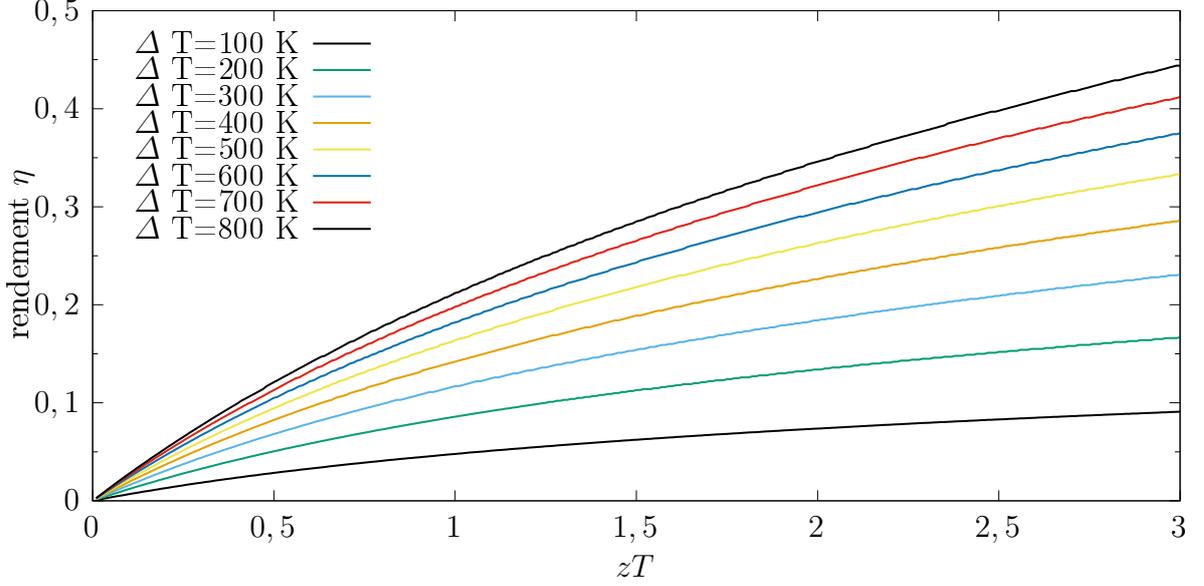


FIGURE I.2 – Rendement théorique en fonction de zT pour différents ΔT et une température T_h de 300 K

Cependant, maximiser zT implique l'optimisation de propriétés contradictoires. En effet, la conductivité électrique $\sigma = \frac{q^2}{T} L_{NN}$ est proportionnelle à L_{NN} alors que le coefficient Seebeck évolue de manière inversement proportionnelle à L_{NN} d'après l'équation I.4⁴. En ce qui concerne, la conductivité thermique κ , nous pouvons la décomposer comme-suit :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \quad (\text{I.14})$$

Avec κ_e et κ_p , les contributions électroniques et phoniques respectives. Pour les matériaux métalliques, la contribution électronique est dominante alors que pour les isolants et semi-conducteurs, elle est plus faible que la contribution phonique. Les différents effets de la concentration de porteurs de charges sur les grandeurs physiques desquelles le rendement dépend sont représentés Figure I.3. Maximiser zT revient donc à minimiser κ et maximiser le terme $\zeta^2 \sigma$, c'est-à-dire disposer d'un matériau isolant thermique, mais ayant une conductivité électrique élevée. Le schéma illustre ainsi que les matériaux semi-conducteurs sont globalement considérés comme fournissant le meilleur compromis entre conductivité

4. $\zeta = \frac{L_{NQ}}{qTL_{NN}}$

électrique et thermique pour les applications thermoélectriques.

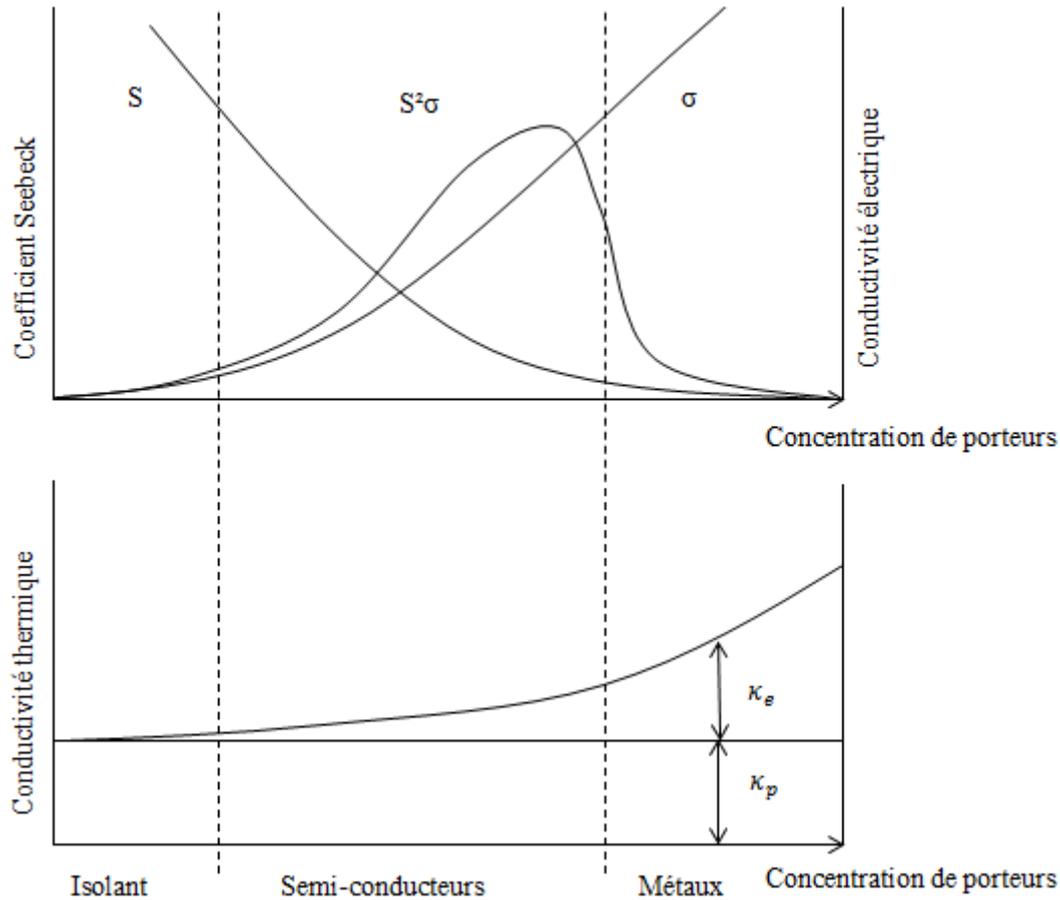


FIGURE I.3 – Schéma représentant les constantes thermoélectriques pour différents types de matériaux en fonction de la concentration de porteurs de charges [7]

La connaissance des propriétés thermoélectriques nécessite donc la mesure ou le calcul de zT qui dépend des propriétés de transport du matériau.

I.2 Propriétés de transport

Le calcul des propriétés de transport des matériaux permet de prévoir leurs propriétés thermoélectriques théoriques. À cette fin, la résolution de l'équation de transport de Boltzmann permet l'estimation de ces propriétés à partir de la connaissance des structures électroniques des matériaux.

I.2.1 Équation de transport de Boltzmann

L'équation de transport de Boltzmann fut initialement établie pour décrire le comportement cinétique des gaz⁵. Son formalisme généraliste permet de l'appliquer à toutes particules en interactions telles que les électrons, les ions ou les phonons. Elle décrit l'évolution temporelle d'une fonction de distribution f . La probabilité de trouver une particule dans un état particulier reste constante au cours du temps⁶. Cette continuité au cours du temps peut s'écrire :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{diff} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{champ} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = 0 \quad (\text{I.15})$$

- $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{champ}$ représente la contribution d'un champ dans l'évolution de f ,
- $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ celle des collisions,
- $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{diff}$ est la contribution diffusive qui peut s'écrire :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{diff} = v \frac{\partial f}{\partial T} \nabla T \quad (\text{I.16})$$

v est la vitesse de groupe :

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \varepsilon \quad (\text{I.17})$$

ε représente le niveau d'énergie des électrons et k , le vecteur d'onde. D'autre part la contribution du champ électrique E s'écrit :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{champ} = -v \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} qE \quad (\text{I.18})$$

En remplaçant les différents termes dans l'équation I.15, nous obtenons :

$$v \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \nabla T + \nabla \varepsilon_F + qE\right) = - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \quad (\text{I.19})$$

où ε_F est le niveau de Fermi. $E + \nabla \varepsilon_F / q$ est appelé gradient électrique total, qui est la somme d'une contribution due au niveau de Fermi et du champ électrique externe [9].

5. Posée en 1872 par Ludwig Boltzmann.

6. C'est-à-dire qu'un état inoccupé a tendance à le rester.

Pour simplifier la résolution de l'équation I.19, une méthode commune est d'employer l'approximation du temps de relaxation.

I.2.2 Approximation du temps de relaxation (RTA)

Dans l'approximation du temps de relaxation (RTA pour Relaxation Time Approximation) les collisions sont considérées en utilisant le temps de relaxation électronique τ . Ce dernier peut être vu physiquement comme étant le temps moyen de libre parcours d'un électron, il est donc lié au libre parcours moyen des électrons et des phonons dans le matériau. Il suit la règle de Matthiessen [10] selon l'équation I.20 :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{impuretés}}} + \frac{1}{\tau_{\text{réseau}}} + \frac{1}{\tau_{\text{défauts}}} + \dots \quad (\text{I.20})$$

τ dépend du niveau d'énergie des électrons ainsi que de la température selon l'équation I.21.

$$\tau(\varepsilon, T) = \tau_0(\varepsilon_0, T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^\nu \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{r-1/2} \quad (\text{I.21})$$

D'après Asen-Palmer *et al.* [11] ν est compris entre -3 et -4 selon le modèle considéré. Le paramètre r est compris entre 0 et 4 d'après Durczewski et Ausloos [12]. Il dépend du mécanisme de diffusion considéré. Il existe quelques formes simples d'approximation du temps de relaxation selon le modèle de diffusion considéré [13]. Par exemple, en considérant les états d majoritaires au niveau de Fermi, la densité d'états des électrons d , $g_d(\varepsilon)$ sera facteur majoritaire des collisions. Il est possible d'écrire l'approximation de Mott (équation I.22) [14] :

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} \propto g_d(\varepsilon) \quad (\text{I.22})$$

Pour simplifier la résolution de l'équation de transport de Boltzmann, la RTA consiste simplement à écrire :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{f - f_0}{\tau} \quad (\text{I.23})$$

f_0 est la distribution électronique à l'équilibre, elle suit donc la distribution de Fermi-Dirac :

$$f_0(k) = \frac{1}{\left(1 + \exp\left(\frac{\varepsilon(k) - \varepsilon_F}{k_B T} \right) \right)} \quad (\text{I.24})$$

Un champ électrique a pour effet de provoquer un déplacement des charges électriques

I.3. Performances des différents matériaux thermoélectriques

qui engendrent un courant. Sachant que le nombre d'électrons par unité de volume dk est $f(k) \frac{dk}{4\pi^3}$, sa densité peut s'écrire :

$$J_E = -Nqv = -q \int \frac{dk}{4\pi^3} v(k) f \quad (\text{I.25})$$

où N est le nombre d'électrons[9, p. 250]. Dans l'équation I.19, les perturbations sont considérées comme faibles en comparaison à la distribution de Fermi-Dirac. On pose l'approximation $\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \sim \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$. Il en résulte :

$$f = f_0 + \tau v \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \nabla T + \nabla \varepsilon_F + qE \right) \quad (\text{I.26})$$

La densité de courant électrique peut donc s'écrire comme une fonction de paramètres intrinsèques ne dépendant que de la structure de bande du matériau. Par exemple, dans le cas d'un matériau conducteur non soumis à un gradient de température ou magnétique, on peut écrire simplement $J_E = \sigma E$ qui donne alors le tenseur de conductivité suivant :

$$\sigma_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{E} \int \frac{q}{4\pi^3} v_\alpha(k) \left[\tau(k) v_\beta(k) \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (qE) \right] \quad (\text{I.27})$$

La résolution de l'équation de transport de Boltzmann permet de calculer les propriétés de transports des matériaux à partir de la structure de bande. Ces résolutions seront utilisées dans la suite de ce travail pour calculer les propriétés thermoélectriques des matériaux étudiés.

I.3 Performances des différents matériaux thermoélectriques

Après avoir posé les fondements théoriques nécessaires à la compréhension des effets thermoélectriques, la partie suivante présente les différents matériaux envisagés pour la génération thermoélectrique ainsi que leurs propriétés.

I.3.1 Performances intrinsèques des différents matériaux

De nombreux matériaux thermoélectriques ayant des facteurs de mérite élevés existent dans la littérature. La Figure I.4 montre que la plupart des matériaux présentant des facteurs de mérite supérieurs à 1 sont composés de chalcogènes⁷ [15]. Les facteurs de mérite les plus élevés peuvent être supérieurs à 2,5 notamment pour le matériau SnSe qui présente une conductivité thermique très basse [16].

À ce jour, les nombreux matériaux identifiés présentant des facteurs de mérite très élevés se destinent principalement à des applications à basse température. En effet, les éléments chimiques tels que l'antimoine, le tellure ou l'étain sont instables en température et ont des températures de fusion basses (449,5 °C pour le tellure). Ils sont difficilement utilisables pour des applications à haute température. Pour des applications nécessitant une stabilité importante sous air, c'est-à-dire au-delà de 700 °C, le matériau de plus haut zT est Si-Ge, une solution solide de silicium et germanium.

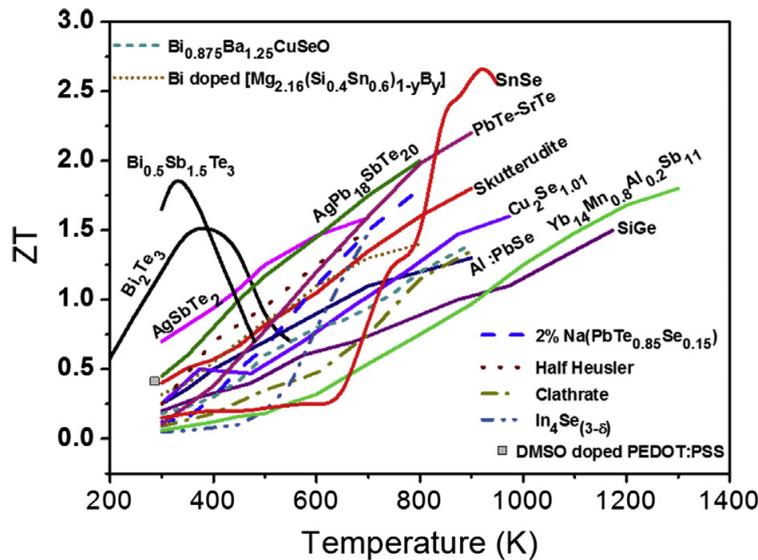


FIGURE I.4 – Facteurs de mérite des meilleurs matériaux thermoélectriques [15]

I.3.2 Méthodes d'améliorations des modules thermoélectriques

Les propriétés de transport sont l'axe de départ dans la recherche de zT élevés. Cette optimisation est fonction de la composition du matériau, mais également de la microstruc-

7. éléments de la XVI^{ème} colonne du tableau périodique

ture, de la géométrie des modules thermoélectriques ou encore, des procédés de fabrication utilisés.

I.3.2.1 Élaboration de matériaux thermoélectriques à partir de poudres

La plupart des matériaux semi-conducteurs sont des intermétalliques. La méthode la plus utilisée pour les synthétiser est le frittage à partir de poudres. En effet, les intermétalliques sont fragiles et ne peuvent donc pas être élaborés directement par les méthodes qui nécessitent une ductilité du matériau à synthétiser [17, 18]. Les méthodes d'améliorations envisagées dépendent donc de cette méthode de synthèse et s'appuient principalement sur une optimisation préalable des poudres au frittage ainsi que des paramètres de frittage.

I.3.2.2 Effet de la taille des grains

La diminution de la taille des poudres est une méthode classique d'amélioration des matériaux thermoélectriques [19]. Cette méthode réduirait principalement la contribution électronique à la conductivité thermique [20]. Néanmoins l'accroissement de la quantité des joints de grains augmenterait les interactions phonon-phonon, ce qui augmenterait la contribution des phonons à la conductivité thermique. En conséquence, il semble que cet effet soit avantageux pour des applications haute température, où la contribution électronique est majoritaire.

I.3.2.3 La nanostructuration

Lorsqu'elle est poussée à des tailles de grains nanométriques, la diminution de la taille entraîne une diminution de la dimensionnalité des matériaux. Cette diminution change drastiquement leur courbe de densité d'états dont un exemple est schématisé Figure I.5 [21]. Elle accroît les effets de confinement quantiques qui permettent de modifier les propriétés ζ , σ et κ de manière relativement indépendante ce qui est impossible pour des matériaux de dimensionnalité 3D. Cette méthode a permis d'obtenir des zT supérieurs à 3 pour des matériaux du type PbSe [22].

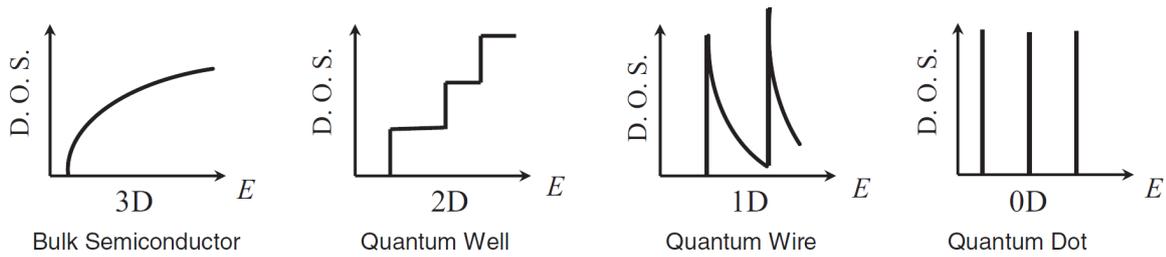


FIGURE I.5 – Effet de la dimensionnalité sur la densité d'état [21]

I.3.2.4 Modules segmentés

Les modules segmentés sont une autre méthode d'optimisation. Ils consistent en une superposition de couches de différents matériaux thermoélectriques. Le plus souvent, les différents matériaux utilisés ont des propriétés optimales dans des gammes de températures différentes ce qui permet d'optimiser le rendement total. Ce principe est schématisé Figure I.6 et la position de chaque matériau dépend de ses propriétés. Par exemple, dans un module spatial la couche supérieure est constituée d'un mélange Si-Ge et la couche inférieure, constituée de Bi_2Te_3 dont le facteur de mérite est plus élevé à de plus basses températures. El-Genk *et al.* [23] ont par exemple étudié le cas de modules à trois segments et ont montré que les rendements théoriques de ces modules pourraient être bien supérieurs à ceux obtenus par des modules classiques en utilisant des plages de température plus étendues avec un pic de conversion à 15 %. De même Cui [24] a montré qu'un module segmenté $\text{FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ pouvait atteindre un rendement supérieur de 40% au simple matériau FeSi_2 . La température optimale de jonction entre ces deux matériaux est de 195 °C.

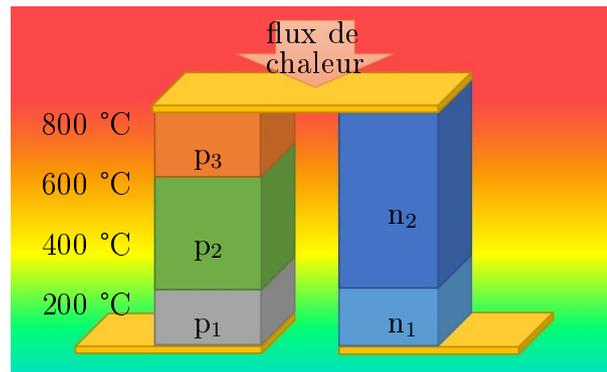


FIGURE I.6 – Schéma d'un module segmenté composé de deux matériaux de type n et 3 matériaux de type p

Ainsi, des optimisations peuvent être apportés aux modules thermoélectriques pour augmenter le rendement de conversion. Si les rendements finaux visés ne sont pas nécessairement très élevés, il est possible d'étudier des matériaux aux propriétés électriques modestes mais adaptés à la haute température tels que les siliciures.

I.4 Les siliciures

Les siliciures constituent une famille de matériaux intermétalliques composés de silicium et d'au moins un autre élément plus électropositif. Beaucoup de représentants de cette famille sont semi-conducteurs. Comparés aux meilleurs matériaux thermoélectriques, ils présentent des zT assez faibles $zT < 1,5$. Associé à l'étain, le zT de Mg_2Si est le plus élevé ($zT > 1$) pour des températures comprises entre 500 et 700 °C, pour la conductivité de type n [25, 26]. Ce matériau est l'un des siliciures les plus étudiés. Cependant, l'utilisation du magnésium ainsi que la substitution de Si par Sn pour obtenir des rendements importants empêchent pour l'instant son utilisation à des températures supérieures à 500 °C [27]. Les disiliciures, c'est-à-dire les matériaux de formules ASi_2 présentent de nombreux semi-conducteurs très stables en température y compris sous air. Les propriétés de quelques matériaux semi-conducteurs sont résumées dans le Tableau I.1

Tableau I.1 – Résumé des propriétés thermoélectriques des disiliciures [28]

	type	structure	masse volumique (g.cm^{-3})	point de fusion °C	gap (eV)	κ $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$	zT max	T à zT max (K)	réf
$\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$	(n)	Cubique	-	800	-	2,3	1,3	700	[29]
$\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Ge})$	(n)	Cubique	1,97	-	-	2,4	0,74	756	[30]
$\text{MnSi}_{1,7}$	(p)	Quadratique	5,186-5,23	1156,85	0,4-0,7	2,8-3,8	0,5-0,6	800	[31]
$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	(p)	Diamant	2,329-5,323	937-1412	0,66-1,12	2,39	0,95	1173	[32, 33]
$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	(n)	Diamant	2,329-5,323	937-1412	0,66-1,12	1,97-2,7	1,2-1,3	1073-1223	[34, 19]
$\text{ReSi}_{1,75}$	(p)	Triclinique	-	1940	0,16	4,6	0,7	1060	[35]
Ru_2Si_3	(n)	Orthorhombique	6,96	1697	0,8-1,1	2,2	0,2	900	[36]
USi_3	(p)	Cubique	-	1600	-	9	0,3	1173	[37]
Ir_3Si_5	(p)	Monoclinique	10,12	1400	1,2	-	0,3	1100	[38]
CrSi_2	(p)	Hexagonal	4,98	1470	0,32-0,35	12,1	0,25	980	[39]
$\beta\text{-FeSi}_2$	(p)	Orthorhombique	4,93	<928	0,7-0,95	4,6	0,25	750	[40]
$\beta\text{-FeSi}_2$	(n)	Orthorhombique	4,93	<928	0,7-0,95	3,4-3,6	0,5	890-1050	[41]
CoSi	(p)	Cubique	6,58	1450	0,041	11	0,04	300	[42]
CoSi	(n)	Cubique	6,58	1450	0,041	14	0,35	400	[40]
$\text{CoSi}_{1-x}\text{Ge}_x$	(n)	Cubique	6,58	1450	-	10,5	0,1	350	[43]
BaSi_2	(n)	Orthorhombique	3,54-3,68	1180	1,13-1,30	0,6	0,07	950	[44]
SrSi_2	(n)	Cubique	3,35	1100	0,013-0,035	5,5	0,4	300	[44]
Ca_5Si_3	(p)	Quadratique	-	-	-	2,1	0,11	950	[45]
CeSi_2	(n)	Quadratique	5,31	1620	-	12,6	0,085	240	[46]
LaSi	(n)	Orthorhombique	-	1620	0,19	6,71	0,002	957	[44]

Parmi les différents disiliciures, $\text{MnSi}_{1,7}$ (appelé également HMS pour Higher Manganese Silicides) est le matériau stable sous air le plus intéressant pour la conductivité de type p jusqu'à 800 °C. Ce composé est notamment constitué d'éléments chimiques courants et non toxiques. Pour ces raisons, il attire particulièrement l'attention des chercheurs notamment pour les applications à haute température dans un environnement oxydant. Ses propriétés thermoélectriques restent néanmoins inférieures à celle de la solution solide Si-Ge.

I.4.1 La solution solide Si-Ge

Du point de vue des propriétés thermoélectriques, le matériau de zT le plus élevé est la solution solide Si-Ge. Il est naturellement étudié en détail dans cette partie.

I.4.1.1 Propriétés de transport

Si et Ge, de structure diamant de groupe d'espace $Fd-3m$ sont des matériaux semi-conducteurs de gaps indirects⁸ respectifs de 1,12 eV [47] et 0,67 eV [48, p. 524] dont les structures de bandes sont représentées Figure I.7 et I.8. Les gaps y sont représentés par des flèches rouges. Individuellement, Si et Ge ont des conductivités thermiques relativement élevées. Néanmoins, la solution solide entre ces deux éléments permet de réduire drastiquement κ à partir de 20% de Ge comme présenté Figure I.9. κ augmente ensuite linéairement selon la loi $\kappa \approx (0.046 + 0.084x) Wcm^{-1}K^{-1}$ où x est la proportion de germanium [49]. La conductivité thermique augmente ainsi avec la quantité de germanium mais reste très faible en comparaison des 1,3 $Wcm^{-1}K^{-1}$ du Si pur [50].

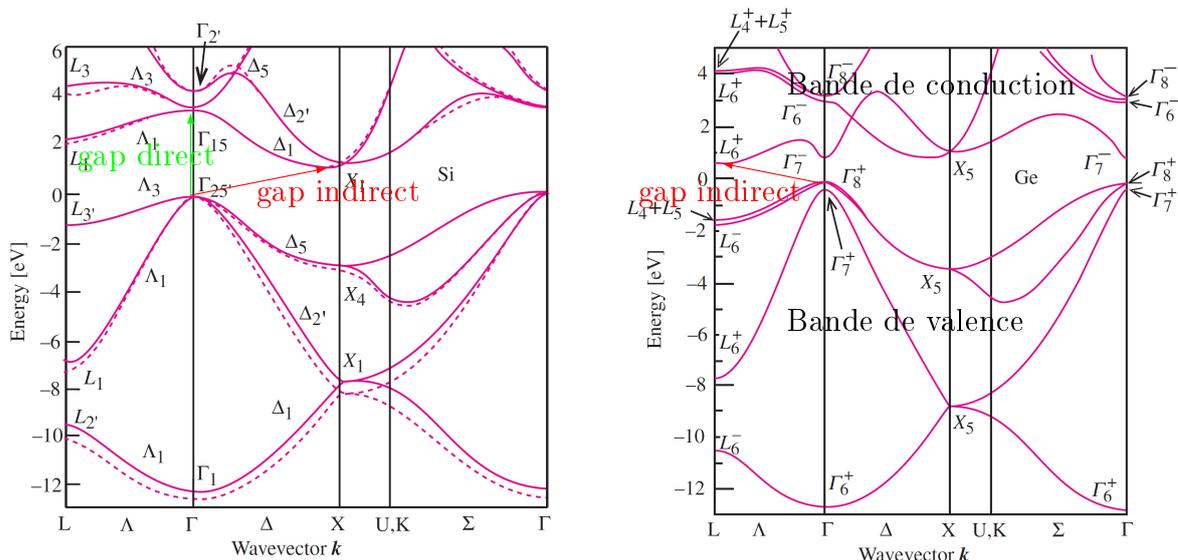


FIGURE I.7 – Structure de bande de Si [51, p. 53]. FIGURE I.8 – Structure de bande de Ge [51, p. 64].

I.4.1.2 Propriétés thermoélectriques

Si-Ge est utilisé dans des générateurs à radioisotopes pour l'exploration spatiale [7] à la fois en tant que jonction de conduction de type p et n. La littérature a donc étudié de nombreux taux de germanium possibles afin de réduire la conductivité thermique des Si-Ge. En effet, l'inclusion de Ge a pour effet de réduire la diffusion des phonons. L'insertion

8. Les électrons nécessitent une interaction électron-phonon pour franchir un gap indirect

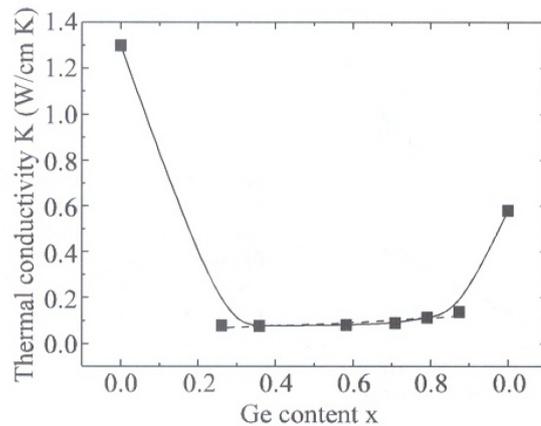


FIGURE I.9 – Conductivité thermique de SiGe en fonction de la composition [51].

d'atomes de Ge plus lourds ajoute des modes de vibrations basses fréquences et a pour effet de réduire la conductivité thermique [52]. Lee *et al.* [53] ont étudié la conductivité thermique limite théorique des Si-Ge. Ils ont montré que la conductivité minimale est de $0,01 \text{ W.cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour une composition de 20% de germanium.

Ce matériau peut atteindre des facteurs de mérite maximaux de l'ordre de 1. Des performances plus élevées (de l'ordre de 1,5 [19]) peuvent être atteintes grâce à des efforts d'optimisation. Si-Ge tire de grands bénéfices de la nanostructuration, et de l'ajout de nanoinclusions de siliciures. Par exemple, le disiliciure de fer permet d'obtenir des zT de l'ordre de 1,2 [34]. À ce jour, les meilleurs rendements ont été obtenus grâce à l'introduction de nanoparticules de NiSi_2 qui permettent d'atteindre un zT de 1,7 [54].

L'élaboration d'un module thermoélectrique de Si-Ge peut se réaliser par frittage et les compacités optimales sont obtenues pour des températures comprises entre $1140 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ [55].

Pour une application de récupération d'énergie haute température, Si-Ge est le matériau le plus intéressant d'un point de vue des propriétés thermoélectriques. Néanmoins, ce matériau est très fragile car constitué exclusivement de non-métaux. D'autre part, il est très cher à cause du prix de Ge⁹ ce qui cantonne son utilisation à des marchés de niche.

9. de l'ordre de 1200 €/kg en 2018

I.4.2 Les siliciures de manganèse

I.4.2.1 Propriétés

Le système Mn-Si présente également des semi-conducteurs intéressants pour les propriétés thermoélectriques tout en étant moins chers que Si-Ge. Les composés $\text{MnSi}_{1,7-1,75}$ appelés également HMS dans la littérature pour Higher Manganese Silicides sont parmi les plus étudiés comme matériaux thermoélectriques semi-conducteurs de type p [56].

Les $\text{MnSi}_{1,7-1,75}$ forment une famille de phases présentant une grande variété de composition de la forme $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$, comme par exemple $\text{Mn}_{26}\text{Si}_{45}$, $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, $\text{Mn}_{19}\text{Si}_{33}$, Mn_4Si_7 , $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ ou $\text{Mn}_7\text{Si}_{12}$. Seul $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ est reporté dans le diagramme de phases Figure I.10.

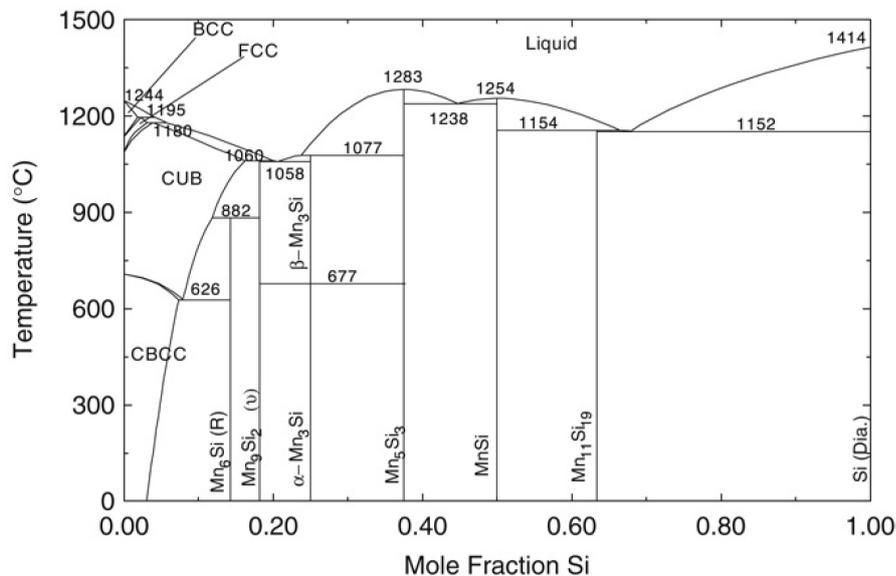


FIGURE I.10 – Diagramme de phases binaire Mn-Si [57]

Les structures cristallographiques de ces composés sont toutes quadratiques et fortement anisotropes, elles sont dites en forme « d'échelle de cheminée de Nowotny », plus ou moins longues selon leur teneur en silicium. Dans cette structure représentée en Figure I.11, les atomes de silicium (Si, en rouge) forment l'échelle tournant autour des atomes de manganèse (Mn, en bleu) qui forment la cheminée [58, 59]. Les différentes structures HMS sont difficilement différenciables par simple diffraction des rayons X puisqu'elles sont très proches et la distinction entre l'une ou l'autre est rarement faite expérimentalement

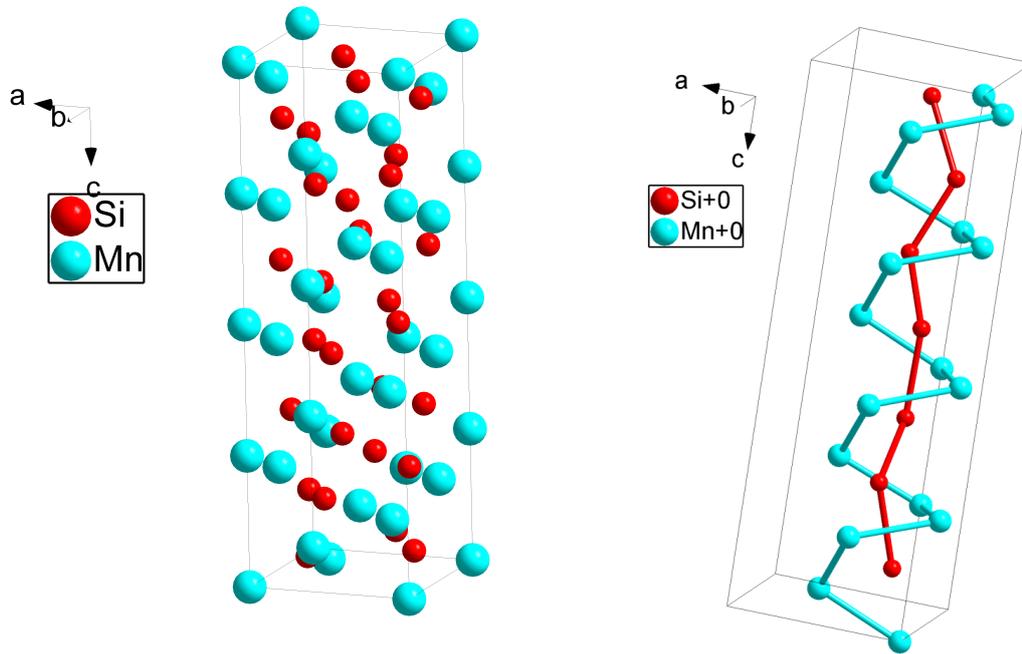


FIGURE I.11 – Structure de Mn_4Si_7 [63] (à droite est représentée la vision «échelle de cheminée»)

dans la littérature.

Les cristaux de HMS sont souvent formés de régions homogènes et de régions de transitions de phases brutales souvent composées de MnSi qui diminuent les propriétés thermoélectriques des HMS puisqu'il est métallique et entraîne ainsi une conductivité thermique élevée [40]. Ces composés présentent des gaps variables de l'ordre de 0,8 eV (0,745eV [60]) ce qui en fait de bons candidats pour des applications à des températures de l'ordre de 600 °C. La conductivité thermique des HMS est bornée par celle du monocristal de $\text{MnSi}_{1,7}$. La conductivité thermique de la solution solide est comprise entre 2 et 4 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ le long de l'axe \vec{c} et entre 4 et 7 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ perpendiculaire à l'axe \vec{c} [61]. L'insertion de rhénium en substitution du manganèse permet de réduire la conductivité thermique à 1,5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [62].

De nombreux travaux sont disponibles dans la littérature concernant les propriétés de transport des HMS. Cuong *et al.* [64] ont par exemple mené le calcul des propriétés de Mn_4Si_7 sous l'effet de contraintes. Ils ont montré que le gap du matériau diminue avec le paramètre de maille.

I.4.2.2 Élaboration

Les zT les plus élevés obtenus sont de l'ordre de 0,7 [65, 40]. Pour atteindre ces performances, les méthodes d'élaborations des HMS doivent éviter au maximum la cristallisation de la phase MnSi dont les propriétés sont néfastes au comportement thermoélectrique [66]. Il convient de réduire la stabilisation de ce composé soit en augmentant le taux de silicium soit en limitant la taille des composés MnSi formés.

Deux possibilités existent pour l'élaboration des HMS en limitant la formation de MnSi. La première et la plus classique dans la littérature, est d'utiliser une composition légèrement sur-stœchiométrique en Si afin de limiter au maximum les compositions locales du diagramme HMS + MnSi. La deuxième solution est d'utiliser des méthodes de fabrications passant par des phases hautement métastables par des méthodes du type trempe sur roue. Cette méthode développée par Luo *et al.* [65] permet de limiter la taille des inclusions à des MnSi nanométriques qui ont pour effet de réduire fortement la conductivité thermique.

Cet effet de réduction de conductivité thermique peut également être obtenu par l'inclusion d'oxydes de taille nanométriques tels que la silice ou l'alumine [67]. L'inclusion de telles particules réduit à la fois les conductivités électriques et thermiques des matériaux. Il convient donc de choisir une quantité optimale d'inclusion afin d'obtenir le zT le plus élevé possible. En pratique, il semble que le libre parcours moyen des phonons diminue rapidement même avec un faible pourcentage d'inclusions. Un effet de seuil est immédiatement observé, c'est pourquoi le zT optimal est obtenu pour des inclusions de l'ordre de 0,5 % en volume.

La synthèse proprement dite peut utiliser différentes méthodes. La difficulté de ces méthodes est due à la faible pression de vapeur de Mn et à la perte de Si pendant la fabrication. De plus les HMS n'étant pas une composition congruente, il est difficile d'obtenir exactement une composition de HMS.

La technique de frittage SPS est la plus utilisée pour élaborer ces matériaux, soit après fusion, soit après mécanosynthèse. La littérature reporte les résultats de divers travaux qui se sont intéressés à la fois à la compacité et aux propriétés thermoélectriques. Ceux-ci sont résumés dans le Tableau I.2. Les compacités obtenues sont comprises entre 90 et 96 %.

Tableau I.2 – Résumé des paramètres de frittage SPS issus de la littérature

étude	T	t	MPa	compacité
Luo [65]	850	3-5'		96 %
//	950	3 5'		90%
Sadia [68]	900	60	90	92%
Saleemi [69]	950	5	75	
Liu [70]	950	5 10'	30	92-94%
Chen[71]	850	5	60	91%

I.4.2.3 Dopage et optimisation des propriétés

Les possibilités de dopages des HMS sont multiples. Ils peuvent par exemple, être dopés par du germanium en substitution de Si [72]. Ge a notamment la propriété de réduire le libre parcours moyen des phonons dans la structure sans altérer le caractère semi-conducteur comme dans Si-Ge. La réduction de la contribution des phonons au transport ne nécessite pas des quantités importantes de Ge dans la structure. Une quantité de l'ordre du % pourrait suffire. Al peut également être utilisé pour les mêmes effets [73]. Le dopage de type p peut également se faire sur le site en substitution de Mn par un atome contenant moins d'électrons tels que le chrome ou le titane [74]. Yb, Mo ou Ru sont également des dopants possibles avec des propriétés légèrement inférieures [69, 75, 76]. L'étude *ab initio* du dopage de Mn_4Si_7 par Allam *et al.* [77] montre que $Mn_{31}Ru_1Si_{56}$ pourrait atteindre des facteurs de mérite supérieurs à 1.

Les HMS seront considérés comme un unique composé appelé $MnSi_{1,7}$ dans la suite de ce travail. Ce composé apparaît comme un candidat intéressant pour une utilisation en tant que jonction de type p dans un module thermoélectrique. La jonction de type n pourrait faire intervenir un autre disiliciure. Les potentiels candidats qui sont $FeSi_2$ et $CrSi_2$ possèdent des propriétés thermoélectriques inférieures à $MnSi_{1,7}$.

I.4.3 FeSi₂

I.4.3.1 Structure

Le composé β -FeSi₂ possède une structure orthorhombique de groupe d'espace $Cmce$ [78]. Dans cette structure, les atomes de fer sont isolés les uns des autres et ont des atomes de silicium comme premiers voisins, ce qui en fait un semi-conducteur avec un gap compris entre 0,7 et 1 eV [79]. La structure cristallographique de β -FeSi₂ est représentée Figure I.12. Les atomes de fer et de silicium sont répartis de part et d'autre des plans parallèles au plan $\langle 001 \rangle$. D'après le diagramme de phases présenté Figure I.14, ce composé est stable jusqu'à environ 1000 °C puis se dissocie en FeSi et α -FeSi₂. Ce disiliciure de structure α quadratique contient légèrement plus de silicium que la structure β . Les densités d'états de FeSi et α -FeSi₂ issues de l'étude de Girlanda *et al.* [80] sont présentées Figure I.13. α -FeSi₂ est métallique et FeSi un semi-métal. Ils sont donc à éviter lors de la synthèse de FeSi₂. D'après Ur *et al.* [81], la température minimale de transformation de FeSi + α -FeSi₂ \rightarrow β -FeSi₂ est de 830 °C. Pour l'obtention de β -FeSi₂, ils préconisent donc un frittage à 1100 °C sous 60 MPa d'une heure suivi d'un recuit de 24 h à 830 °C.

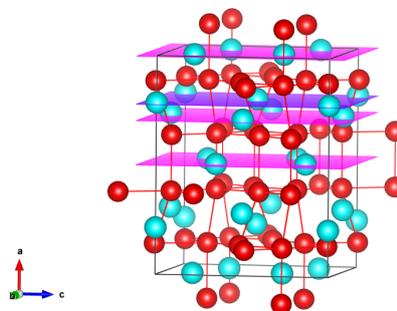


FIGURE I.12 – Schéma représentant la structure cristallographique de β -FeSi₂ [78]

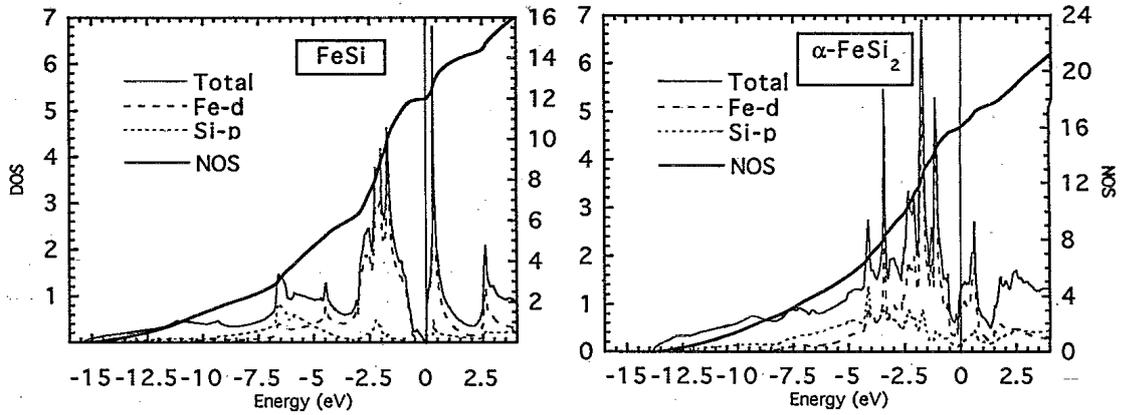


FIGURE I.13 – Schéma représentant la densité d'états de FeSi (à gauche) et α -FeSi₂ [80] (à droite)

Le caractère semi-métallique de FeSi en fait tout de même un matériau étudié pour ses propriétés thermoélectriques. Sales *et al.* [82] ont par exemple étudié Fe_{1-x}M_xSi avec M=Co, Ir ou Os et ont obtenu un zT maximal de 0,125. Ces propriétés thermoélectriques restent inférieures à celles de β -FeSi₂.

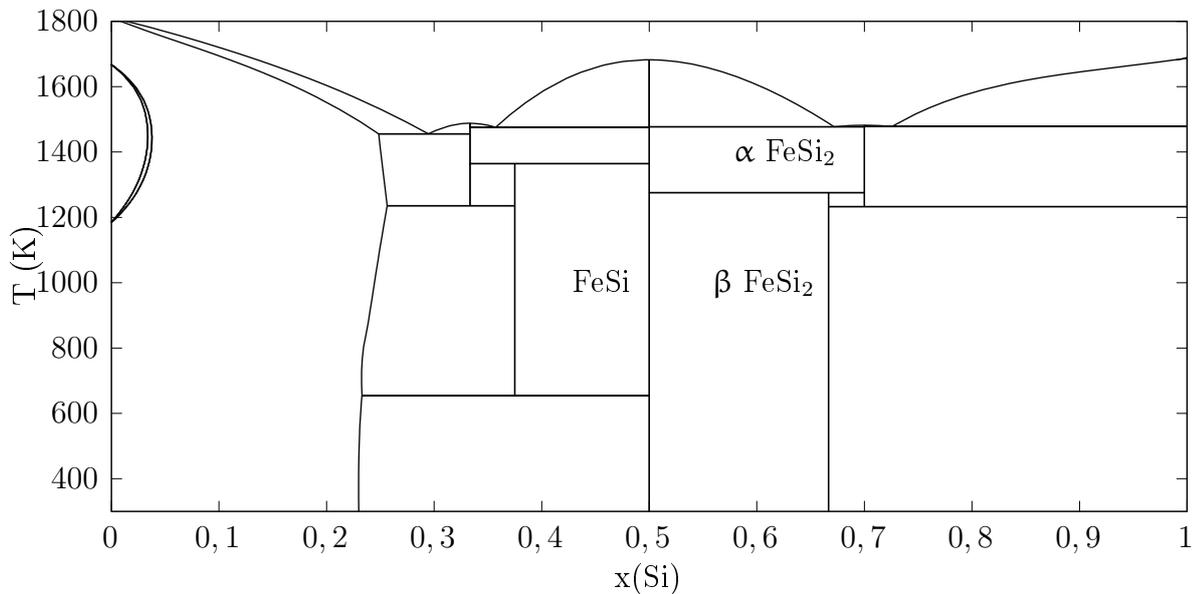


FIGURE I.14 – Diagramme de phases binaire Fe-Si [83]

I.4.3.2 Propriétés thermoélectriques des siliciures de fer

Le zT de maximal FeSi_2 est de l'ordre de 0,2; ce qui en fait un matériau thermoélectrique aux propriétés modestes [40, 28]. De nombreux travaux de dopage existent dans la littérature. Ito *et al.* [84] ont étudié l'effet du phosphore. Tani et Kido ont étudié l'effet de Co, Ni, Pt [85, 86]. Comme la plupart des semi-conducteurs intrinsèques, il peut être semi-conducteur de type n ou p selon le dopage utilisé. La conduction de type p s'obtient par dopage au bore [87], au chrome [88] ou au Mn [89].

Des perspectives d'amélioration existent et ont été explorées par les chercheurs. Ito *et al.* [90] ont montré qu'une dispersion d'oxyde Y_2O_3 de l'ordre de quelques pourcents en masse dans FeSi_2 permet d'améliorer légèrement le facteur de mérite. Les travaux les plus prometteurs viennent de Mohebbali *et al.* [41] qui ont récemment obtenu des zT supérieurs à 0,5 avec un mélange de FeSi_2 et Si-Ge, le maximum étant obtenu pour 25 % at. de Si-Ge. Cela représente une quantité totale de germanium très faible dans le module, de l'ordre de 5 % at..

I.4.4 Autres disiliciures semi-conducteurs

D'autres disiliciures semi-conducteurs existent. L'équivalent des HMS existe dans le système Re-Si avec un facteur de mérite proche de 0,7 au maximum. Le monosiliciure de cobalt CoSi , de groupe d'espace $P2_13$ [91] est également semi-conducteur avec des propriétés thermoélectriques comparables à FeSi_2 [40], un facteur de mérite de l'ordre de 0,2 pouvant aller jusqu'à 0,35. Ses propriétés thermoélectriques peuvent être améliorées par une légère substitution de bore ou de germanium [92]. Les facteurs de mérite de quelques-uns de ces disiliciures sont représentés Figure I.15. Elle montre que Ru_2Si_3 et Ir_3Si_5 présentent des facteurs de mérite également supérieures à 0,2 cependant ces matériaux sont constitués d'éléments trop rares pour présenter une perspective intéressante d'utilisation à grande échelle [28].

CrSi_2 possède des propriétés thermoélectriques comparables à celles de FeSi_2 et présente les mêmes avantages, des composants courants et non toxiques. D'autre part il est connu pour sa grande résistance à l'oxydation [93]. Il est également un candidat potentiel à l'utilisation en tant que jonction de type n dans un module thermoélectrique haute température.

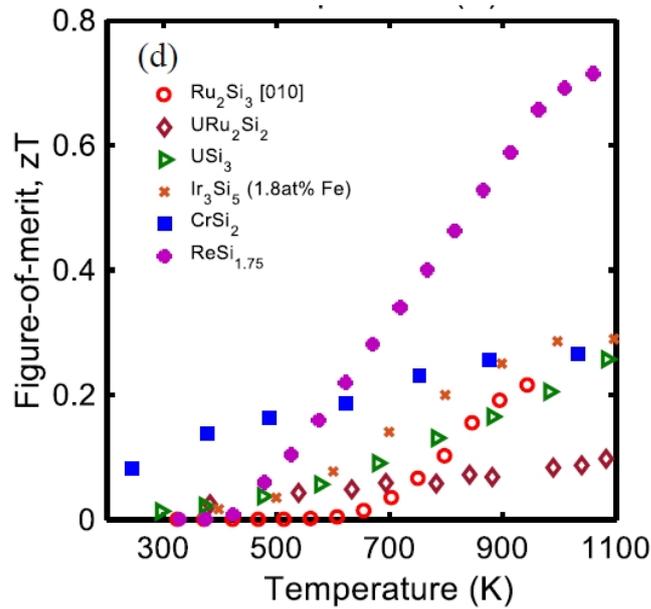


FIGURE I.15 – Facteurs de mérite de quelques siliciures thermoélectriques [28]

I.4.5 Propriétés de transports des disiliciures métalliques

Les disiliciures ne sont pas tous semi-conducteurs et les propriétés des disiliciures métalliques sont plutôt bien connues. Comme les modules thermoélectriques nécessitent des matériaux semi-conducteurs et métalliques, nous nous intéressons également dans cette partie aux siliciures métalliques. Hirano et Kaise [94] ont notamment mesuré les résistivités électriques et thermiques de quelques disiliciures de métaux de transitions résumées dans la Figure I.16. La résistivité électrique est maximale pour CrSi_2 ce qui est cohérent avec son comportement semi-conducteur bien connu. Pour les métaux de transition de la première série, les deux résistivités électriques les plus basses sont celles de CoSi_2 et TiSi_2 .

Compounds and directions	Resistivity ($\mu\Omega$ cm)		Thermal Residual resistivity ratio, $\rho(273\text{ K})/\rho(4.2\text{ K})$	Anisotropy component of resistivity at 273 K, $\rho(273\text{ K}) - \rho(4.2\text{ K})$	Anisotropy of thermal component of resistivity at 273 K
	$\rho(4.2\text{ K})$	$\rho(273\text{ K})$			
TiSi ₂	[001]	0.09	11.3	126	11.2
	[100]	0.08	11.0	138	10.9
	[010]	0.08	9.19	115	9.11
VSi ₂	[2 $\bar{1}\bar{1}$ 0]	8.59	79.3	9.23	70.7
	[0001]	5.03	42.7	8.49	37.7
CrSi ₂	[2 $\bar{1}\bar{1}$ 0]	338	739	2.19	401
	[0001]	252	481	1.91	229
MoSi ₂	[100]	0.17	17.9	105	17.7
	[001]	0.13	12.6	96.9	12.5
α FeSi ₂	[001]	250	267	1.07	17
	[100]	230	250	1.09	20
CoSi ₂	[111]	4.33	20.9	4.83	16.6
	[100]	3.77	17.2	4.56	13.4
	[112]	3.27	16.1	4.92	12.8

FIGURE I.16 – Quelques résistivités des disiliciures métalliques [94]

I.5 Les siliciures ternaires et quaternaires

Dans ce travail de recherche, nous nous intéresserons également aux composés ternaires. À ce jour, la littérature ne rapporte aucun cas de siliciure ternaire semi-conducteur. Il est donc intéressant d'étudier si certains pourraient développer un comportement semi-conducteur. De plus, les siliciures métalliques sont à étudier car ils pourraient servir de matériaux connecteurs au sein d'un module. En effet, si la fabrication d'un module nécessite des matériaux au pouvoir thermoélectrique le plus élevé possible en jonction n et p, d'autres matériaux sont nécessaires pour réaliser les interconnexions situées entre ces jonctions et à plus forte raison lorsqu'il est question de modules devant fonctionner à haute température. Des siliciures bons conducteurs thermiques et électriques peuvent être envisagés pour obtenir une bonne compatibilité structurale et chimique avec les matériaux thermoélectriques.

I.5.1 Les systèmes ternaires

I.5.1.1 Le système Mn-Fe-Si

Le système Mn-Fe-Si est le premier à être étudié ici puisqu'il contient les deux siliciures n et p semi-conducteurs envisagés prioritairement dans ce travail, $\text{MnSi}_{1,7}$ et $\beta\text{-FeSi}_2$. Mn et Fe présentent des structures similaires lorsqu'ils sont associés à Si. D'après le diagramme de phases à 1000 °C Figure I.17 [95], il n'y a pas de siliciure ternaire particulier dans ce système. Ainsi, afin de choisir un matériau de transition entre FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$ il est nécessaire d'introduire soit une solution solide du type $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}$ soit un élément supplémentaire à même de former des siliciures intermédiaires.

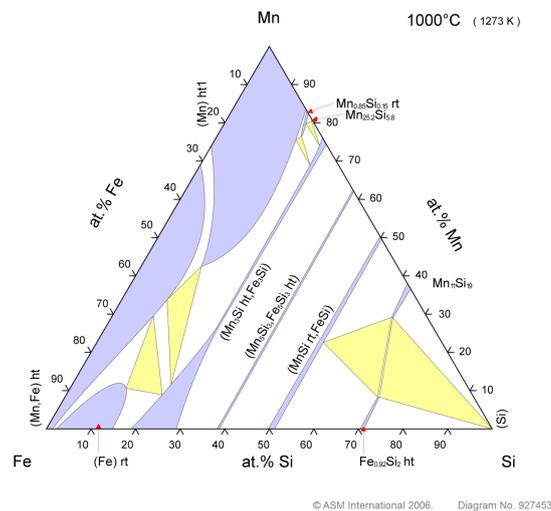


FIGURE I.17 – Schéma représentant le diagramme de phases du système Mn-Fe-Si [95]

I.5.1.2 Le système Ti-X-Si

Le titane est étudié parce qu'il permet la formation de nombreux siliciures ternaires aux compositions variées. Les deux systèmes Ti-Fe-Si et Ti-Mn-Si sont donc étudiés dans cette partie. Le titane a également l'avantage de présenter un bon comportement en oxydation par la formation de rutile de composition TiO_2 . Les siliciures de titane présentent des composés intermétalliques de ductilités suffisantes pour des applications éventuelles. Ces systèmes possèdent des structures de disiliciures, TiSi_2 , FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$. De par sa taille supérieure aux autres éléments considérés ici, le titane occupe dans les siliciures ternaires des sites différenciés de Fe et Mn ou Si. Des travaux antérieurs ont permis d'établir les

I.5. Les siliciures ternaires et quaternaires

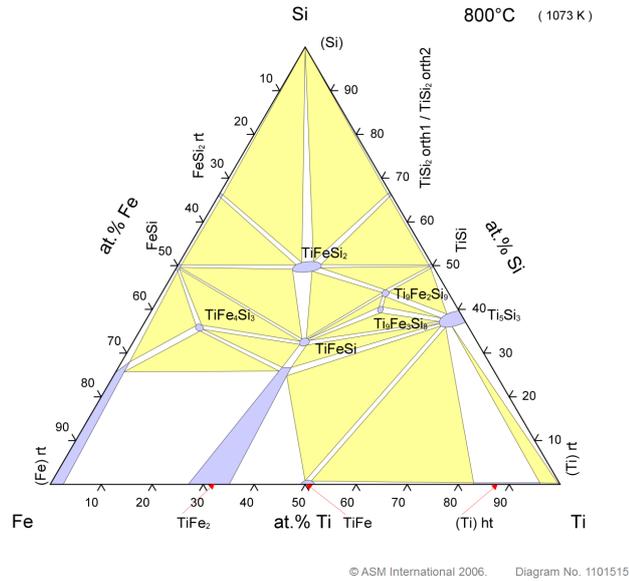


FIGURE I.18 – Schéma représentant le diagramme de phases du système Ti-Fe-Si [100]

différentes structures des siliciures présents ainsi que le diagramme de phases du système Ti-Fe-Si (Figure I.18).

Le représentant ternaire de ce diagramme stable de plus haute teneur en silicium est TiFeSi_2 de groupe d'espace $Pbam$ [96] qui possède une température de fusion supérieure à $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [97]. Ce composé est en équilibre avec les deux disiliciures TiSi_2 et FeSi_2 qui ne le sont pas entre eux à cause de structures cristallographiques différentes. Le diagramme de phases Ti-Mn-Si n'est pas établi entièrement à ce jour néanmoins de nombreux composés sont connus. Ce système présente un isotype stable de TiFeSi_2 de composition TiMnSi_2 et un autre siliciure ternaire de ce système, $\text{Ti}_2\text{Mn}_4\text{Si}_5$ est dérivé de V_6Si_5 , de structure $Ibam$ [98].

Dans les systèmes pour lesquels $X=\text{Co}$ ou Ni , les structures stables ne sont pas du type TiFeSi_2 mais $\text{X}_4\text{T}_4\text{Si}_7$ de groupe d'espace $I4/mmm$ [99].

Peu de travaux sont disponibles sur les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. Suzuki *et al.* [101] ont étudié les propriétés de TiMnSi_2 . Les résultats indiquent une résistivité relativement élevée de l'ordre de celle de $\text{MnSi}_{1,7}$ (de l'ordre de $20\mu\Omega\text{m}$ à température ambiante). Ces résultats mériteraient d'être reproduits car ils sont surprenants pour un matériau métallique.

I.5.1.3 Autres systèmes ternaires et quaternaires

Le titane est le candidat privilégié dans cette étude mais d'autres systèmes peuvent être envisagés à titre de comparaison. Les systèmes au niobium bien connus au laboratoire, qui sont proches des systèmes au titane en terme de composés intermétalliques existant dans ce système pourraient apporter des données intéressantes et augmenter le nombre de substitutions possibles. Néanmoins, le niobium montre une résistance en oxydation plus faible que le titane avec la formation de Nb_2O_5 et il est également plus cher. Son utilisation est réservée pour des applications à des températures encore plus élevées. Il a surtout été étudié au laboratoire par Portebois, Knittel et Brequel [102, 103] pour des applications de revêtements d'alliages base niobium.

Les systèmes quaternaires sont beaucoup moins connus. Quelques composés intéressants quaternaires ont néanmoins montré des propriétés intéressantes. Brequel [104] a notamment étudié le système Nb-Fe-Cr-Si et montré l'existence possible de $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$ dans lequel il est possible de remplacer Nb par Ti, Fe par Ni, Co et Cr par Mn. M_6Si_5 existe également pour nombre de ces systèmes. Toutes les substitutions possibles ne sont pas testées à ce jour. Ces composés ont montré des propriétés intéressantes en tant que revêtements et Portebois [102] a également montré le dépôt possible de ces phases par cémentation activée en caisse.

I.5.2 Conclusion partielle

Les siliciures présentent ainsi des matériaux semi-conducteurs et métalliques permettant d'envisager de nombreuses possibilités pour la réalisation de modules. Les propriétés de transport sont un point essentiel de ce travail néanmoins, le comportement en vieillissement des matériaux en température est l'autre point qu'il est nécessaire d'étudier afin de réaliser des modules utilisables en température.

I.6 Comportement en oxydation des matériaux thermoélectriques

I.6.1 Vieillessement des modules

Le vieillissement des modules est un paramètre clé de la tenue en température. La différence de température entre le côté chaud et le côté froid peut être à l'origine de contraintes dans les matériaux. Les contraintes à l'interface dépendent linéairement de la différence entre les coefficients de dilatation des deux matériaux en contact [105]. Les contraintes maximales sont donc observées aux interfaces entre les différents matériaux. Zaho *et al.* [106] ont étudié le vieillissement de l'interface entre CoSb_3 et Ti à 550 °C. Ils ont montré que l'apparition de nouvelles phases suite à la diffusion des éléments à l'interface conduit à la formation de nombreuses fissures. D'autre part, l'étude du même matériau en contact avec Mo conduit également à l'apparition de fissures en raison de la différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux [107].

Les modules segmentés sont particulièrement susceptibles d'être soumis à des contraintes importantes du fait des nombreux matériaux utilisés [108]. Les contraintes dépendent dans une moindre mesure de la géométrie du module [108] néanmoins, la diminution de l'aire de l'interface de contact entre jonction et interconnecteur semble diminuer les contraintes [109].

I.6.2 Comportement en oxydation des matériaux thermoélectriques

Soumis à des températures élevées sous air, les siliciures sont sujets au phénomène d'oxydation. L'oxydation haute température étudiée au cours de ce travail renvoie à la réaction entre un métal et le dioxygène gazeux selon l'équation I.28.



I.6.2.1 Généralités thermodynamiques

La stabilité relative des oxydes est donnée par leur enthalpie libre aux conditions données.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a(A_xO_2)}{a(A)^x a(O_2)} \right) \quad (\text{I.29})$$

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Où a représente l'activité des différents composants. Il est possible de déterminer l'équilibre thermodynamique de chaque réaction, c'est-à-dire lorsque $\Delta_r G = 0$. Les éléments qui forment les oxydes les plus stables ont tendance à s'oxyder préférentiellement. En conséquence, parmi les éléments utilisés au cours de ce travail ceux qui devraient avoir tendance à s'oxyder préférentiellement sont Ti, Si et Mn si les activités de ces composants dans le matériau sont comparables. Les activités des composants sont donc essentielles au cours de l'oxydation puisque les trois composants Si, Ti et Mn ont des positions proches dans le diagramme d'Ellingham [110] représenté Figure I.19.

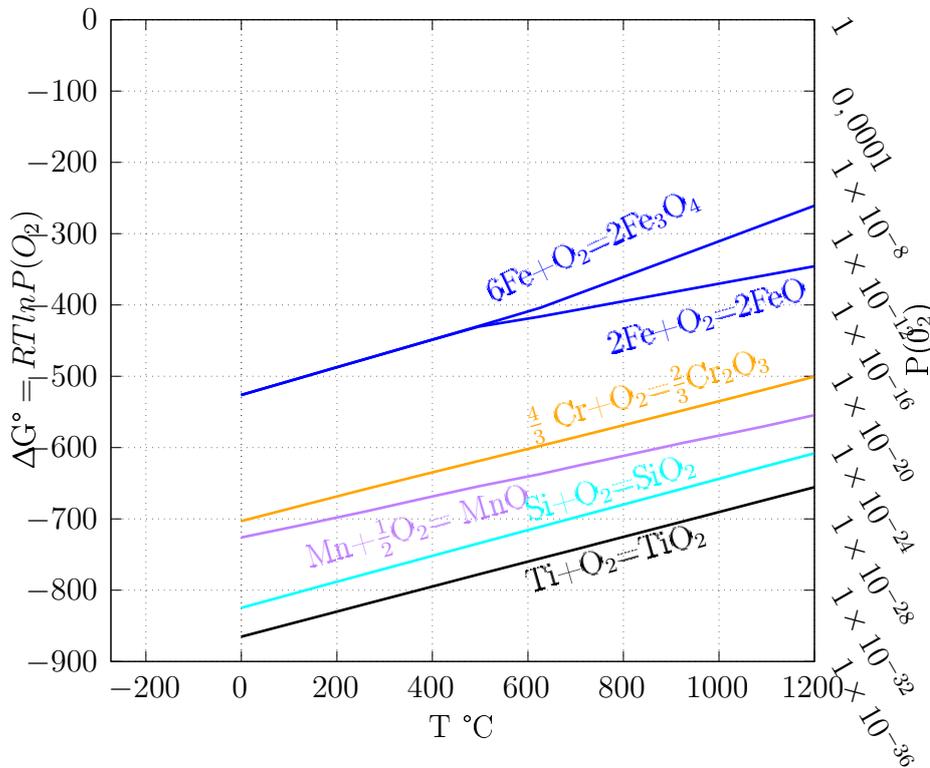


FIGURE I.19 – Diagramme d'Ellingham [110]

Si l'oxyde est protecteur, la cinétique d'oxydation peut être approchée par la théorie de Wagner [111]. La cinétique d'oxydation suit donc généralement une loi parabolique à cause du phénomène physique de diffusion qui permet de limiter la vitesse d'oxydation. L'équation régissant la vitesse de formation de l'oxyde s'exprime alors par l'équation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{pe}}{x} \quad (I.30)$$

Où x est l'épaisseur de la couche d'oxyde et k_{pe} est une constante dite «parabolique» en

I.6. Comportement en oxydation des matériaux thermoélectriques

$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette équation peut s'intégrer de manière suivante :

$$x^2 - x_i^2 = 2k_{pe}(t - t_i) \quad (\text{I.31})$$

Entre l'état initial i et l'état à l'instant t , la croissance de la couche d'oxyde s'accompagne d'une prise de masse du matériau du fait de l'ajout d'oxygène issue de la réaction I.28. Cette prise de masse est directement mesurable par pesées successives et permet d'identifier l'autre constante parabolique k_p à partir de l'équation suivante :

$$k_p = m_O \times k_{pe} \quad (\text{I.32})$$

ou m_O représente la masse d'oxygène apporté par surface d'oxyde. Alors, la prise de masse du composé rapportée à la surface disponible $\Delta m/A$ peut s'écrire en fonction de k_p de la manière suivante :

$$\frac{\Delta m}{A} = \sqrt{2k_p t} \quad (\text{I.33})$$

Lorsque cette équation est vraie, le régime d'oxydation est appelé régime parabolique [112].

I.6.2.2 Résistance à l'oxydation de quelques matériaux thermoélectriques

Parmi les matériaux thermoélectriques possédant des zT élevés, la plupart montre une résistance très faible en oxydation sous air. Les matériaux tels que les sélénures ou les tellures ne peuvent pas être utilisés sous air au-delà de 600 °C [113]. Les skutterudites comme CoSb_3 commencent à se dégrader sévèrement sous air à partir de 380 °C [114, 115].

En dehors des siliciures qui sont étudiés en détail dans la partie suivante, il n'existe pas dans la littérature de matériau avec une résistance suffisante en température et une bonne stabilité sous air. Les autres voies prometteuses pour des matériaux de haute température résident principalement dans des matériaux thermoélectriques à base d'oxydes tels ZnO [116], $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ [117]. Bien qu'étant prometteurs, à ce jour, aucun oxyde suffisamment stable sous air au fort pouvoir thermoélectrique n'a été identifié pour une utilisation au-delà de 700 °C [118].

I.6.2.3 Oxydation des disiliciures

Tous les siliciures ne montrent pas de bonnes résistances en oxydation. Mg_2Si forme MgO et SiO_2 cependant, MgO n'est pas un oxyde protecteur à cause de son coefficient de PBR (Pilling-Bedworth Ratio) [119]¹⁰ inférieur à 1 [120]. Il en résulte que MgO ne peut pas être couvrant en raison du volume trop faible qu'il occupe par rapport au métal donneur. Pour la plupart des autres, notamment les disiliciures, les résistances en oxydation haute température sont supérieures. Le comportement en oxydation des disiliciures a été résumé par Kurokawa et Yamauchi [121]. Ils classent principalement les comportements en deux types selon l'affinité du métal pour l'oxygène. Soit une couche de silice pure est formée conduisant à un excellent comportement en oxydation, soit une couche d'oxyde mixte est formée. La stabilité de cette couche d'oxyde mixte dépend de la pression de vapeur de l'élément métallique. Si cette dernière est élevée, l'élément métallique peut se volatiliser et laisser une couche de silice pure. Chaia *et al.* [93] ont montré que $TiSi_2$ forme une couche mixte de SiO_2 et TiO_2 en oxydation isotherme et en oxydation cyclique. D'autre part, ce composé n'est pas sujet au phénomène de peste¹¹. Ce phénomène est observé pour un grand nombre de matériaux intermétalliques à température modérée¹² sous air et peut conduire à la pulvérisation totale de l'échantillon. $MoSi_2$ [122] y est particulièrement sensible aux températures de l'ordre de 500-550 °C alors qu'il peut former une couche de silice protectrice à des températures plus élevées, jusqu'à 1500°C. Knittel *et al.* [123] ont montré que le phénomène de peste observé sur $MoSi_2$ dépend fortement de la microstructure initiale de l'échantillon. Ainsi, une microstructure compacte obtenue par frittage (avec une compacité de l'ordre de 98%) permet de supprimer le phénomène à 500 °C.

Stolt *et al.* [124] ont également étudié l'oxydation des disiliciures de niobium, titane, manganèse et fer à l'aide de marqueurs inertes. Ils ont suggéré que l'oxydation du disiliciure de niobium se produit par la diffusion de Si dans la couche d'oxyde alors que les autres le sont par le processus inverse c'est-à-dire, une croissance anionique. Parmi les matériaux semi-conducteurs, les propriétés de $FeSi_2$ ont été étudiés dans la littérature notamment par Nanko *et al.* [125]. Ce matériau forme de la silice pure et le fer ne s'oxyde

10. Il représente le volume d'oxyde formé divisé par le volume occupé par le métal

11. pesting en anglais

12. de l'ordre de 500 °C

pas sous la couche d'oxyde. En outre, ils ont observé que l'oxydation s'accompagne d'une formation de FeSi sous la couche de silice.

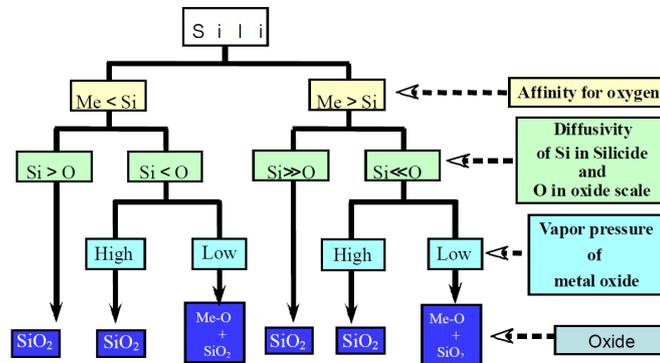


FIGURE I.20 – Schéma représentant les chemins d'oxydation possibles selon Kurokawa et Yamauchi [121]

I.6.2.4 Oxydation des siliciures ternaires et quaternaires

Les siliciures ternaires peuvent aussi montrer une bonne résistance à l'oxydation et sont utilisés pour la protection de nombreux métaux de transitions réfractaires. De nombreux travaux du laboratoire rapportent le comportement en oxydation des siliciures ternaires et quaternaires utilisés comme matériaux protecteurs d'alliages de type $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$. En effet, le niobium est le plus léger des métaux réfractaires mais présente un mauvais comportement en oxydation sous air à cause de la formation d'un oxyde trop volumineux. Les travaux de Portebois [126] et Knittel [127] ont montré que l'utilisation de siliciures ternaires permet de lutter contre ce comportement et d'établir une couche de silice et/ou de chromine protectrice. Ils permettent également de protéger des alliages de Ti, V ou Mo contre l'oxydation [128, 129].

I.7 Conclusion de la synthèse bibliographique

Ce chapitre de synthèse bibliographique a permis d'identifier les familles de matériaux qui seront étudiés plus en détail par la suite. Les siliciures binaires et ternaires avec des teneurs en silicium de l'ordre de 50 % at et plus présentent de multiples avantages qui les rendent intéressants. Leur stabilité en température sous air ainsi que le coût faible des éléments les constituant permettent d'envisager un champ d'application industriel

BIBLIOGRAPHIE

important malgré des rendements faibles. En effet, les meilleurs siliciures envisagés au cours de ce travail de thèse peuvent difficilement dépasser des zT de 0,7, soit très inférieurs aux meilleurs zT de la littérature. Néanmoins la perspective de fabriquer des modules bons marché, d'une grande fiabilité, est aussi une voie d'intérêt pour des applications à faible consommation mais fonctionnant dans des environnements sévères et confinés. D'autre part les propriétés électroniques des siliciures ternaires et quaternaires sont très peu étudiées dans la littérature. En conséquence, dans la suite de ce travail, les propriétés de transports des siliciures connus pour leur résistance à l'oxydation seront évaluées à l'aide du calcul.

Après sélection des matériaux par leurs propriétés de transport, ils seront synthétisés afin d'étudier leurs comportements en vieillissement afin de réaliser dans une dernière partie, un module thermoélectrique en une seule étape par cofrittage de différents matériaux.

Bibliographie

- [1] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37(4) :405, 1931.
- [2] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Phys. Rev.*, 38(12) :2265, 1931.
- [3] Q. H. Zhang, X. Y. Huang, S. Q. Bai, X. Shi, C. Uher, and L. D. Chen. Thermoelectric devices for power generation : recent progress and future challenges. *Adv. Eng. Mater.*, 18(2) :194–213, 2016.
- [4] R. Venkatasubramanian. Thin-film thermoelectric device and fabrication method of same, October 9 2001. US Patent 6,300,150.
- [5] M. Riffel, E. Groß, and U. Stöhrer. Electrical contacts for FeSi₂ and higher manganese silicide thermoelectric elements. *Journal of Mater. Sci. : Materials in Electronics*, 6(3) :182–185, July 1995.
- [6] X. Shi, Z. Zamanipour, J. S. Krasinski, A. Tree, and D. Vashaee. An Investigation of Electrical Contacts for Higher Manganese Silicide. *J. Electron. Mater.*, 41(9) :2331–2337, September 2012.

- [7] D. M. Rowe. *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano*. CRC Press, December 2005. Google-Books-ID : 0iwERQe5IKQC.
- [8] H. Alam and S. Ramakrishna. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy*, 2(2) :190–212, March 2013.
- [9] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976. Google-Books-ID : oXIfAQAAMAAJ.
- [10] J. Dugdale and Z. Basinski. Mathiessen’s rule and anisotropic relaxation times. *Phys. Rev.*, 157(3) :552, 1967.
- [11] M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin, M. Cardona, A. P. Zhernov, A. V. Inyushkin, A. Taldenkov, V. I. Ozhogin, K. M. Itoh, and E. E. Haller. Thermal conductivity of germanium crystals with different isotopic compositions. *Phys. Rev. B*, 56(15) :9431–9447, October 1997.
- [12] K. Durczewski and M. Ausloos. Nontrivial behavior of the thermoelectric power : Electron-electron versus electron-phonon scattering. *Phys. Rev. B*, 61(8) :5303–5310, February 2000.
- [13] L. Chaput. *Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques*. PhD thesis, 2006. Thèse de doctorat dirigée par Pécheur, Pierre Science et ingénierie des matériaux Vandoeuvre-les-Nancy, INPL 2006.
- [14] N. F. Mott and H. Jones. *The theory of the properties of metals and alloys*. Dover Publications, USA, 1958. OCLC : 778203447.
- [15] C. Gayner and K. K. Kar. Recent advances in thermoelectric materials. *Prog. Mater Sci.*, 83 :330–382, 2016.
- [16] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 508(7496) :373, 2014.
- [17] J. H. Westbrook and M. Metzger. Mechanical properties of intermetallic compounds. *J. Electrochem. Soc.*, 107(9) :222C–223C, 1960.
- [18] N. Stoloff. cc koch, ct liu, and ns stoloff. *Mater. Res. Soc., Pittsburgh (PA)*, page 3, 1985.
- [19] A. Nozariasbmarz, P. Roy, Z. Zamanipour, J. H. Dycus, M. J. Cabral, J. M. LeBeau, J. S. Krasinski, and D. Vashaee. Comparison of thermoelectric properties of

BIBLIOGRAPHIE

- nanostructured Mg_2Si , FeSi_2 , SiGe , and nanocomposites of $\text{SiGe-Mg}_2\text{Si}$, SiGe-FeSi_2 . *APL Mater.*, 4(10) :104814, October 2016.
- [20] P. Dharmiah, H.-S. Kim, C.-H. Lee, and S.-J. Hong. Influence of powder size on thermoelectric properties of p-type 25% Bi_2Te_3 75% Sb_2Te_3 alloys fabricated using gas-atomization and spark-plasma sintering. *J. Alloys Compd.*, 686 :1–8, 2016.
- [21] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, and P. Gogna. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.*, 19(8) :1043–1053, April 2007.
- [22] T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. Laforge, and G. W. Turner. Nanostructured thermoelectric materials. *J. Electron. Mater.*, 34(5) :L19–L22, May 2005.
- [23] M. S. El-Genk and H. H. Saber. High efficiency segmented thermoelectric uncouple for operation between 973 and 300 K. *Energy Convers. Manage.*, 44(7) :1069–1088, 2003.
- [24] J. Cui. Optimization of p-type segmented $\text{FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ thermoelectric material prepared by spark plasma sintering. *Mater. Lett.*, 57(24-25) :4074–4078, August 2003.
- [25] V. Zaitsev, M. Fedorov, E. Gurieva, I. Eremin, P. Konstantinov, A. Y. Samunin, and M. Vedernikov. Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics. *Phys. Rev. B*, 74(4) :045207, 2006.
- [26] Q. Zhang, J. He, T. Zhu, S. Zhang, X. Zhao, and T. Tritt. High figures of merit and natural nanostructures in $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ based thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 93(10) :102109, 2008.
- [27] G. Skomedal, A. Burkov, A. Samunin, R. Haugrud, and H. Middleton. High temp. oxidation of $\text{Mg}_2(\text{Si-Sn})$. *Corros. Sci.*, 111 :325–333, 2016.
- [28] A. Nozariasbmarz, A. Agarwal, Z. A. Coutant, M. J. Hall, J. Liu, R. Liu, A. Malhotra, P. Norouzzadeh, M. C. Öztürk, V. P. Ramesh, and others. Thermoelectric silicides : A review. *Japanese J. Appl. Phys.*, 56(5S1) :05DA04, 2017.
- [29] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, and C. Uher. Convergence of conduction bands as a means of enhancing thermoelectric performance of n-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 108(16) :166601, 2012.

- [30] H. Ihou-Mouko, C. Mercier, J. Tobola, G. Pont, and H. Scherrer. Thermoelectric properties and electronic structure of p-type Mg_2Si and $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ compounds doped with Ga. *J. Alloys Compd.*, 509(23) :6503–6508, 2011.
- [31] Z. Zamanipour, X. Shi, M. Mozafari, J. S. Krasinski, L. Tayebi, and D. Vashaee. Synthesis, characterization, and thermoelectric properties of nanostructured bulk p-type $\text{MnSi}_{1.73}$, $\text{MnSi}_{1.75}$, and $\text{MnSi}_{1.77}$. *Ceram. Int.*, 39(3) :2353–2358, April 2013.
- [32] A. Nozariasbmarz, A. T. Rad, Z. Zamanipour, J. S. Krasinski, L. Tayebi, and D. Vashaee. Enhancement of thermoelectric power factor of silicon germanium films grown by electrophoresis deposition. *Scr. Mater.*, 69(7) :549–552, 2013.
- [33] Z. Zamanipour, E. Salahinejad, P. Norouzzadeh, J. S. Krasinski, L. Tayebi, and D. Vashaee. The effect of phase heterogeneity on thermoelectric properties of nanostructured silicon germanium alloy. *J. Appl. Phys.*, 114(2) :023705, 2013.
- [34] A. Nozariasbmarz, Z. Zamanipour, P. Norouzzadeh, J. S. Krasinski, and D. Vashaee. Enhanced thermoelectric performance in a metal/semiconductor nanocomposite of iron silicide/silicon germanium. *RSC Adv.*, 6(55) :49643–49650, May 2016.
- [35] H. Inui. Rhenium silicide as a new class of thermoelectric material. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 886, 2005.
- [36] B. Simkin, Y. Hayashi, and H. Inui. Directional thermoelectric properties of Ru_2Si_3 . *Intermetallics*, 13(11) :1225–1232, 2005.
- [37] L. Brixner. X-ray study and thermoelectric properties of the $\text{USi}_x\text{Ge}_{3-x}$ system. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25(7) :783–787, 1963.
- [38] C. Allevato and B. Cronin. Thermoelectric properties of semiconducting iridium suicides. 1993.
- [39] I. Nishida. The crystal growth and thermoelectric properties of chromium disilicide. *Journal of Mater. Sci.*, 7(10) :1119–1124, October 1972.
- [40] M. I. Fedorov. Thermoelectric silicides : past, present and future. *J Thermoelectr.*, 2 :51–60, 2009.
- [41] M. Mohebbali, Y. Liu, L. Tayebi, J. S. Krasinski, and D. Vashaee. Thermoelectric figure of merit of bulk FeSi_2 – $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ nanocomposite and a comparison with β - FeSi_2 . *Renew. Energy*, 74 :940–947, February 2015.

BIBLIOGRAPHIE

- [42] C.-S. Lue, Y.-K. Kuo, C. Huang, and W. Lai. Hole-doping effect on the thermoelectric properties and electronic structure of CoSi. *Phys. Rev. B*, 69(12) :125111, 2004.
- [43] Y. Kuo, K. Sivakumar, S. Huang, and C.-S. Lue. Thermoelectric properties of the $\text{CoSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys. *J. Appl. Phys.*, 98(12) :123510, 2005.
- [44] K. Hashimoto, K. Kurosaki, Y. Imamura, H. Muta, and S. Yamanaka. Thermoelectric properties of BaSi_2 , SrSi_2 , and LaSi . *J. Appl. Phys.*, 102(6) :063703, 2007.
- [45] Y. Imamura, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka. Thermoelectric properties of calcium silicides. In *Thermoelectrics, 2006. ICT'06. 25th International Conference on*, pages 535–538. IEEE, 2006.
- [46] A. Morozkin, V. Stupnikov, V. Nikiforov, N. Imaoka, and I. Morimoto. Thermoelectric properties of the solid solutions based on ThSi_2 -type CeSi_2 compound. *J. Alloys Compd.*, 415(1-2) :12–15, 2006.
- [47] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, editors. *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties*, volume b of *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2002. DOI : 10.1007/b80447.
- [48] B. Streetman and S. Banerjee. *Solid State Electronic Devices*. Pearson, 2015.
- [49] F. Schaffler. Silicon-germanium ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$), 2001.
- [50] C. Glassbrenner and G. A. Slack. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point. *Phys. Rev.*, 134(4A) :A1058, 1964.
- [51] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [52] J. Garg, N. Bonini, B. Kozinsky, and N. Marzari. Role of Disorder and Anharmonicity in the Thermal Conductivity of Silicon-Germanium Alloys : A First-Principles Study. *Phys. Rev. Lett.*, 106(4) :045901, January 2011.
- [53] Y. Lee, A. J. Pak, and G. S. Hwang. What is the thermal conductivity limit of silicon germanium alloys? *Phys. Chem. Chem. Phys. : PCCP*, 18(29) :19544–19548, July 2016.

- [54] N. Mingo, D. Hauser, N. P. Kobayashi, M. Plissonnier, and A. Shakouri. “Nanoparticle-in-Alloy” approach to efficient thermoelectrics : silicides in SiGe. *Nano Lett.*, 9(2) :711–715, 2009.
- [55] A. Kallel. *Hot pressing of thermoelectric materials for High Temp. energy harvesting*. phdthesis, Université de Grenoble, November 2013. DOI : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01128810/document>.
- [56] M. Fedorov, V. Zaitsev, F. Y. Solomkin, and M. Vedernikov. Thermoelectric elements based on compounds of silicon and transition metals. *Tech. Phys. Lett.*, 23(8) :602–603, 1997.
- [57] A. Shukla, Y.-B. Kang, and A. D. Pelton. Thermodynamic assessment of the Si–Zn, Mn–Si, Mg–Si–Zn and Mg–Mn–Si systems. *Calphad*, 32(3) :470–477, 2008.
- [58] Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani, and K. Yubuta. Modulated crystal structure of chimney-ladder higher manganese silicides MnSi_γ ($\gamma = 1.74$). *Phys. Rev. B*, 78(21), December 2008.
- [59] J. M. Higgins, A. L. Schmitt, I. A. Guzei, and S. Jin. Higher manganese silicide nanowires of nowotny chimney ladder phase. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(47) :16086–16094, 2008.
- [60] I. A. Tarasov, M. A. Visotin, T. V. Kuznetzova, A. S. Aleksandrovsky, L. A. Solovyov, A. A. Kuzubov, K. M. Nikolaeva, A. S. Fedorov, A. S. Tarasov, F. N. Tomilin, et al. Selective synthesis of higher manganese silicides : a new $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ phase, its electronic, transport, and optical properties in comparison with Mn_4Si_7 . *Journal of Mater. Sci.*, 53(10) :7571–7594, 2018.
- [61] X. Chen, A. Weathers, J. Carrete, S. Mukhopadhyay, O. Delaire, D. A. Stewart, N. Mingo, S. N. Girard, J. Ma, D. L. Abernathy, et al. Twisting phonons in complex crystals with quasi-one-dimensional substructures. *Nat. Commun.*, 6 :6723, 2015.
- [62] X. Chen, S. N. Girard, F. Meng, E. Lara-Curzio, S. Jin, J. B. Goodenough, J. Zhou, and L. Shi. Approaching the minimum thermal conductivity in rhenium-substituted higher manganese silicides. *Adv. Energy Mater.*, 4(14) :1400452, 2014.
- [63] U. Gottlieb, A. Sulpice, B. Lambert-Andron, and O. Laborde. Magnetic properties of single crystalline Mn_4Si_7 . *J. Alloys Compd.*, 361(1-2) :13–18, October 2003.

BIBLIOGRAPHIE

- [64] D. D. Cuong, J. S. Park, S. H. Rhim, S. C. Hong, and J.-H. Lee. Density functional theory study of the electronic structure and the thermoelectric properties of strained Mn_4Si_7 . *Journal of the Korean Physical Society*, 69(3) :402–405, August 2016.
- [65] W. Luo, H. Li, Y. Yan, Z. Lin, X. Tang, Q. Zhang, and C. Uher. Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with in-situ formed nano-phase of MnSi. *Intermetallics*, 19(3) :404–408, March 2011.
- [66] M. Umemoto, Z. G. Liu, R. Omatsuzawa, and K. Tsuchiya. Production and Characterization of Mn-Si Thermoelectric Material. *Mater. Sci. Forum*, 343-346 :918–923, 2000.
- [67] T. Itoh and M. Matsuhara. Influence of Addition of Alumina Nanoparticles on Thermoelectric Properties of La-Filled Skutterudite CoSb_3 Compounds. *Mater. Trans.*, 53(10) :1801–1805, 2012.
- [68] Y. Sadia and Y. Gelbstein. Silicon-Rich Higher Manganese Silicides for Thermoelectric Applications. *J. Electron. Mater.*, 41(6) :1504–1508, June 2012.
- [69] M. Saleemi, A. Famengo, S. Fiameni, S. Boldrini, S. Battiston, M. Johnsson, M. Muhammed, and M. Toprak. Thermoelectric performance of higher manganese silicide nanocomposites. *J. Alloys Compd.*, 619 :31–37, January 2015.
- [70] G. Liu, Q. Lu, X. Zhang, J. Zhang, and Y. Shi. In Situ Synthesis and Thermoelectric Properties of Cr-Doped Higher Manganese Silicides. *J. Electron. Mater.*, 41(6) :1450–1455, June 2012.
- [71] X. Chen, L. Shi, J. Zhou, and J. B. Goodenough. Effects of ball milling on microstructures and thermoelectric properties of higher manganese silicides. *J. Alloys Compd.*, 641 :30–36, August 2015.
- [72] A. J. Zhou, T. J. Zhu, X. B. Zhao, S. H. Yang, T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf, and E. Mueller. Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge Additions. *J. Electron. Mater.*, 39(9) :2002–2007, September 2010.
- [73] W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao, and X. Tang. Improved Thermoelectric Properties of Al-Doped Higher Manganese Silicide Prepared by a Rapid Solidification Method. *J. Electron. Mater.*, 40(5) :1233–1237, May 2011.

- [74] Q. R. Hou, W. Zhao, Y. B. Chen, D. Liang, X. Feng, H. Y. Zhang, and Y. J. He. Thermoelectric properties of higher manganese silicide films with addition of chromium. *Appl. Phys. A*, 86(3) :385–389, December 2006.
- [75] D. Y. N. Truong. Thermoelectric properties of higher manganese silicides. 2015.
- [76] V. Ponnambalam, D. T. Morelli, S. Bhattacharya, and T. M. Tritt. The role of simultaneous substitution of Cr and Ru on the thermoelectric properties of defect manganese silicides MnSi_δ ($1.73 < \delta < 1.75$). *J. Alloys Compd.*, 580 :598–603, December 2013.
- [77] A. Allam, P. Boulet, and M.-C. Record. Dft calculations of electronic and transport properties of substituted Mn_4Si_7 . *J. Alloys Compd.*, 584 :279–288, 2014.
- [78] Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji, and B. Roques. Structure cristalline du disiliciure de fer, $\text{FeSi}_2\beta$. *Acta Crystallogr. Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(6) :1209–1218, June 1971.
- [79] S. J. Clark, H. M. Al-Allak, S. Brand, and R. A. Abram. Structure and electronic properties of FeSi_2 . *Phys. Rev. B*, 58(16) :10389, 1998.
- [80] R. Girlanda, E. Piparo, and A. Balzarotti. Band structure and electronic properties of FeSi and $\alpha\text{-FeSi}_2$. *J. Appl. Phys.*, 76(5) :2837–2840, September 1994.
- [81] S.-C. Ur, I.-H. Kim, and J.-I. Lee. Properties of Co-doped n-type FeSi_2 processed by mechanical alloying. *Met. Mater. Int.*, 8(2) :169–175, April 2002.
- [82] B. C. Sales, O. Delaire, M. A. McGuire, and A. F. May. Thermoelectric properties of Co-, Ir-, and Os-doped FeSi alloys : Evidence for strong electron-phonon coupling. *Phys. Rev. B*, 83(12) :125209, March 2011.
- [83] M. Lindholm. A thermodynamic description of the Fe-Cr-Si system with emphasis on the equilibria of the sigma (σ) phase. *Journal of phase equilibria*, 18(5) :432, 1997.
- [84] M. Ito, H. Nagai, S. Katsuyama, and K. Majima. Effects of Ti, Nb and Zr doping on thermoelectric performance of $\beta\text{-FeSi}_2$. *J. Alloys Compd.*, 315(1-2) :251–258, February 2001.
- [85] J.-i. Tani and H. Kido. Electrical properties of Co-doped and Ni-doped $\beta\text{-FeSi}_2$. *J. Appl. Phys.*, 84(3) :1408–1411, July 1998.

BIBLIOGRAPHIE

- [86] J.-i. Tani and H. Kido. Thermoelectric properties of Pt-doped β -FeSi₂. *J. Appl. Phys.*, 88(10) :5810–5813, November 2000.
- [87] Z. Liu, M. Osamura, T. Ootsuka, S. Wang, R. Kuroda, Y. Fukuzawa, Y. Suzuki, T. Mise, N. Ootogawa, Y. Nakayama, H. Tanoue, and Y. Makita. Boron Doping for p-Type β -FeSi₂ Films by Sputtering Method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(4A) :L504, March 2004.
- [88] S. Kim, M. Cho, Y. Mishima, and D. Choi. High temp. thermoelectric properties of p- and n-type β -FeSi₂ with some dopants. *Intermetallics*, 11(5) :399–405, May 2003.
- [89] T. Takada, Y. Makita, T. Shima, T. Banba, K. Shikama, H. Sanpei, M. Hasegawa, A. Sandhu, Y. Hoshino, H. Katsumata, and S. Uekusa. Optical and electrical characterizations of Mn doped p-type β -FeSi₂. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 147(1) :337–342, January 1999.
- [90] M. Ito, T. Tada, and S. Hara. Thermoelectric properties of hot-pressed β -FeSi₂ with yttria dispersion by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.*, 408 :363–367, 2006.
- [91] A. Wittmann, K. Burger, and H. Nowotny. Mono-und disilicidsysteme der eisen-gruppe. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 92(5) :961–966, 1961.
- [92] W. Ren, C. Li, L. Zhang, K. Ito, and J. Wu. Effects of Ge and B substitution on thermoelectric properties of CoSi. *J. Alloys Compd.*, 392(1-2) :50–54, April 2005.
- [93] N. Chaia, Y. Bouizi, S. Mathieu, and M. Vilasi. Isothermal and cyclic oxidation behaviour of hot-pressed MSi₂ compounds (with M= V, Ti, Cr). *Intermetallics*, 65 :35–41, 2015.
- [94] T. Hirano and M. Kaise. Electrical resistivities of single-crystalline transition-metal disilicides. *J. Appl. Phys.*, 68(2) :627–633, 1990.
- [95] S. Setz, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Untersuchungen in den Systemen : MnV, Re, Fe—Si. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 99(5) :2004–2015, 1968.
- [96] J. Steinmetz, G. Venturini, B. Roques, N. Engel, B. Chabot, and E. Parthé. TiMnSi₂ and TiFeSi₂ with new orthorhombic-type structure. *Acta Crystallogr. Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(8) :2103–2108, August 1982.

- [97] F. Weitzer, J. C. Schuster, M. Naka, F. Stein, and M. Palm. On the reaction scheme and liquidus surface in the ternary system Fe–Si–Ti. *Intermetallics*, 16(2) :273–282, 2008.
- [98] J. Steinmetz and B. Roques. Une famille de siliciures ternaires isotypes de V_6Si_5 : $(T, T')_6Si_5$ où $T = V, Cr, Mn$ et $T' = Ti, Nb, Ta$. *J. Less-Common Met.*, 52(2) :247–258, April 1977.
- [99] B. Y. Markiv, E. I. Gladyshevskii, R. V. Skolozdra, and P. I. Kropyakevich. Ternary compounds $RX XX$ in the systems Ti–V (Fe, Co, Ni)–Si and some related systems. *Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's'koi RSR, SERIYA A : Fiziko-Tekhnichni ta Matematichni Nauki*, 3 :266–269, 1967.
- [100] V. Raghavan. Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys. I. *ASM International*, 1987,, page 226, 1987.
- [101] R. O. Suzuki and H. Kozasa. Thermoelectric Properties of $Zr_3Mn_4Si_6$ and $TiMnSi_2$. *J. Electron. Mater.*, 39(9) :2017–2022, December 2009.
- [102] L. Portebois, S. Mathieu, S. Knittel, L. Aranda, and M. Vilasi. Protective Coatings for Niobium Alloys : Manufacture, Characterization and Oxidation Behaviour of $(TiXCr)_7Si_6$ with $X = Fe, Co$ and Ni . *Oxid Met*, 80(3-4) :243–255, February 2013.
- [103] S. Knittel, S. Mathieu, and M. Vilasi. $Nb_4Fe_4Si_7$ coatings to protect niobium and niobium silicide composites against high temp. oxidation. *Surf. Coat. Technol.*, 235 :144–154, November 2013.
- [104] H. Brequel, J. Steinmetz, and Université de Nancy I. *Formation par cémentation activée de revêtements à base de siliciures de fer et de chrome destinés à assurer la protection du niobium et de ses alliages contre l'oxydation à haute température*. PhD thesis, Université de Nancy 2, [S.l.], 1996.
- [105] V. Ravi, S. Firdosy, T. Caillat, E. Brandon, K. Van Der Walde, L. Maricic, and A. Sayir. Thermal expansion studies of selected high-temperature thermoelectric materials. *J. Electron. Mater.*, 38(7) :1433–1442, 2009.
- [106] D. Zhao, X. Li, L. He, W. Jiang, and L. Chen. Interfacial evolution behavior and reliability evaluation of $CoSb_3/Ti/Mo-Cu$ thermoelectric joints during accelerated thermal aging. *J. Alloys Compd.*, 477(1-2) :425–431, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [107] J. Fan, L. Chen, S. Bai, and X. Shi. Joining of mo to cosb3 by spark plasma sintering by inserting a ti interlayer. *Mater. Lett.*, 58(30) :3876–3878, 2004.
- [108] U. Erturun, K. Erermis, and K. Mossi. Effect of various leg geometries on thermo-mechanical and power generation performance of thermoelectric devices. *Applied Therm. Eng.*, 73(1) :128–141, 2014.
- [109] A. Ziabari, E. Suhir, and A. Shakouri. Minimizing thermally induced interfacial shearing stress in a thermoelectric module with low fractional area coverage. *Microelectron. J.*, 45(5) :547–553, 2014.
- [110] H. Ellingham. Transactions and communications. *J. Soc. Chem. Ind.(London)*, 63(5) :125, 1944.
- [111] C. Wagner. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 99(10) :369–380, 1952.
- [112] D. Monceau and B. Pieraggi. Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves. *Oxid. Met.*, 50(5-6) :477–493, December 1998.
- [113] Y. Li, B. He, J. P. Heremans, and J.-C. Zhao. High-temperature oxidation behavior of thermoelectric SnSe. *J. Alloys Compd.*, 669 :224–231, 2016.
- [114] J. Leszczynski, A. Malecki, and K. Wojciechowski. „comparison of thermal oxidation behavior of CoSb₃ and CoP₃. In *Proc. 5th European Conference on Thermoelectrics, Odessa, Ukraine*, 2007.
- [115] X. Xia, P. Qiu, X. Shi, X. Li, X. Huang, and L. Chen. High-temperature oxidation behavior of filled skutterudites Yb_yCo₄Sb₁₂. *J. Electron. Mater.*, 41(8) :2225–2231, 2012.
- [116] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, and H. Arai. High-temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O. *J. Appl. Phys.*, 79(3) :1816–1818, 1996.
- [117] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, and H. Yamada. High temp. thermoelectric properties of oxide Ca₉Co₁₂O₂₈. *J. Mater. Chem.*, 9(8) :1659–1660, 1999.
- [118] M. Ohtaki. Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temp. heat source. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 119(1395) :770–775, 2011.
- [119] N. Pilling. The oxid. met. at high temp. *J. Inst. Met.*, 29 :529–582, 1923.

- [120] S.-H. Ha, J.-K. Lee, and S. K. Kim. Effect of CaO on oxidation resistance and microstructure of pure Mg. *Mater. Trans.*, 49(5) :1081–1083, 2008.
- [121] K. Kurokawa and A. Yamauchi. Classification of Oxidation Behavior of Disilicides. *Designing of Interfacial Structures (Solid State Phenomena)*, 127 :227–232, 2007.
- [122] P. Meschter. Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide. *Metall. Trans. A*, 23(6) :1763–1772, 1992.
- [123] S. Knittel, S. Mathieu, and M. Vilasi. Oxidation behaviour of arc-melted and uniaxial hot pressed MoSi₂ at 500° C. *Intermetallics*, 18(12) :2267–2274, 2010.
- [124] L. Stolt, O. Thomas, and F. M. d’Heurle. Oxidation of titanium, manganese, iron, and niobium silicides : Marker experiments. *J. Appl. Phys.*, 68(10) :5133–5139, November 1990.
- [125] M. Nanko, S. H. Chang, K. Matsumaru, K. Ishizaki, and M. Takeda. Isothermal Oxidation of Sintered β -FeSi₂ in Air. *Mater. Sci. Forum*, 522-523 :641–648, 2006.
- [126] L. Portebois. *Développement de matériaux réfractaires pour applications turbines aéronautiques : étude des effets microstructuraux sur le comportement en oxydation des alliages composites Nbss-Nb₅Si₃ et optimisation des solutions de protection associées*. PhD thesis, Université de Lorraine, October 2014.
- [127] S. Knittel. *Elaboration et caractérisation du comportement en oxydation d’alliages composites à base de niobium et de siliciures de type M₇Si₆ et M₈Si₇ envisagés comme revêtements protecteurs*. PhD thesis, 2011. Thèse de doctorat dirigée par Vilasi, Michel et Mathieu, Stéphane Sciences des matériaux Nancy 1 2011.
- [128] N. Chaia. *Mise au point de revêtements protecteurs pour le gainage du combustible en alliage de vanadium V-4Cr-4Ti destiné aux RNR-Na*. PhD thesis, 2013. Thèse de doctorat dirigée par Vilasi, Michel et Mathieu, Stéphane Science des matériaux Université de Lorraine 2013.
- [129] D. M. Dimiduk and J. H. Perepezko. Mo-si-b alloys : Developing a revolutionary turbine-engine material. *MRS Bull.*, 28(9) :639–645, 2003.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre II

Méthodes expérimentales et numériques

Ce chapitre expose les matériaux et techniques utilisées au cours de ce travail de thèse. Les différents appareils utilisés sont présentés et la théorie qui sous-tend les expériences numériques est également présentée, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité qui a été la principale méthode numérique employée.

Sommaire

II.1 Méthodes expérimentales mises en œuvre	54
II.1.1 Fusion à induction haute fréquence	54
II.1.2 Fusion à l'arc	55
II.1.3 Broyage des poudres	55
II.1.4 Pressage unidirectionnel à chaud	56
II.1.5 Spark Plasma Sintering (SPS)	57
II.1.6 Recuit d'homogénéisation	58
II.2 Matériel et mesures	58
II.2.1 Techniques de caractérisation	58
II.2.2 Étude de l'oxydation	60
II.2.3 Mesure de la dilatation thermique	61
II.2.4 Mesure des propriétés thermoélectriques	61
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	63
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	64

II.3.2	Approximations du potentiel d'échange et de corrélation	65
II.3.3	Base d'ondes planes et maillage de l'espace réciproque	67
II.3.4	Pseudopotentiels	69
II.3.5	Énergie de coupure	69
II.3.6	Calcul de quelques propriétés des composés	70
II.3.7	Calcul des propriétés électroniques	72
II.3.8	Le calcul <i>ab initio</i> pour les propriétés vibrationnelles	74
II.4	Effet anormal	77
II.4.1	Principe	77
II.4.2	Affinement par méthode de Rietveld	78
II.5	Conclusion	79
	Bibliographie	79

II.1 Méthodes expérimentales mises en œuvre

Au cours de cette étude, deux méthodes de synthèse ont été employées et sont présentées dans cette partie. La première est la fusion inductive qui permet de fondre des quantités relativement importantes, jusqu'à 25 g de matériaux. Pour des synthèses exploratoires mettant en jeu des quantités de l'ordre du gramme, la fusion à l'arc lui a été préférée.

II.1.1 Fusion à induction haute fréquence

Les siliciures étudiés sont élaborés par fusion à induction haute fréquence sous une contre pression de 500 mbar d'argon. Le montage utilisé est schématisé Figure II.1. Il s'agit d'une spire refroidie par une circulation d'eau et parcourue par un courant de haute fréquence qui induit des courants de Foucault dans le matériau à chauffer ce qui permet de faire fondre rapidement (en quelques minutes) une petite quantité de matière placée dans une sole en cuivre refroidie. La solidification des matériaux ainsi produits est donc rapide. Il en résulte que les matériaux synthétisés subissent une forte contraction au refroidissement et développent des retassures. Les siliciures en particulier, sont fragiles et nécessitent une étape supplémentaire de consolidation pour présenter des propriétés acceptables.

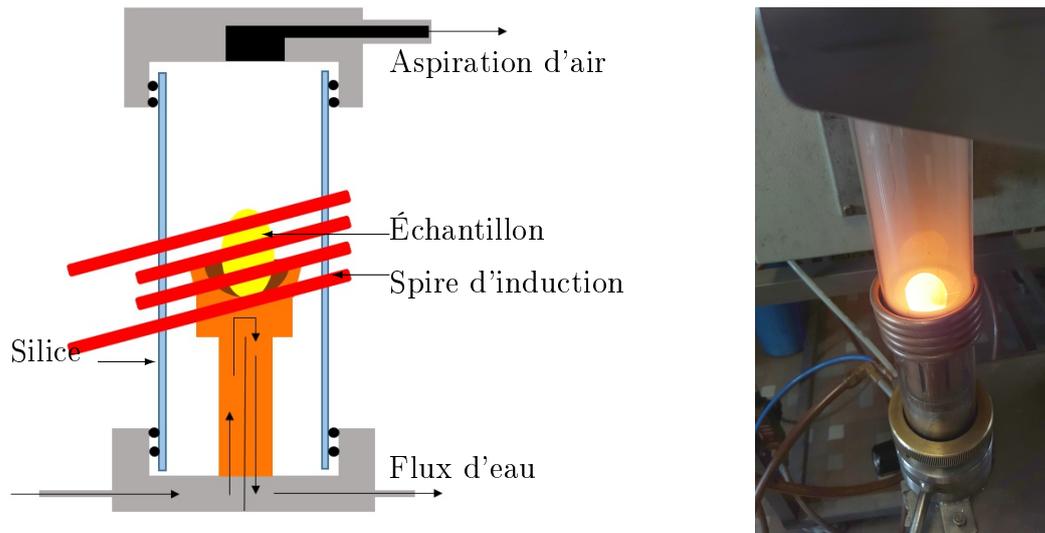


FIGURE II.1 – Schéma (à gauche) et macrographie (à droite) du four à induction haute fréquence

II.1.2 Fusion à l'arc

La fusion à l'arc est réalisée dans une enceinte fermée sous légère pression d'argon ($\simeq 200$ mbar). Elle est particulièrement indiquée pour les prototypes de petite quantité (de l'ordre de 1 g). L'échantillon est placé sur une sole en cuivre refroidie à l'eau. L'arc électrique est produit par application d'une différence de potentiel entre une électrode en tungstène et une bille de titane, qui permet d'ioniser l'argon pour produire un plasma. La solidification rapide des échantillons conduit à des microstructures orientées aléatoirement. Le contact entre la sole froide et l'échantillon est à l'origine de nombreux défauts de type retassures ou fissures et permet principalement de fondre de petites quantités qui sont ensuite homogénéisées par recuit.

II.1.3 Broyage des poudres

Les matériaux élaborés par fusion inductive ou fusion à l'arc présentent de nombreux défauts. Pour y remédier, la voie métallurgie des poudres est mise en œuvre afin de les densifier et d'homogénéiser au maximum leurs propriétés. Ils sont préalablement broyés à la main dans un mortier ou dans un broyeur planétaire muni de billes de zircone. La vitesse de rotation du broyeur est de l'ordre de 400 tr/min et le temps de broyage est

variable jusqu'à obtenir une poudre suffisamment fine.¹³

II.1.4 Pressage unidirectionnel à chaud

II.1.4.1 Principe du frittage

Le frittage est la consolidation et la densification d'un matériau pulvérulent. Effectué en condition isotherme sous charge, il suit trois étapes présentées Figure II.2. La première étape est la formation des ponts qui s'établissent entre les grains. Ainsi, est constitué un squelette poreux. Les pores s'éliminent peu à peu jusqu'à une densité relative d'environ 0,92 à partir de laquelle, il ne reste plus que de la porosité fermée. Cette dernière est éliminée par diffusion et évacuation des gaz piégés. Cette étape plus longue que les premières et il est difficile d'obtenir un matériau sans porosité [1].

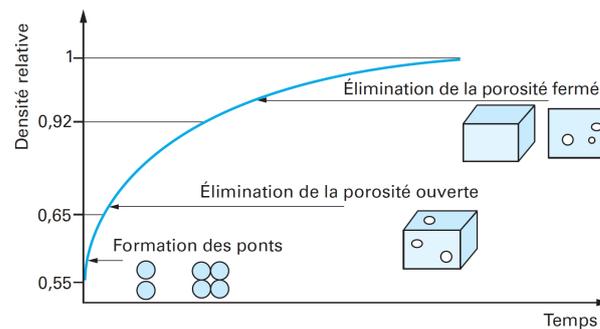


FIGURE II.2 – Schéma représentant l'évolution de la densité relative d'un matériau au cours de la densification [1].

Les paramètres principaux qui influencent l'avancement du frittage sont :

- La granulométrie : l'avancement du frittage est d'autant plus rapide que la taille des grains est petite.
- La température : l'avancement est d'autant plus rapide que la température est élevée par effet d'activation thermique de la diffusion.
- La durée : les mécanismes successifs nécessitent un certain temps pour se produire [2].

13. La finesse des poudres est contrôlée par tamisage avec des tamis de maillage 100 μm .

II.1.4.2 Mise en œuvre du frittage

Les poudres sont frittées dans une matrice cylindrique en graphite schématisée Figure II.3. La poudre est enrobée dans du papyex enduit de nitrure de bore afin de limiter la formation de carbures et faciliter le démoulage. Une force pouvant aller jusqu'à 10000 daN est appliquée sur la matrice dans une enceinte chauffée sous balayage d'argon afin d'éviter l'oxydation de la matrice carbone. Les siliciures sont frittés à des températures comprises entre 750 et 1400°C pendant des temps de frittage de 2 à 4 h.

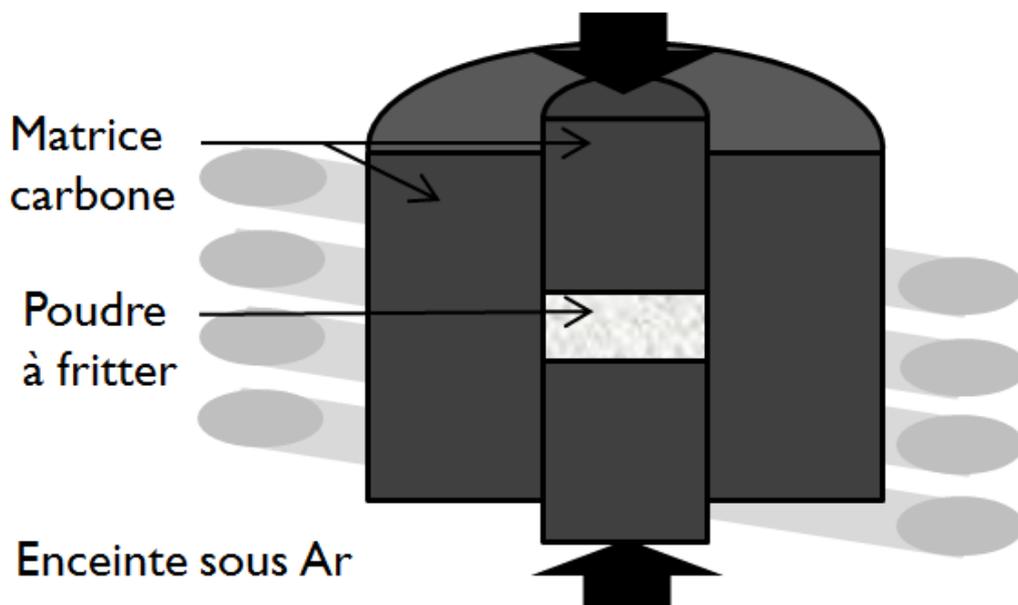


FIGURE II.3 – Schéma d'une matrice de frittage carbone

II.1.5 Spark Plasma Sintering (SPS)

Le frittage SPS pour Spark Plasma Sintering est une méthode très proche du pressage unidirectionnel à chaud néanmoins il est assisté d'un fort courant continu pulsé pour l'apport de chaleur par effet Joule au lieu d'un chauffage externe. C'est une technique de consolidation rapide qui permet d'augmenter la cinétique de frittage. Dans la plupart des installations SPS, des séries d'impulsions d'intensité et de tension variables sont appliquées de manière à atteindre la température désirée [3]. Cette méthode permet de diminuer le temps disponible au grossissement des grains et de conserver les propriétés

du matériau divisé même après densification. Ce procédé est donc particulièrement indiqué pour le frittage de matériaux thermoélectriques puisqu'un libre parcours moyen des phonons limité est favorisé pour les microstructures fines.

II.1.6 Recuit d'homogénéisation

Pour synthétiser un matériau présentant une bonne homogénéité, un recuit est souvent nécessaire. De nombreux recuits ont été réalisés au cours de ce travail soit dans un four sous air, soit sous vide secondaire dans un four vertical équipé d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion d'huile permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar.

II.2 Matériel et mesures

II.2.1 Techniques de caractérisation

Après élaboration, les matériaux ont été caractérisés à l'aide des méthodes présentées dans cette partie.

II.2.1.1 Tomographie des rayons X

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'images « en coupe » d'un objet à trois dimensions.

Son principe repose sur l'analyse de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière, par enregistrement avec des détecteurs du rayonnement transmis à travers un objet. Les données sont collectées sur un échantillon en rotation dans des directions multiples afin d'obtenir un nombre d'images important.

À l'aide de ces données, une image numérique est calculée et reconstruite mathématiquement en niveaux de gris ou de couleurs, dont chacun traduit, point par point, le coefficient d'atténuation local du faisceau incident. Celui-ci, après calibration et étalonnage, peut être traduit en échelle de densité [4].

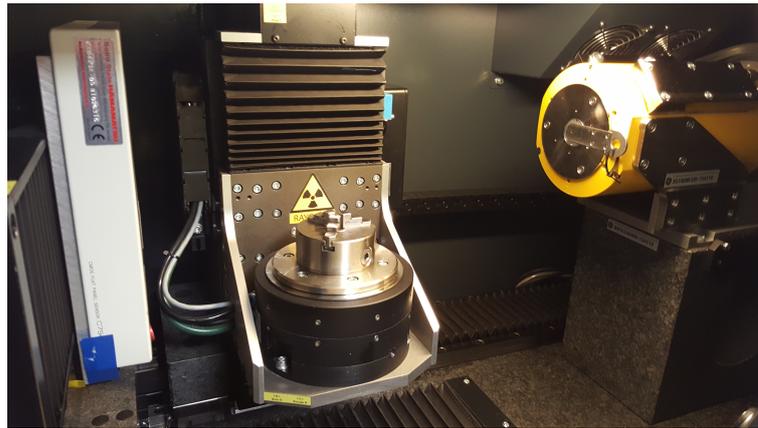


FIGURE II.4 – Appareil nanotom de tomographie des rayons X

II.2.1.2 Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé au cours de ce travail est l'appareil PHILIPS X'PERT PRO en montage Bragg-Brentano θ - 2θ . Le faisceau de rayon X est émis à l'aide d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1,54056\text{\AA}$. L'indexation des pics de diffraction est effectuée à l'aide du module EVA du logiciel DIFFRACplus en se servant des fiches JCPDS disponibles dans la base de données.

II.2.1.3 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilisé est un modèle JEOL J7600F, équipé d'un spectromètre EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) de type SDD (Silicon Drift Detector) couplé à un spectromètre WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) Oxford Wave. L'extraction des électrons étant assurée par une source Schottky à émission de champ, ce microscope d'une brillance élevée associée à une intensité de courant stable et importante (de l'ordre de 100 nA) est nécessaire pour l'analyse et la réalisation rapide de cartographies de photons X [5]. Les tensions d'accélération utilisées pour l'imagerie varient de 7 à 15 kV en fonction de l'échelle des phases à observer, et la distance de travail est maintenue à 15 mm. Pour l'analyse chimique, des standards sont utilisés pour doser les éléments. Des composés stœchiométriques sont utilisés pour calibrer le dosage. Le titane est par exemple calibré à partir d'un standard de $TiSi_2$, Fe sur FeSi...

Les compositions chimiques présentées au cours de ce travail sont données sur une moyenne de 10 points dans la région d'intérêt.

II.2.2 Étude de l'oxydation

II.2.2.1 Analyses thermogravimétriques isothermes

Tous les échantillons étudiés en oxydation sont polis sur du papier SiC jusqu'au grade 1200, les angles sont arrondis et l'échantillon est nettoyé aux ultra-sons puis séché. L'oxydation des matériaux synthétisés est étudiée dans une thermobalance symétrique Setaram TG-1750 présentée Figure II.5. L'échantillon est suspendu par un fil de platine dans une chambre de réaction chauffée par des résistors en graphite. Dans la chambre symétrique, un échantillon inerte en alumine est suspendu. Ce système bi-fours permet de soustraire l'erreur de mesure de l'échantillon due à l'appareillage. Elle permet ainsi d'obtenir un signal duquel est soustraite la contribution de la poussée d'Archimède ainsi que celle liée à la volatilisation des fils de suspension en Pt. La montée en température s'effectue à 20 °C/min et l'origine des thermogrammes est considérée comme étant le temps de début du palier. La prise de masse est suivie en temps réel à l'aide du logiciel SETSOFT 2000. Le refroidissement s'effectue à une vitesse plus lente que la chauffe pour limiter les contraintes dans la couche d'oxyde, soit 7 °C/min. Pendant toute la durée de l'essai, la chambre est balayée par un flux d'air sec industriel de 1,5 L/h.

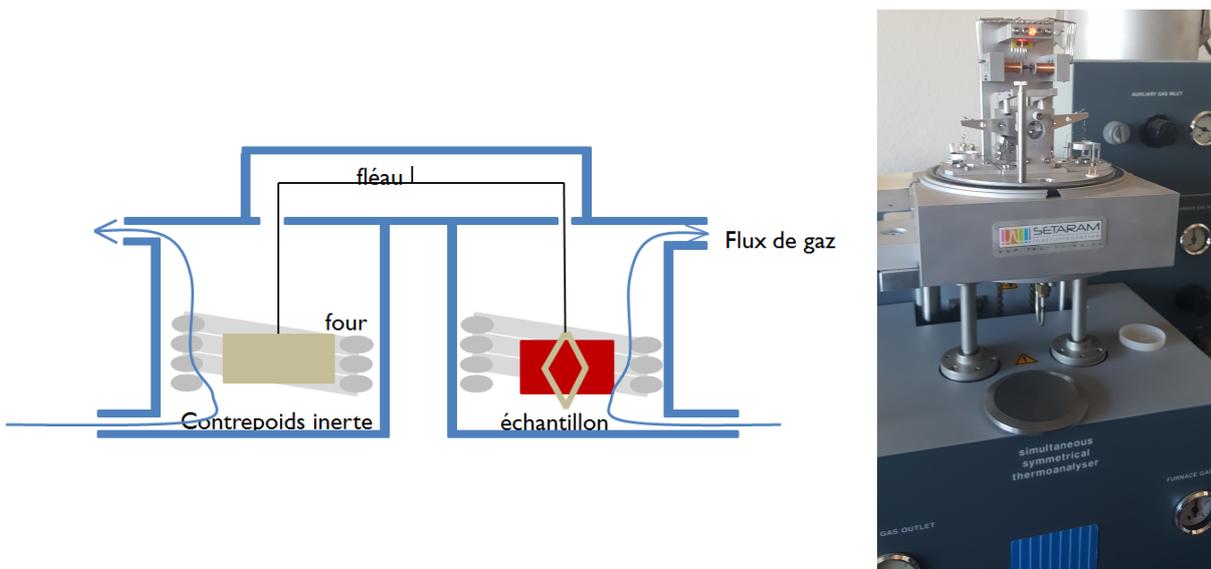


FIGURE II.5 – Schéma (à gauche) et macrgraphie (à droite) d'une thermobalance symétrique

II.2.2.2 Oxydation cyclique

L'étude de la résistance des matériaux en condition isotherme n'est pas suffisante, car pour des applications aéronautiques, les pièces sont sollicitées de manière cyclique entre l'ambiante et la température chaude. Un montage d'oxydation cyclique de maintien d'une heure dans un four suivi d'un séjour de 10 minutes à température ambiante a été employé afin de simuler des conditions représentatives de ce qu'un échantillon peut subir au cours des différents cycles. Cette durée doit permettre à l'échantillon de refroidir jusqu'à température ambiante avant d'entamer un nouveau cycle chaud. Les mesures de masses sont effectuées une fois par jour à l'aide d'une balance de précision 0,1 mg.

II.2.3 Mesure de la dilatation thermique

La mesure de la dilatation thermique se fait grâce à un palpeur qui enregistre l'épaisseur de l'échantillon L lorsque la température augmente. L'appareil utilisé est une thermobalance SETARAM-TG92 montage dilatométrie sous argon. Le coefficient de dilatation linéaire α_L est ainsi déterminé de la façon suivante :

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

Il est lié au coefficient de dilatation volumique α_V qui vaut :

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \quad (\text{II.2})$$

Au premier ordre, la relation entre les deux vaut :

$$\alpha_V \simeq 3\alpha_L \quad (\text{II.3})$$

II.2.4 Mesure des propriétés thermoélectriques

Le calcul de zT nécessite la mesure des trois paramètres, ζ , σ et κ . ζ et σ peuvent être mesurés grâce à la méthode des 4 points. Elle permet de mesurer la résistivité de manière précise en s'affranchissant de la résistance de contact. Certains dispositifs 4 points disposent également de la possibilité d'appliquer un gradient de température afin de mesurer une éventuelle différence de potentielle qui en résulterait. Le dispositif ZEM-3 permet

de mesurer ces deux propriétés sous atmosphère contrôlée, de 25 °C jusqu'à 1200 °C. La mesure des propriétés thermiques se fait par méthode Laser Flash qui permet d'obtenir la diffusivité $\lambda(T)$, ce qui permet de déduire κ par la relation :

$$\kappa(T) = \rho(T)\lambda(T)C_p(T) \quad (\text{II.4})$$

où ρ est la densité du matériau et C_p sa capacité thermique à pression constante. Le principe de la mesure est d'exciter thermiquement, à l'aide d'une lampe flash, la face d'un échantillon de faible épaisseur. Suite à l'échauffement, il en résulte une variation de la température qui permet de déterminer la diffusivité à partir d'un modèle thermique [6].

II.2.4.1 Mesure de la résistivité électrique

La résistivité des matériaux est un paramètre essentiel du module thermoélectrique aussi bien pour les jonctions que les interfaces. Sa mesure repose sur l'effet Joule. En mesurant la tension aux bornes du matériau dans lequel on fait passer un courant et dont les dimensions sont mesurées au préalable, la résistivité dépend directement de la résistance R suivant la formule :

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (\text{II.5})$$

où A est la surface de l'échantillon et L sa longueur. Le courant est imposé par un générateur KEITHLEY 220 pouvant imposer un courant jusqu'à 100 mA et la tension est mesurée à l'aide d'un appareil KEITHLEY 199. Un dispositif à quatre pointes est utilisé permettant de mesurer la résistance à la température ambiante aux bornes du matériau en s'affranchissant de la résistance du montage.

La résistance de contact ρ_c entre deux matériaux est mesurée par soustraction des contributions des deux matériaux à la résistance globale à partir de l'équation suivante :

$$R = \rho_1 \frac{L_1}{A} + \rho_2 \frac{L_2}{A} + \frac{\rho_c}{A} \quad (\text{II.6})$$

où A est l'aire du contact entre deux matériaux de résistivités ρ_1 et ρ_2 et de longueurs respectives, L_1 et L_2 .

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les approches théoriques apportent des informations complémentaires aux données expérimentales, qui contribuent à comprendre et prédire les propriétés des matériaux. Pour cela, il existe un grand nombre de méthodes de calcul. La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) est une des approches les plus utilisées pour modéliser les propriétés chimiques et physiques des matériaux. Elle est utilisée dans ce travail comme un outil complémentaire à l'approche expérimentale. Dans ce cadre, l'énergie totale d'un système est déduite de la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps : $\hat{H}\Psi = E\Psi$ où Ψ est la fonction d'onde du système à N électrons considéré et \hat{H} est l'opérateur hamiltonien. Ce dernier dépend des masses des électrons et des noyaux, respectivement m_e et M et des distances entre les différents composants r et R qui sont relatifs aux électrons et aux noyaux respectivement. Il est la somme des contributions suivantes :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_i^2}{M_i}}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{V_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{q^2 Z_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|}}_{V_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \frac{q^2 Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}}_{V_{NN}} \quad (\text{II.7})$$

Il est la somme des contributions énergétiques :

- \hat{T} représente l'énergie cinétique des électrons.
- \hat{T}_N , représente l'énergie cinétique des noyaux.
- V_{ext} , est le potentiel externe ressenti par les électrons dû à leur interaction avec les noyaux.
- V_{ee} , l'interaction électrons, électrons.
- V_{NN} , représente l'interaction entre noyaux.

ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide et Z le nombre atomique du noyau considéré. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer où les noyaux sont considérés comme fixes, leur énergie cinétique \hat{T}_N est négligée [7]. D'autre part, l'interaction entre noyaux (V_{NN}), est considérée comme étant une constante. La position des noyaux est

néanmoins relaxée et leur position finale est considérée comme étant celle minimisant les forces résultantes.

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le principe de la DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8]. Le premier propose que la densité électronique d'un système électronique que l'on peut écrire sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \dots d\vec{R}_M \quad (\text{II.8})$$

est liée de manière biunivoque (bijective) au potentiel extérieur V_{ext} lorsque le système est non dégénéré. Le deuxième théorème énonce que pour tout potentiel V_{ext} , il existe une fonctionnelle $E(\rho(\vec{r}))$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique. De plus, le système obéit au principe variationnel. C'est-à-dire que toute énergie E calculée pour une fonction d'onde Ψ est supérieure à l'énergie du système dans son état fondamental E_0 .

Minimiser cette fonctionnelle revient à déterminer l'état fondamental du système.

Le système d'électrons en interaction ne peut pas être résolu de manière analytique. Kohn et Sham ont donc proposé de considérer un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [9]. Leurs énergies cinétiques sont calculées sans interaction. Il convient alors d'ajouter un terme complémentaire de correction.

L'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons s'exprime grâce au potentiel de Hartree :

$$V_H = \frac{1}{4\pi} \frac{\int \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.9})$$

Pour écrire le potentiel total V , un potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r})$ est ajouté qui contient l'échange et la corrélation électronique mais également les corrections nécessaires d'énergie cinétique.

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi} \frac{\int \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'équation de Schrödinger faisant intervenir une fonction d'onde à N particules est remplacée par N équations faisant intervenir une fonction d'onde monoélectronique. Les équations de Kohn-Sham forment ainsi un système d'équations monoélectroniques de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(\vec{r}')\right]\phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}') \quad (\text{II.11})$$

où ϕ_i sont les vecteurs propres de la fonction d'onde et ε_i , les valeurs propres d'énergie. Ce système est bien plus simple à résoudre que l'équation de Schrödinger initiale. La densité électronique est entièrement déterminée par la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r}')|^2 \quad (\text{II.12})$$

Les équations II.10, II.11 et II.12 sont interdépendantes et doivent donc être résolues de façon auto-cohérente. C'est-à-dire qu'elles sont résolues de manière itérative les unes après les autres jusqu'à obtenir des valeurs presque stables à partir d'une densité initiale arbitraire.

II.3.2 Approximations du potentiel d'échange et de corrélation

La résolution des équations précédentes nécessite la connaissance de la fonctionnelle d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r}')$ qui n'est connue que pour quelques systèmes simples. Pour la plupart des systèmes, il est nécessaire d'appliquer des approximations qui sont choisies selon le système considéré et dont quelques-unes sont détaillées ci-dessous.

II.3.2.1 Approximation locale de la densité

L'approximation la plus simple est l'approximation locale de la densité (LDA). Dans ce cadre, le potentiel d'échange et de corrélation est considéré comme une quantité locale définie en un point, dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite comme la somme d'une contribution d'échange approximée par la formule de Dirac [10] et de corrélation. L'énergie de contribution est estimée via des simulations de Monte Carlo par une méthode développée par Ceperley et Adler [11].

II.3.2.2 Approximation du gradient généralisé

Une autre méthode d'approximation appelée approximation du gradient généralisé ou GGA peut être utilisée. Contrairement à l'approximation LDA, elle ne considère pas la densité électronique comme uniforme. En effet, les systèmes atomiques diffèrent souvent d'un gaz d'électrons. L'approximation GGA cherche à améliorer la précision en ne considérant pas simplement l'énergie d'échange et de corrélation mais également son gradient. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|, \dots] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, |\nabla\rho(\vec{r})|, \dots) d\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

De nombreuses fonctionnelles d'échange existent qui satisfont des conditions limites ou expérimentales. Il existe des fonctionnelles qui dépendent de nombreux paramètres fixés à partir de considérations plus ou moins expérimentales. Ils peuvent être déterminés pour correspondre aux points expérimentaux sur un grand nombre de molécules comme celle de Perdew-Wang [12]. D'autres fonctionnelles sont construites sur des considérations plus fondamentales pour correspondre à des données théoriques notamment celle de Perdew-Burke-Ernzerhof [13](PBE).

II.3.2.3 Les fonctionnelles hybrides ou méta

Lorsque les approximations précédentes sont insuffisamment précises, il est possible de construire des fonctionnelles hybrides qui permettent notamment de modéliser des systèmes dont les électrons sont plus localisés. Elles consistent principalement en l'écriture de l'énergie d'échange et de corrélation comme une contribution calculée par méthode de Hartree-Fock (HF) et une contribution issue des fonctionnelles classiques de DFT [14]. Les différentes fonctionnelles existant dans la littérature diffèrent dans les proportions accordées à l'une et l'autre énergie. Les fonctionnelles hybrides HSE03 et HSE06 [15] sont des exemples où diffèrent des interactions de courte portée (SR pour short range) et de longue portée (LR pour long range) [16, 17]. L'énergie d'échange et corrélation y est calculée comme suit :

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4} E_x^{HF_{SR}} + \frac{3}{4} E_x^{PBE_{SR}} + E_x^{PBE_{LR}} + E_c^{PBE} \quad (\text{II.14})$$

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Au cours de ce travail, la fonctionnelle mBJ (pour modified Becke Jonhson) [18, 19] a également été testée pour déterminer les gaps. Elle peut améliorer la structure électronique des composés semi-conducteurs [20, 21]. Cette fonctionnelle ne contient pas de terme d'échange et de corrélation, elle n'est donc pas auto-cohérente en terme d'énergie et ne permet pas de relaxer la structure. Enfin, une autre correction qui a été employée au cours de ce travail est la correction de Grimme *et al.* [22, 23] pour prendre en compte les interactions de van der Waals. Cette correction est notamment intéressante pour les structures en feuillet. La méthode utilisée ici est appelée DFT-D3.

II.3.3 Base d'ondes planes et maillage de l'espace réciproque

Dans cette section, des détails plus techniques sont donnés concernant la mise en place de la théorie de la fonctionnelle de la densité. La fonction d'onde Ψ introduite dans la partie précédente est développée sur une base de fonctions. De nombreuses possibilités existent pour un tel développement. Les bases les plus utilisées sont des bases de gaussiennes, ou des bases d'ondes planes.

D'après le théorème de Bloch, la connaissance de la fonction d'onde dans la première zone de Brillouin permet de caractériser entièrement les vecteurs d'onde dans le réseau direct en raison de la périodicité du système cristallin. Le code de calcul VASP (dont les fichiers d'entrée sont présentés en Annexe A) [24, 25, 26, 27] utilisé largement au cours de ce travail décrit la structure électronique comme une combinaison linéaire de fonctions de base orthonormales, à partir d'ondes planes comme écrit dans l'équation II.15 :

$$\Psi_j(\vec{r}') = \sum_{\vec{k}} u_{j,\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \quad (\text{II.15})$$

où \vec{k} est un vecteur de l'espace réciproque.

Le calcul de nombreux observables requiert une sommation continue (une intégrale) dans l'espace réciproque. L'implémentation numérique implique une sommation discrète sur un certain nombre de points de l'espace réciproque. Le maillage de la première zone de Brillouin est réalisé par la méthode de Monkhorst et Pack [28].

Le maillage dépend du système cristallin et des symétries. Des calculs préliminaires sont effectués afin de faire en sorte que les résultats ne dépendent pas du maillage (on

parle alors de convergence en points k). Deux exemples sont donnés Figure II.6. Il s'agit des énergies calculées pour un maillage $i \times i \times j$, les deux structures considérées étant quadratiques. Pour $\text{Ti}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$, $2 \times 2 \times 6$ est choisi et par la suite $3 \times 3 \times 8$ pour $\text{Ti}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$.

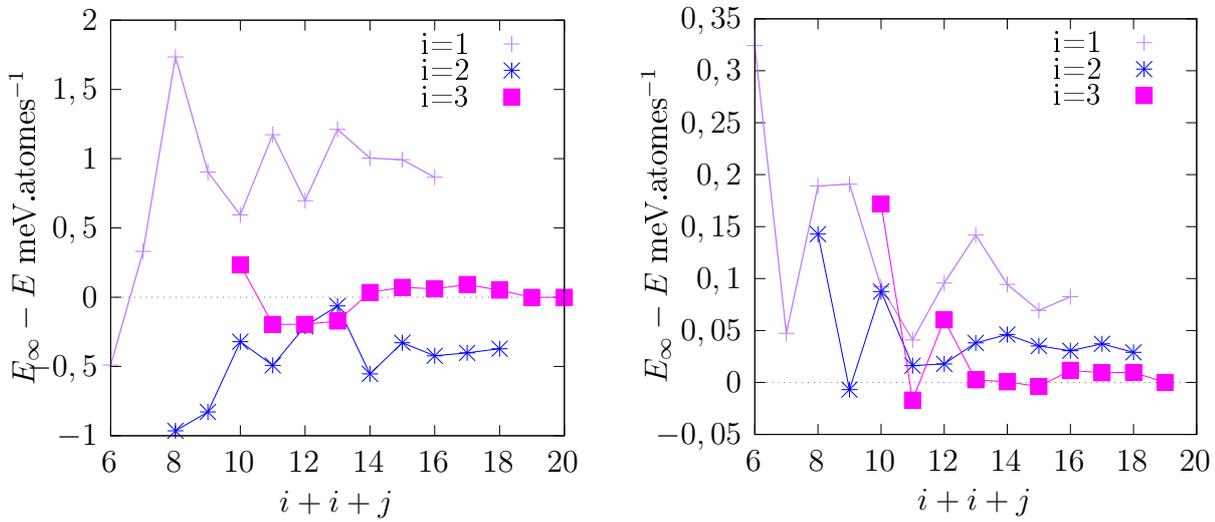


FIGURE II.6 – Énergie totale calculée en fonction du maillage de l'espace réciproque pour les composés $\text{Ti}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ (à gauche) et $\text{Ti}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$ (à droite)

Les maillages utilisés au cours de ce travail sont résumés dans le Tableau II.1. Ils sont choisis à l'aide du critère défini précédemment et respectent la géométrie de l'espace réciproque.

Tableau II.1 – Maillages des espaces réciproques de quelques composés étudiés dans ce travail

Formule	structure	paramètre de maille Å	$a \times b \times c$ K-points
Mn_4Si_7	$P - 4c2$	$5,497 \times 5,497 \times 17,352$	$6 \times 6 \times 2$
FeSi_2	$Cmce$	$9,880 \times 7,772 \times 7,813$	$5 \times 6 \times 6$
CrSi_2	$Cmce$	$4,406 \times 3,815 \times 6,365$	$10 \times 11 \times 8$
$\text{X}_4\text{T}_4\text{Si}_7$	$I4/mmm$	$\simeq 12,9 \times 12,9 \times 4,9$	$3 \times 3 \times 8$
TiSi	$Pnma$	$6,444 \times 3,604 \times 4,954$	$6 \times 12 \times 10$
XTSi_2	$Pbam$	$8,569 \times 9,519 \times 7,576$	$7 \times 7 \times 7$
TiSi_2	$Fddd$	$3,515 \times 13,278 \times 3,542$	$6 \times 2 \times 6$
$\text{X}_3\text{X}'_3\text{CrSi}_6$	$P4_2/mbc$	$\simeq 16,5 \times 16,5 \times 4,9$	$2 \times 2 \times 6$

II.3.4 Pseudopotentiels

La décomposition sur une base d'ondes planes est associée à l'utilisation de pseudopotentiels pour représenter l'interaction entre les électrons de valence et le noyau atomique écranté par les électrons de cœur. Les pseudopotentiels utilisés au cours de cette thèse reposent sur la méthode PAW pour Projector Augmented Waves [29, 30]. Cette méthode est efficace du point de vue computationnel, puisque les oscillations rapides des fonctions d'ondes proches des noyaux sont lissées, tout en proposant une approche pour «reconstruire» ces fonctions d'onde dans la région du cœur. [31]. Les fonctionnelles utilisées par la suite sont celles décrites par Perdew, Burke et Ernzerhof utilisant la méthode PAW [12].

II.3.5 Énergie de coupure

La décomposition sur une base d'ondes planes doit se limiter à un nombre fini de termes afin d'être calculable numériquement. La taille de la base considérée est contrôlée par ce qu'on appelle l'énergie de coupure. Afin de déterminer l'énergie de coupure, il est nécessaire d'effectuer un test de convergence pour diverses énergies. La Figure II.7 représente l'énergie en fonction de l'énergie de coupure pour $\text{Zr}_3\text{Mn}_4\text{Si}_6$. Elle montre qu'une énergie de coupure de l'ordre de 450 eV est suffisante pour atteindre le critère : $E(\infty) - E(x) < 0,5 \text{ meV.atome}^{-1}$.

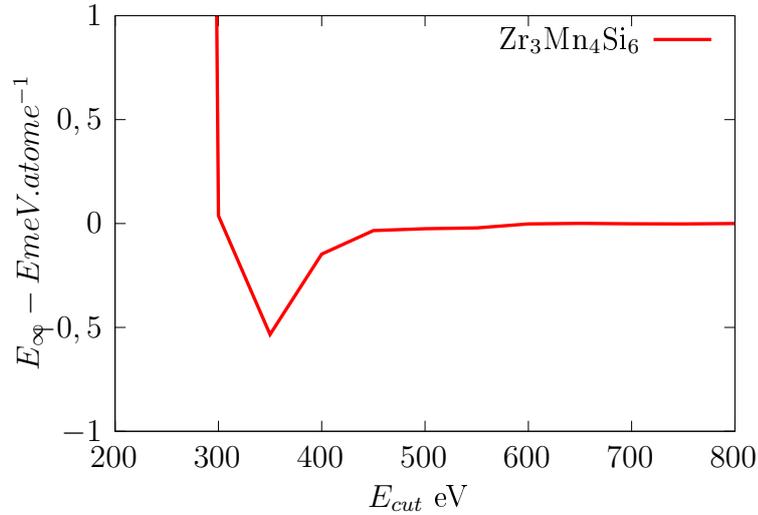


FIGURE II.7 – Énergie totale calculée en fonction de l'énergie de coupure

II.3.6 Calcul de quelques propriétés des composés

II.3.6.1 Enthalpie de formation

L'enthalpie de formation $\Delta_f H$ est un bon indicateur de la stabilité thermodynamique d'un composé et peut être calculée à partir de la DFT. Cette enthalpie est définie comme étant la différence entre l'énergie totale du système et celle des composés purs dans leur état standard. Il faut donc exécuter ces deux calculs d'énergie¹⁴.

$$\Delta_f H = \frac{E - \sum \nu_i E_i^{solide}}{\sum \nu_i} \quad (\text{II.16})$$

Cette enthalpie de formation est l'enthalpie de réaction de l'équation chimique de formation du composé à partir des éléments purs. De même il est possible de calculer l'enthalpie de réaction de n'importe quelle équation chimique établie en partant du même principe et des énergies calculées des différents composés.

Un autre indicateur est l'énergie de cohésion E_{coh} qui est un indicateur de la cohésion du cristal. L'énergie de cohésion est calculée en référence à l'énergie des atomes seuls [32].

¹⁴. Un calcul considérant la maille totale et un calcul individuel sur les éléments chimiques dans leur état fondamental.

II.3.6.2 Énergie de cohésion des éléments purs

La validité des calculs thermodynamiques est estimée par une vérification préalable. L'énergie de cohésion des éléments purs se calcule grâce à l'énergie des éléments dans leur état standard. Lorsque le calcul de l'énergie de cohésion des éléments purs est suffisamment proche de l'énergie de cohésion expérimentale, on peut s'attendre à des résultats proches de l'expérience dans le calcul de l'enthalpie de formation. L'énergie de cohésion des éléments purs est donc calculée pour chaque élément et comparée aux valeurs issues de la littérature. Le Tableau II.2 rassemble ces différents résultats de calcul. Quelques éléments montrent une différence entre le calcul et la mesure expérimentale qui doit attirer l'attention. Le manganèse est notamment connu pour mener à une différence importante entre le calcul et les fonctionnelles PBE. D'autre part, les fonctionnelles PBE ont tendance à surestimer le magnétisme et les énergies totales [33]. Il faut donc être méfiant avec les résultats de calculs thermodynamiques pour certains éléments. Néanmoins, les calculs d'enthalpie de réaction considèrent deux systèmes de compositions identiques et peuvent donc être moins sujets à ce genre d'erreurs que des calculs d'enthalpie de formation simples.

Tableau II.2 – Énergies de cohésion des éléments purs calculées à l'aide de la fonctionnelle PBE et comparées à la littérature

élément	structure	paramètre de maille Å	ce travail	GGA	expérimental [34, p. 57]
Si	diamant	5,389	4,56	4,55 [35]	4,63
Ti	hcp	2,922×4,624	5,31	5,45 [36] 5,47 [35]	4,85
Cr	bcc	2,836	4,05	4,00 [36] 4,04 [35]	4,10
Fe	bcc	2,831	4,88	4,87 [36] 4,85 [35]	4,28
Co	hcp	2,495×4,032	5,17	5,27 [36] 5,14 [35]	4,39
Ni	fcc	3,510	4,87	4,87 [36] 4,83 [35]	4,44
Nb	bcc	3,309	7,06	6,98 [36] 6,93 [35]	7,57
Mn	cubique	8,559	3,84	3,86 [35]	2,92

II.3.6.3 Barrières de diffusion

Il est possible de calculer des grandeurs supplémentaires dans un système dynamique à l'aide d'un algorithme qui détermine le chemin entre deux états stables ou métastables d'un paysage énergétique. En considérant la diffusion d'un atome dans une maille, l'énergie potentielle maximale le long du chemin d'énergie minimale (MEP) est le point de col. Ce point de col est la barrière énergétique entre deux configurations considérées. La méthode, appelée en anglais nudged elastic band, consiste en la relaxation d'une série de répliques intermédiaires qui représente le chemin de réaction considéré [37]. Les configurations intermédiaires sont calculées pour minimiser l'énergie dans toutes les directions sauf celle du chemin de réaction intéressant. Les configurations intermédiaires sont reliées entre elles par des ressorts pour éviter qu'elles ne convergent vers une des configurations initiales. Ces ressorts introduisent des forces supplémentaires à celles issues des atomes de la maille. Le MEP consiste donc en la minimisation de la somme de ces deux contributions [38].

Le point le plus haut du chemin de minimum énergie¹⁵ correspond à l'énergie d'activation de la réaction chimique. La méthode CI-NEB pour Climbing Image NEB force l'une des images à se situer au point de col. Pour une réaction de diffusion d'un élément, le point de col correspond donc à la barrière minimale de diffusion de l'atome [39, 40].

II.3.7 Calcul des propriétés électroniques

Les propriétés de transport du matériau dépendent de la structure de bande qui est déterminée *ab initio*. La méthode utilisée ici est celle des équations de transport de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation présentée partie I.2.1.

En l'absence d'un gradient de température, l'équation I.27 donne le tenseur de la conductivité :

$$\sigma_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{E} \int \frac{q}{4\pi^3} v_{\alpha}(k) \left[\tau(k) v_{\beta}(k) \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (qE) \right] dk \quad (\text{II.17})$$

Elle ne dépend donc que de la structure de bande et du temps de relaxation dans cette approximation. Par un changement de variable d'intégration du vecteur d'onde k à ε , on

15. Minimal Energy Path en anglais

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

obtient les coefficients cinétiques qui permettent de calculer les propriétés comme suit :

$$L_{NN} = \sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{II.18})$$

$$L_{NQ} = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{II.19})$$

$$L_{QQ} = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{II.20})$$

où Ω est le volume de la maille, μ le potentiel chimique des électrons. Il est alors possible de calculer le coefficient Seebeck comme suit :

$$\zeta = \frac{1}{qT} \frac{L_{NQ}}{L_{NN}} \quad (\text{II.21})$$

ainsi que la contribution électronique à la conductivité thermique :

$$\kappa_e = \frac{1}{q^2 T} \left[\frac{L_{NQ}^2}{L_{NN}} - L_{QQ} \right] \quad (\text{II.22})$$

Ces équations sont implémentées dans le code de calcul BoltzTraP [41] et BoltzTraP2 [42] qui reposent sur une décomposition en série de Fourier des bandes d'énergies et sont utilisées pour calculer les propriétés de transport au cours de ce travail. L'approximation du temps de relaxation constant est utilisée. En conséquence, les propriétés de transports qui dépendent du temps de relaxation électronique comme la conductivité thermique due aux électrons sont calculées par rapport à ce temps de relaxation. La plupart des calculs des propriétés de transports effectués au cours de ce travail ne considèrent pas le magnétisme. Lorsque rien n'est précisé, ils sont donc calculés sans prendre en compte la polarisation en spin.

Il est cependant également possible d'effectuer le même calcul des propriétés thermo-électriques en considérant :

$$\sigma = \sigma_{\downarrow} + \sigma_{\uparrow} \quad (\text{II.23})$$

Et pour le coefficient Seebeck [43] :

$$\zeta = \frac{\zeta_{\uparrow} \frac{\sigma_{\uparrow}}{\tau_{\uparrow}} + \zeta_{\downarrow} \frac{\sigma_{\downarrow}}{\tau_{\downarrow}}}{\frac{\sigma_{\uparrow}}{\tau_{\uparrow}} + \frac{\sigma_{\downarrow}}{\tau_{\downarrow}}} \quad (\text{II.24})$$

Où \uparrow représente une propriété calculée pour les électrons de spin up et \downarrow de spin down. Ce calcul nécessite donc d'estimer le temps de relaxation des électrons de spin up et down et doit être utilisé séparément pour chaque spin d'électrons.

Afin de calculer le rendement énergétique, il est possible d'écrire :

$$zT = \frac{\zeta^2 \sigma}{\kappa_e} \frac{\kappa_e}{\kappa_e + \kappa_l} \quad (\text{II.25})$$

La contribution $zT_e = \frac{\zeta^2 \sigma}{\kappa_e}$ est indépendante du temps de relaxation. Le rapport $\frac{\kappa_e}{\kappa_e + \kappa_l}$ est inférieur à 1. En conséquence, zT_e représente la limite maximale théorique de zT négligeant la contribution phonique à la conductivité thermique.

II.3.8 Le calcul *ab initio* pour les propriétés vibrationnelles

Il est possible d'utiliser la DFT pour estimer les propriétés vibrationnelles des matériaux. Il est par exemple possible d'en déduire les courbes de dispersion des phonons. Plusieurs approximations existent pour ce faire et le temps de calcul dépend de la méthode utilisée.

II.3.8.1 Calcul des courbes de dispersion des phonons

La connaissance des propriétés issues des phonons nécessite l'utilisation de la méthode de la perturbation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Ce calcul permet l'estimation des forces résultant de petites perturbations sur les positions atomiques à partir des dérivées secondes des énergies respectivement aux positions atomiques i et j . Elles permettent de construire la matrice dynamique (ou matrice hessienne). À l'aide de cette matrice, il est possible de tracer la courbe de dispersion qui correspond à une structure de bande des phonons. Les vitesses de groupe¹⁶ des ondes acoustiques sont celles des trois branches partant du point Γ appelées LA et TA dans l'exemple présenté Figure II.8¹⁷. En vertu du modèle de Debye, la conductivité thermique dépend de la

16. La dérivée de la courbe de dispersion

17. LA correspond aux branches acoustiques longitudinales et TA, aux branches acoustiques transversales

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

vitesse du son selon l'équation suivante :

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_v v_s^2 \tau \quad (\text{II.26})$$

où C_v est la chaleur spécifique et v_s la vitesse moyenne du son. Au cours de ce travail, les courbes de dispersion des phonons sont évaluées à l'aide du code de calcul Phonopy [44].

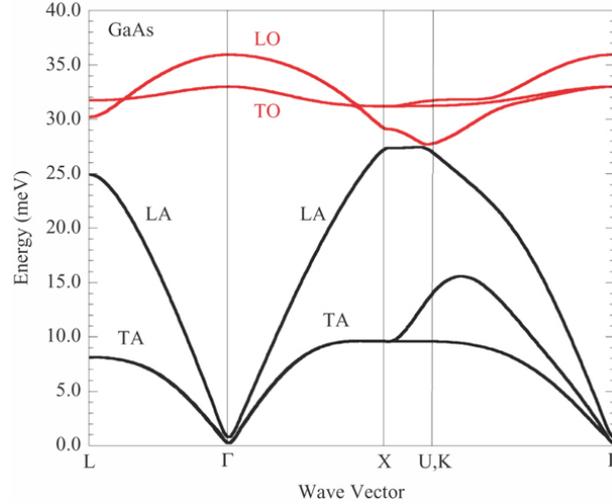


FIGURE II.8 – Exemple de courbe de dispersion des phonons

II.3.8.2 Calcul des propriétés élastiques

La matrice hessienne (la matrice de la dérivée seconde des énergies par rapport aux positions atomiques) permet également de calculer les propriétés élastiques des matériaux. Le tenseur élastique est déterminé à l'aide de six distorsions de la maille et les constantes élastiques sont déterminées à partir des relations entre contraintes et allongements [45].

II.3.8.3 Approximation quasi harmonique

II.3.8.3.1 Principe L'approximation quasi-harmonique étend le modèle harmonique qui ne permet pas de rendre compte de la dilatation thermique car la fréquence des phonons dépend du volume de la maille. Dans l'approximation quasi-harmonique, l'énergie libre d'une maille cristallographique peut s'écrire :

$$F(T, V) = U(V) + E_{ZP}(V) - TS(T, V) \quad (\text{II.27})$$

Où U est l'énergie interne de formation de la maille, E_{ZP} est l'énergie de vibration du point zéro et S , l'entropie due aux degrés de libertés vibrationnels [46].

L'énergie du point zéro vaut :

$$E_{ZP}(V) = \frac{1}{N} \sum_{k,i} \frac{1}{2} h\nu_{k,i}(V) \quad (\text{II.28})$$

k est ici le vecteur d'onde et i , la bande de phonon.

Le terme d'entropie vaut :

$$S(V) = -\frac{1}{N} \sum_{k,i} k_B \ln \left[1 - e^{-\frac{h\nu_{k,i}(V)}{k_B T}} \right] + \frac{1}{N} \sum_{k,i} k_B \frac{h\nu_{k,i}(V)}{k_B T} \left[e^{-\frac{h\nu_{k,i}(V)}{k_B T}} - 1 \right]^{-1} \quad (\text{II.29})$$

En appliquant une transformation de Legendre, on obtient l'énergie libre de Gibbs comme fonction de la température et de la pression. Elles sont calculées pour différents couples (P,T) et permettent de déduire un modèle parabolique. A T et P fixés, l'enthalpie libre de Gibbs du système réel est considérée comme étant celle minimisant le modèle selon la formule :

$$G(T, P) = \min [U(V) + E_{ZP}(V) - TS(T, V) + PV] \quad (\text{II.30})$$

Les quantités dérivables sont alors facilement calculables. Par exemple la dilatation thermique α_V qui sera une grandeur physique importante dans ce travail.

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II.31})$$

II.3.8.3.2 Pratique En pratique, la structure du matériau à étudier est d'abord relaxée puis les énergies de la maille sont calculées pour différents volumes fixés. $E(V)$ obtenue de cette manière permet d'appliquer l'équation d'état des solides de Vinet [47]. Cette equation ne prend pas en compte le fait que la dilatation thermique est limitée par la propagation des phonons. Pour chaque volume calculé précédemment, il est donc nécessaire de calculer la propagation des phonons dans la maille à l'aide de la méthode de perturbation de la DFT. Pour finir, le code de calcul Phonopy permet de résoudre les équations de l'approximation harmonique [44]. À partir de l'approximation quasi harmonique, on peut estimer les principales propriétés thermodynamiques des matériaux.

II.3.8.4 Calcul du temps de vie des phonons

La résolution de l'équation de transport de Boltzmann sur les phonons permet de calculer le temps de vie des phonons et d'en déduire la conductivité thermique qui en résulte. Le code de calcul phono3py [48] est utilisé au cours de ce travail de thèse afin d'estimer cette grandeur.

II.4 Effet anomal

II.4.1 Principe

La détermination de la structure cristallographique de phases désordonnées n'est pas aisée par diffraction des rayons X lorsqu'il s'agit de différencier deux éléments proches d'un point de vue électronique. Au seuil d'absorption des éléments à différencier, la diffusion devient inélastique et le facteur de diffusion devient complexe. En prenant des clichés de diffraction aux seuils des différents éléments, il devient alors possible, d'accentuer relativement l'un par rapport à l'autre les facteurs de diffusion et d'affiner la structure grâce à une analyse des diffractogrammes par méthode de Rietveld [49, 50] mesurés au rayonnement synchrotron [51]. Un exemple de l'effet anomal sur les diffractogrammes est représenté pour trois seuils d'énergies sur le composé $\text{Ti}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$ (Figure II.9).

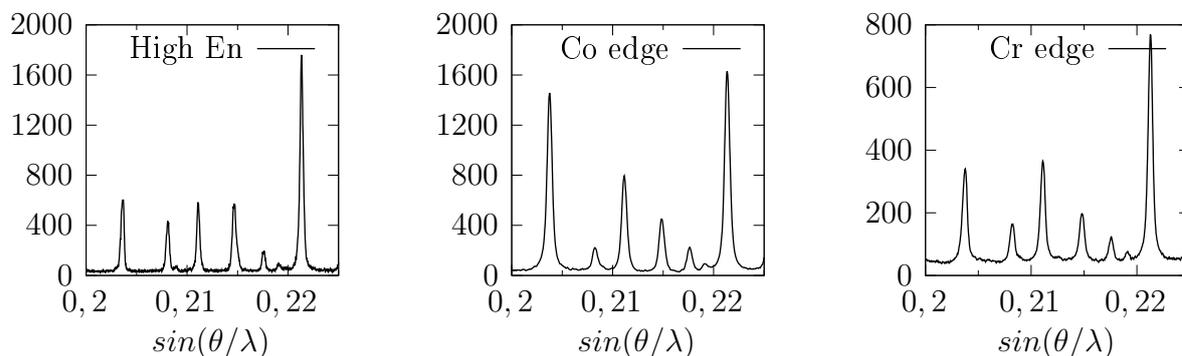


FIGURE II.9 – Diffractogrammes des rayons X obtenus à plusieurs énergies pour $\text{Ti}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$

II.4.2 Affinement par méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld permet d'affiner une structure en simulant son diffractogramme théorique. En le comparant au diffractogramme réellement obtenu, on fait varier les paramètres que l'on optimise par la méthode des moindres carrés [52]. Il convient de minimiser la quantité M qui est :

$$M = \sum_i w_i (y_i^{obs} - \frac{1}{c} y_i^{calc})^2 \quad (\text{II.32})$$

Où w_i est le poids statistique du point et c un facteur d'échelle global, y_i représentant l'intensité du diffractogramme. La validité du modèle est jugée statistiquement par le paramètre χ^2 représentant le «Goodness of fit» :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{II.33})$$

Où R_{wp} représente la différence des moindres carrés entre le diffractogramme simulé et celui obtenu expérimentalement :

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2} \quad (\text{II.34})$$

Un autre facteur R_F peut être également considéré. Il s'appuie sur les facteurs de structure F .

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{obs}| - |F_{hkl}^{calc}|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{obs}|} \quad (\text{II.35})$$

Habituellement, l'affinement est considéré acceptable lorsque les différents paramètres, χ^2 et R_F ont des valeurs basses, c'est-à-dire <4 , et $<5\%$ [53]. Ces valeurs dépendent de la qualité des données expérimentales et du modèle utilisé pour l'affinement. Il est donc difficile d'établir une loi générale sur les valeurs que doivent atteindre chaque paramètre et ils doivent être questionnés à chaque affinement.

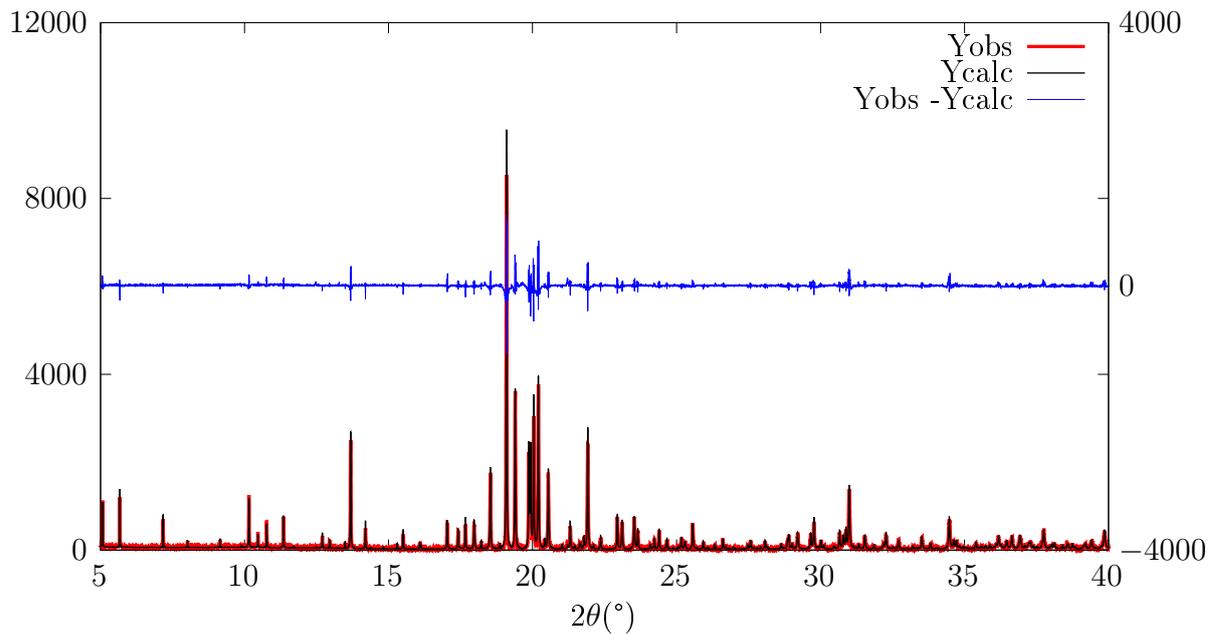


FIGURE II.10 – Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de Ti-Co mesuré au rayonnement synchrotron

II.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter l'ensemble des moyens et méthodes mis en œuvre au cours de ce travail de thèse. Dans la suite de ce travail, les méthodes de calculs et les dispositifs expérimentaux présentés ici sont mis en œuvre afin d'estimer les propriétés des matériaux mais également d'élaborer ceux qui présenteraient un potentiel intéressant pour la réalisation des modules thermoélectriques haute température.

Bibliographie

- [1] D. BERNACHE-ASSOLLANT and J.-P. BONNET. Frittage : aspects physico-chimiques partie 1 : frittage en phase solide. *Techniques de l'ingénieur Fabrication additive - Impression 3D*, base documentaire : TIB633DUO.(ref. article : af6620), 2005.

BIBLIOGRAPHIE

- [2] S. Diliberto. *Elaboration et caractérisation d'alliages réfractaires pour la fusion du verre : alliages MoWCr, alliages base Ni "bi-ODS"*. PhD thesis, Nancy 1, January 2000.
- [3] C. ESTOURNES. Mise en forme de matériaux par frittage flash. *Techniques de l'ingénieur Fabrication additive - Impression 3D*, base documentaire : TIB633DUO.(ref. article : in56), 2006.
- [4] C. THIERY. Tomographie à rayons x. *Techniques de l'ingénieur CND : méthodes globales et volumiques*, base documentaire : TIB585DUO.(ref. article : p950), 2013. fre.
- [5] L. Portebois. *Développement de matériaux réfractaires pour applications turbines aéronautiques : étude des effets microstructuraux sur le comportement en oxydation des alliages composites Nbss-Nb₅Si₃ et optimisation des solutions de protection associées*. PhD thesis, Université de Lorraine, October 2014.
- [6] J.-B. Vaney. *Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures semi-conducteurs*. Université de Lorraine, September 2014.
- [7] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, 389(20) :457–484, 1927.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864, 1964.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, November 1965.
- [10] P. a. M. Dirac. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 123(792) :714–733, April 1929.
- [11] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7) :566–569, August 1980.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18) :3865–3868, October 1996.
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, 78(7) :1396–1396, 1997.

- [14] A. D. Becke. A new mixing of hartree–fock and local density–functional theories. *The J. Chem. Phys.*, 98(2) :1372–1377, 1993.
- [15] K. Kurokawa and A. Yamauchi. Classification of Oxidation Behavior of Disilicides. *Designing of Interfacial Structures (Solid State Phenomena)*, 127 :227–232, 2007.
- [16] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The J. Chem. Phys.*, 118(18) :8207–8215, 2003.
- [17] J. Heyd and G. E. Scuseria. Efficient hybrid density functional calculations in solids : Assessment of the heyd–scuseria–ernzerhof screened coulomb hybrid functional. *The J. Chem. Phys.*, 121(3) :1187–1192, 2004.
- [18] A. D. Becke and E. R. Johnson. A simple effective potential for exchange, 2006.
- [19] F. Tran and P. Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange–correlation potential. *Phys. Rev. Lett.*, 102(22) :226401, 2009.
- [20] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha. Merits and limits of the modified becke–johnson exchange potential. *Phys. Rev. B*, 83(19) :195134, 2011.
- [21] D. J. Singh. Electronic structure calculations with the tran–blaha modified becke–johnson density functional. *Phys. Rev. B*, 82(20) :205102, 2010.
- [22] S. Grimme. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.*, 25(12) :1463–1473, 2004.
- [23] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft–d) for the 94 elements h–pu. *The J. Chem. Phys.*, 132(15) :154104, 2010.
- [24] G. Kresse. G. kresse and j. hafner, phys. rev. b 49, 14251 (1994). *Phys. Rev. B*, 49 :14251, 1994.
- [25] G. Kresse. Software vasp, vienna, 1999 ; g. kresse, j. furthmüller. *Phys. Rev. B*, 54(11) :169, 1996.
- [26] G. Kresse. G. kresse and d. joubert, phys. rev. b 59, 1758 (1999). *Phys. Rev. B*, 59 :1758, 1999.
- [27] G. Kresse and J. Furthmüller. Vienna ab–initio simulation package (VASP). *Vienna : Vienna University*, 2001.

BIBLIOGRAPHIE

- [28] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12) :5188, 1976.
- [29] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24) :17953, 1994.
- [30] M. Valiev and J. Weare. The projector-augmented plane wave method applied to molecular bonding. *J. Phys. Chem. A*, 103(49) :10588–10601, 1999.
- [31] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59(3) :1758, 1999.
- [32] B. Sahu. Electronic struct. bond. of ultralight LiMg. *Mater. Sci. and Engineering : B*, 49(1) :74–78, September 1997.
- [33] D. Singh and J. Ashkenazi. Magnetism with generalized-gradient-approximation density functionals. *Phys. Rev. B*, 46(18) :11570, 1992.
- [34] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, November 2004. Google-Books-ID : kym4QgAACAAJ.
- [35] K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, and S. Cottenier. Error estimates for solid-state density-functional theory predictions : an overview by means of the ground-state elemental crystals. *Critical Reviews in Solid State and Mater. Sci.*, 39(1) :1–24, 2014.
- [36] P. Janthon, S. A. Luo, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, D. G. Truhlar, and F. Illas. Bulk Properties of Transition Metals : A Challenge for the Design of Universal Density Functionals. *J. Chem. Theory Comput.*, 10(9) :3832–3839, September 2014.
- [37] H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*, pages 385–404. World Scientific, 1998.
- [38] M. Meier. *Influence de la liaison chimique sur la structure des surfaces d’alliages métalliques complexes*. Université de Lorraine, December 2015.
- [39] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The J. Chem. Phys.*, 113(22) :9901–9904, 2000.
- [40] G. Henkelman and H. Jónsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The J. Chem. Phys.*, 113(22) :9978–9985, 2000.

- [41] G. K. Madsen and D. J. Singh. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.*, 175(1) :67–71, July 2006.
- [42] G. K. Madsen, J. Carrete, and M. J. Verstraete. Boltztrap2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Comput. Phys. Commun.*, 231 :140–145, 2018.
- [43] S. Singh, D. Kumar, and S. K. Pandey. Experimental and theoretical investigations of thermoelectric properties of $\text{La}_{0.82}\text{Ba}_{0.18}\text{CoO}_3$ compound in high temp. region. *Phys. Lett. A*, 381(36) :3101–3106, September 2017.
- [44] A. Togo. Phonopy, 2014.
- [45] Y. Le Page and P. Saxe. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Phys. Rev. B*, 65 :104104, Feb 2002.
- [46] A. Togo and I. Tanaka. First principles phonon calculations in mater. sci. *Scr. Mater.*, 108 :1–5, 2015.
- [47] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith. Universal features of the equation of state of solids. *J. Phys. : Condens. Matter*, 1(11) :1941, 1989.
- [48] A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka. Distributions of phonon lifetimes in brillouin zones. *Phys. Rev. B*, 91 :094306, Mar 2015.
- [49] A. Mesbah, B. Malaman, T. Mazet, R. Sibille, and M. François. Location of metallic elements in $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$: use of MAD, neutron diffraction and 57fe Mössbauer spectroscopy. *CrystEngComm*, 12(10) :3126, 2010.
- [50] F. Zamoum, M. François, J. Tobola, E. Elkaim, and M. Vilasi. Resonant X-ray diffraction of α -phase $\text{Mo}_{0.15}\text{Ru}_{0.85}\text{Si}$ and crystal stability calculation in Mo–Ru–Si system (FeSi and CsCl types). *Intermetallics*, 16(11-12) :1237–1244, 2008.
- [51] CRISTAL | Centre de rayonnement synchrotron français.
- [52] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2(2) :65–71, June 1969.
- [53] B. H. Toby. R factors in Rietveld analysis : How good is good enough? *Powder Diffr.*, 21(01) :67–70, March 2006.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre III

Choix des matériaux

Dans ce chapitre, les matériaux envisagés pour la réalisation d'un module thermoélectrique dédié à la haute température sont à l'étude. Nous nous focaliserons tout d'abord sur les systèmes où des siliciures quaternaires de type $X_3T_3CrSi_6$ sont présents, ces structures ayant fait l'objet d'une caractérisation structurale poussée afin de pouvoir calculer leurs propriétés thermodynamiques. Nous présenterons ensuite les propriétés de transports des siliciures binaires choisis comme jonctions n et p. Ces propriétés sont obtenues par calcul *ab initio*. Enfin les propriétés de transport des siliciures ternaires, susceptibles de permettre une connexion entre les jonctions p et n seront présentées. Les matériaux présentant les meilleures propriétés électroniques seront ainsi choisis pour la réalisation du module présenté au chapitre V.

Sommaire

III.1 Étude des siliciures quaternaires de type $X_3T_3CrSi_6$	86
III.1.1 Application de l'effet anomal à l'étude de la structure de $X_3T_3CrSi_6$	86
III.1.2 Investigation du processus de stabilisation $X_3T_3CrSi_6$	87
III.1.3 Étude du diagramme quaternaire Ti-Fe-Mn-Si	93
III.1.4 Conclusion partielle	96
III.2 Calcul des propriétés électroniques	97
III.2.1 Propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs	97
III.2.2 Calculs des propriétés vibrationnelles	107
III.2.3 Propriétés électriques de ces composés ternaires	111
III.2.4 Calcul de la constante de relaxation	118

III.3 Discussion sur les propriétés électroniques	120
III.3.1 Choix de l'interconnecteur	120
III.4 Conclusion	121
Bibliographie	121

III.1 Étude des siliciures quaternaires de type $X_3T_3CrSi_6$

Les composés $X_3T_3CrSi_6$ de type structural $P4_2/mbc$ présentent des propriétés intéressantes en oxydation discutées dans le chapitre I et de nombreuses possibilités de substitutions atomiques. Ils sont en effet construits à partir d'enchaînements tridimensionnels de deux blocs structuraux caractérisant respectivement les siliciures $(X, T)_6Si_5$ (*Ibam*) et $X_4T_4Si_7$ (*I4/mmm*) et sont retrouvés dans de nombreux systèmes ternaires et quaternaires avec $T = V, Cr, Ni, Co, Mn \dots$ et $X = Nb, Ti, Zr, Mo, \dots$.

Leur résistance à l'oxydation mise à part, aucune étude ne s'est intéressée à leurs propriétés électriques. La mise en évidence d'un semi-conducteur dans cette famille de matériaux permettrait d'envisager de nouvelles applications. Aussi, afin d'étudier les propriétés de transport de ces phases quaternaires, l'approche a consisté à résoudre la structure cristallographique de ces composés puis à évaluer les propriétés électroniques et thermodynamiques par calcul *ab initio*. En outre, cette approche doit permettre d'identifier les raisons pour lesquelles la formation de ces composés est énergétiquement favorisée. Cette partie présentera également les caractéristiques du système Ti-Fe-Mn-Si, un système proche des systèmes Ti-Fe-Cr-Si et Nb-Fe-Cr-Si dans les pages qui suivent, et dans lequel des composés de type $X_3T_3MnSi_6$ peuvent potentiellement exister.

III.1.1 Application de l'effet anomal à l'étude de la structure de $X_3T_3CrSi_6$

Le composé $X_3T_3CrSi_6$ est étudié ici pour plusieurs systèmes quaternaires ou $X = Ti$ ou Nb et $T = Fe, Co$ ou Ni . La structure $X_3T_3CrSi_6$ a été décrite par le passé comme pseudo lamellaire, avec un feuillet et un interfeuillet de compositions différentes [1], comme c'est le cas pour d'autres siliciures [2]. Les métaux occupant les sites T et le chrome possèdent des densités électroniques très proches, de sorte qu'il n'est pas possible de déterminer sans

III.1. Étude des siliciures quaternaires de type $X_3T_3CrSi_6$

ambiguïté la position de ces éléments par diffraction des rayons X classique. Ce travail est d'autant plus délicat que la structure $X_3T_3CrSi_6$ possède deux sites désordonnés, dans lesquels les éléments sont difficilement différenciables. Afin de résoudre ce problème et affiner la connaissance de la structure cristallographique de ces composés, l'effet anomal a été utilisé pour mettre en exergue ces éléments sur les sites désordonnés pour les différents composés étudiés $X = Ti$ et Nb , et $T = Fe, Co, Ni$.

L'enregistrement des diffractogrammes des six composés de l'étude a été réalisé au Synchrotron Soleil en collaboration avec Michel François et Érik Elkaïm. Les résultats ont ensuite été traités à l'aide du logiciel FullProf par la méthode de Rietveld. Les résultats des affinements sont reportés dans le Tableau III.1.

La méthodologie utilisée pour les affinements est la suivante : ces derniers sont tout d'abord effectués à composition fixée sur la base des mesures réalisées à la microsonde de Castaing sur des échantillons massifs. Les paramètres liés à l'occupation des sites contenant l'élément T et le chrome sont ensuite libérés pour vérifier la consistance des résultats (les compositions varient peu lorsque ces paramètres sont relaxés) et obtenir les taux d'occupation en chrome de chacun des sites. On constate (Tableau III.1) que :

- La proportion de chrome est systématiquement plus faible pour les systèmes où $X = Ti$
- Les teneurs en chrome dans l'interfeuille et dans le feuillet augmentent, quelle que soit la nature de X, lorsque le fer est substitué par le cobalt, et lorsque le cobalt est substitué par le nickel ; c'est-à-dire lorsque la densité électronique du métal T augmente ;
- La phase au nickel présente un site T sur le feuillet totalement rempli quand $X = Nb$.

Ces résultats montrent l'apport significatif de l'effet anomal pour déterminer la position préférentielle du chrome dans ces structures. Ainsi, dans tous les systèmes, le chrome se situe préférentiellement sur le site du feuillet principal (le plus densément peuplé).

III.1.2 Investigation du processus de stabilisation $X_3T_3CrSi_6$

Les raisons pour lesquelles cette structure quaternaire, qui est le plus souvent partiellement désordonnée, se forme restent inconnues. Aussi, une fois la structure établie

Tableau III.1 – Paramètres des affinements par méthode Rietveld des 6 composés étudiés

Système	Ti-Fe	Ti-Co	Ti-Ni	Nb-Fe	Nb-Co	Nb-Ni
formula	$\text{Ti}_3\text{Fe}_2(\text{Cr}_{0,34}, \text{Fe}_{0,66})_2\text{Si}_6$	$\text{Ti}_3\text{Co}_2(\text{Cr}_{0,66}, \text{Co}_{0,34})_2\text{Si}_6$	$\text{Ti}_3\text{Ni}_2(\text{Cr}_{0,75}, \text{Ni}_{0,25})_2\text{Si}_6$	$\text{Nb}_3\text{Fe}_2(\text{Cr}_{0,5}, \text{Fe}_{0,5})_2\text{Si}_6$	$\text{Nb}_3\text{Co}_2(\text{Cr}_{0,8}, \text{Co}_{0,2})_2\text{Si}_6$	$\text{Nb}_3\text{Ni}_2(\text{Cr}_{0,94}, \text{Ni}_{0,06})_2\text{Si}_6$
Expt % Cr	5,2	9,9	11,5	7,9	13,1	14,3
Relaxed % Cr	4,9	9,9	11,3	5,6	12,5	14,4
a(Å)	16,5534	16,4428	16,5856	16,5919	16,5287	16,5904
c (Å)	4,9085	4,9107	4,9157	4,9635	4,9445	4,9381
V (Å ³)	1344,996	1327,673	1352,207	1366,376	1350,828	1359,120
Z	8	8	8	8	8	8
% Cr layer	47,6	80,4	93,3	57,6	87,3	100
% Cr interlayer	20	48,3	56,6	42,4	75,4	86
Fw g.mol ⁻¹	532,8	538,7	536,8	666,8	671,7	669,4
Dx g. cm ⁻³	5,26	5,30	5,27	6,50	6,61	6,54
Nref	1065 ; 54 ; 84	1030 ; 103 ; 53	1051 ; 130 ; 54	1056 ; 86 ; 53	1039 ; 102 ; 54	1042 ; 131 ; 54
RP	11,0 ;	22,6 ;	14,4 ;	11,2 ;	11,5 ;	10,4 ;
(%)	18,4 ; 13,9	23,8 ; 19,9	13,5 ; 15,2	17,3 ; 14,4	13,8 ; 13,2	16,1 ; 17,1
RWP	16,0 ;	25,4 ;	18,3 ;	14,2 ;	14,8 ;	13,9 ;
(%)	25,2 ; 20,2	28,3 ; 20,4	19,5 ; 21,4	26 ; 19,9	20,5 ; 18,9	27,7 ; 24,3
RBragg	8,70 ;	7,08 ;	11,1 ;	9,33	9,26 ;	12,67 ;
(%)	15,73 ; 10,83	16,57 ; 12,47	13,1 ; 23,1	15,5 ; 13,6	12,00 ; 20,68	11,72 ; 16,57
RF	6,92 ;	5,54 ;	8,43 ;	8,26 ;	8,42 ;	9,33 ;
(%)	11,10 ; 10,48	12,72 ; 10,51	13,3 ; 17,3	11,66 ; 11,45	9,74 ; 13,29	8,71 ; 9,95

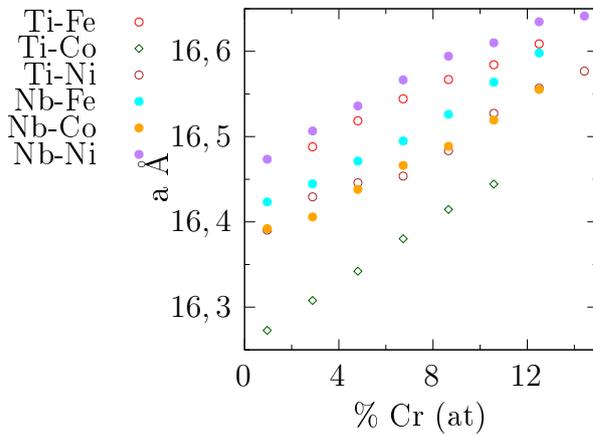
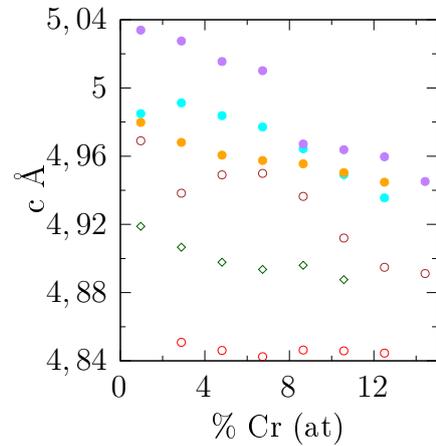
pour chacun des composés, le calcul *ab initio* a été employé afin d'en déduire les propriétés thermodynamiques et déterminer les stabilités relatives des différents composés. Les structures résolues dans la partie III.1.1 sont utilisées comme données d'entrée pour le calcul qui se fait sur une maille de la structure $\text{X}_3\text{T}_3\text{CrSi}_6$ soit 104 atomes.

III.1.2.1 Calcul de l'énergie des sites occupés par le chrome

Dans un premier temps, les structures sont relaxées en considérant que le chrome se situe sur un des deux sites désordonnés ; celui du feuillet ou de l'interfeuillet. Les résultats des calculs montrent que ces deux sites ne sont pas équivalents d'un point de vue énergétique. Le site du feuillet principal est plus stable pour tous les composés considérés ; résultat cohérent avec le taux d'occupation des feuillets systématiquement plus élevé dans les feuillets que dans l'interfeuillet. La différence énergétique moyenne est de 12 meV pour Ti-Fe, 146 meV pour Ti-Co, 243 meV pour Ti-Ni, 36 meV pour Nb-Fe, 189 meV pour Nb-Co et 125 meV pour Nb-Ni. Aussi de manière relative, le chrome de l'interfeuillet apparaît moins lié dans les systèmes au nickel et au cobalt que dans ceux mettant en jeu le fer.

III.1.2.2 Calcul des paramètres de maille

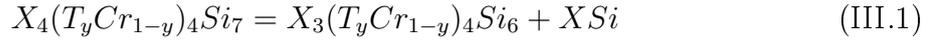
Les paramètres de maille des 6 phases $X_3T_3CrSi_6$ ont également été calculées en relaxant les structures avec VASP (en minimisant les forces exercées sur les atomes). La contrainte résultante pour la relaxation est fixée à $0,01 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$. Les paramètres de mailles relaxés sont résumés dans la Figure III.2. Les résultats montrent que l'insertion de chrome dans la maille de $X_3T_3CrSi_6$ a pour effet d'accroître le paramètre «a» selon une loi de Vegard [3]¹⁸. Il semble donc que l'effet de l'insertion du chrome, a un effet stérique sur le paramètre «a». En revanche, le paramètre «c» diminue globalement mais inégalement selon le système considéré. Les systèmes dont la différence énergétique entre les deux sites (feuillelet et interfeuillelet) est marquée (III.1.2.1) montrent des variations de c plus importantes selon que le feuillelet ou l'interfeuillelet est rempli. Le composé Ti-Fe, qui présente peu de différences entre les deux sites, possède un paramètre «c» globalement invariant avec l'insertion de chrome. Cette variation du paramètre «c», qui représente la distance entre les feuillelets, est plus complexe et pourrait être une conséquence importante du mécanisme de stabilisation énergétique de ces phases.


 FIGURE III.1 – Paramètre «a» en fonction de la teneur en Cr de $X_3T_3CrSi_6$

 FIGURE III.2 – Paramètre «c» en fonction de la teneur en Cr de $X_3T_3CrSi_6$

18. Il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille d'une solution solide et la concentration des composants

III.1.2.3 Calcul des enthalpies de formation

Dans un premier temps, l'enthalpie de formation de ces composés a été confrontée à celle des phases $X_4(T_yCr_{1-y})_4Si_7$. Ces dernières sont observées expérimentalement après oxydation des phases $X_3T_3CrSi_6$ [4, 5] et correspondent donc à des phases en équilibre avec la phase $X_3T_3CrSi_6$. Pour ce faire, la réaction à l'état solide suivante a été étudiée :



L'écriture de cette transformation de phase sous cette forme permet de respecter le bilan matière. Les calculs DFT ont ainsi été réalisés en introduisant dans la structure $X_3T_3CrSi_6$ différents taux de chrome. Prioritairement le site du feuillet a été rempli puis celui de l'interfeuillet. L'enthalpie de formation de $X_3T_3CrSi_6$, ($E_{X_3(T_yCr_{1-y})_4Si_6}$) est ainsi déterminée. La même procédure a été appliquée pour la phase $X_4(T_yCr_{1-y})_4Si_7$ permettant d'obtenir l'enthalpie de formation des réactifs ($E_{X_4(T_yCr_{1-y})_4Si_7}$). Une fois ces résultats acquis, l'enthalpie de la réaction III.1 (Δ_rH) a été calculée sur la base de la relation suivante :

$$\Delta_rH = E_{XSi} + E_{X_3(T_yCr_{1-y})_4Si_6} - E_{X_4(T_yCr_{1-y})_4Si_7} \quad (\text{III.2})$$

Cette procédure est schématisée à la Figure III.3 dans le cas du système Ti-Fe. Cette figure montre que l'enthalpie de la réaction devient négative pour une teneur en chrome de l'ordre de 7% at. Cette valeur est très proche de celle observée expérimentalement par Knittel [4] à l'interface entre la phase $Nb_4Fe_4Si_7$ et la phase $Nb_3Fe_3CrSi_6$ lors d'essais d'oxydation. Ce résultat traduit également le fait que la contribution entropique (non prise en compte dans ce calcul) à l'enthalpie libre est faible devant le terme enthalpique. Le même travail a été réalisé pour les systèmes Nb-Co, Nb-Ni, Ti-Co et Ti-Ni et les enthalpies de réaction sont reportées à la Figure III.4. Le système Ti-Fe ne peut pas être évalué par cette procédure car la phase $Ti_4Fe_4Si_7$ n'existe pas dans le système Ti-Fe-Si.

Les compositions en chrome (à partir desquelles la phase $X_3T_3CrSi_6$ est stabilisée devant la phase $X_4(T_yCr_{1-y})_4Si_7$) calculées et les valeurs mesurées expérimentalement sont proches pour les cinq composés (écart inférieur à 2 % at) à l'exception du système Nb-Co pour lequel l'écart est plus significatif (écart de l'ordre de 3 % at). La pente de la courbe de Δ_rH représente l'effet relatif à l'insertion du chrome sur les différents composés. Le

III.1. Étude des siliciures quaternaires de type $X_3T_3CrSi_6$

composé Nb-Co montre une grande différence avec les autres composés dont la transition s'opère à des valeurs plus proches des compositions expérimentales. Il apparaît ici que la description de ce système est insuffisante et qu'une contribution énergétique supplémentaire doit être prise en compte. Des interactions de van der Waals ont été prises en compte dans le calcul (Figure III.4) à l'aide de la méthode DFT-D3. Elles permettent de retrouver la valeur expérimentale dans le système Nb-Fe et de s'approcher significativement des valeurs expérimentales dans le cas du système Nb-Co. En outre, les pentes des courbes (qui indique l'effet relatif du chrome dans l'une ou l'autre structure) représentant les enthalpies de réaction sont quasiment parallèles sur le domaine de composition investigué.

À 0 K, l'enthalpie de réaction est strictement égale à l'enthalpie libre de Gibbs de la réaction : $\Delta_r H = \Delta_r G$. Les compositions déterminées par calcul *ab initio* et portées à la Figure III.4 représentent alors les compositions minimales en Cr de stabilité de $X_3T_3CrSi_6$. Les compositions calculées sont proches des compositions expérimentales. Cette réaction chimique montre donc l'effet de l'insertion du chrome dans l'une et l'autre structure. Le Cr a un effet de stabilisation relative par rapport à la structure contenant peu de chrome ($X_4T_4Si_7$). Lorsque la teneur en chrome dans le système est inférieure à cette teneur minimale, la réaction menant à la formation de $X_4T_4Si_7$ se produit dans le sens inverse (équation III.1). Cette situation est rencontrée par le composé $X_3T_3CrSi_6$ lors de son oxydation à haute température où le chrome diffuse préférentiellement pour former Cr_2O_3 [1, 5, 4], conduisant ainsi à la formation de $X_4T_4Si_7$ sous la couche d'oxyde.

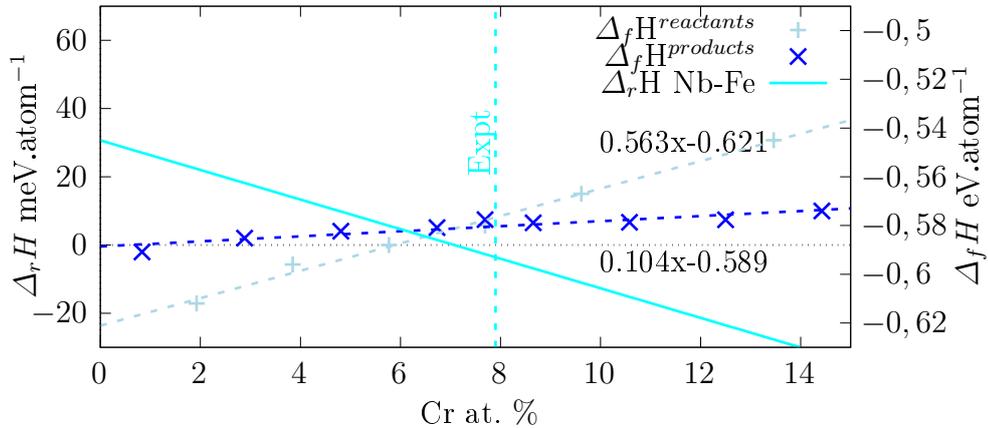


FIGURE III.3 – $\Delta_r H$ calculée pour $Nb_4Fe_4Si_7$

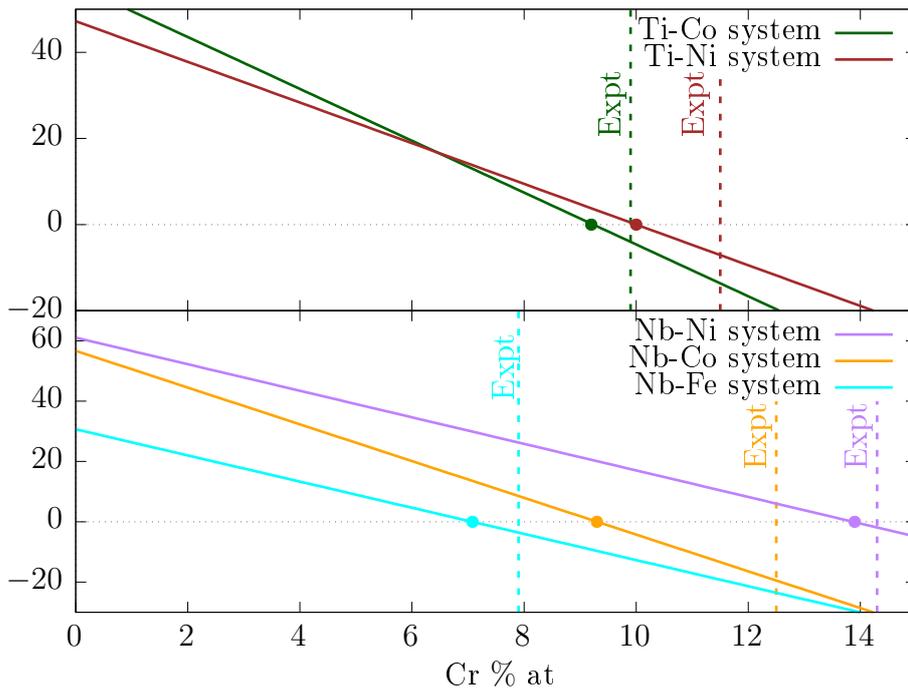


FIGURE III.4 – Enthalpies de réaction des six composés étudiés de formule $X_3T_3\text{CrSi}_6$

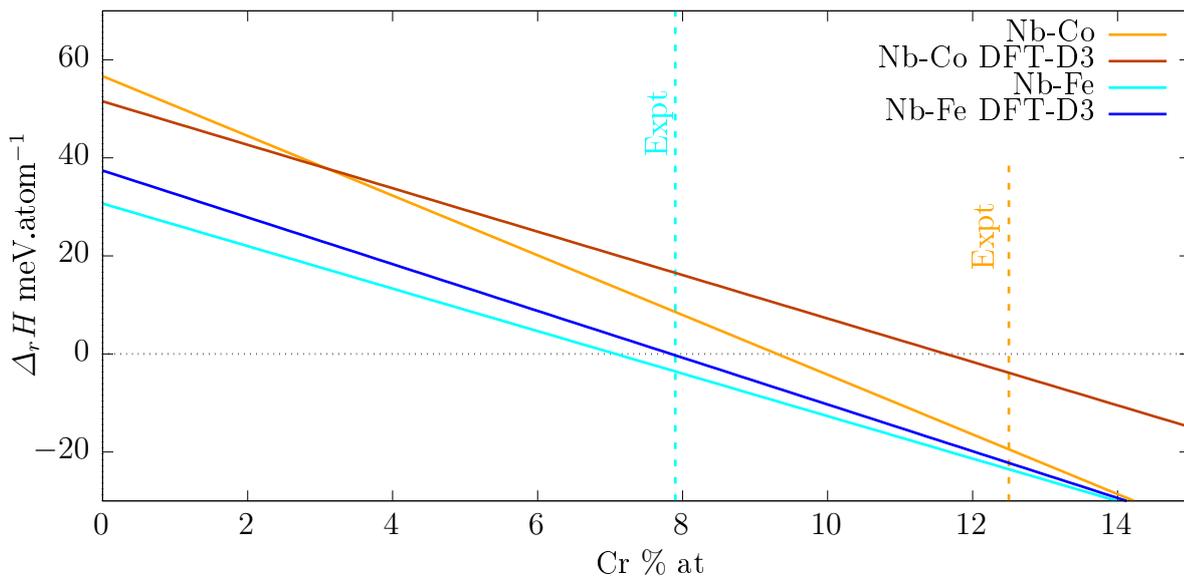


FIGURE III.5 – $\Delta_r H$ avec interaction de van der Waals pour le système Nb-Co

III.1.3 Étude du diagramme quaternaire Ti-Fe-Mn-Si

Comme mentionné précédemment, les composés étudiés dans la partie précédente sont bien connus pour leur tenue à l'oxydation en température [5]. Toutefois, tous les systèmes n'ont pas été étudiés et notamment ceux contenant du manganèse. Brequel [6] a montré que des iostypes $X_3T_3CrSi_6$ peuvent exister de systèmes quaternaires ou Cr est remplacé par Mn.

Ils font l'objet d'une étude exploratoire dans cette partie expérimentale où plusieurs tentatives de synthèse de $Ti_3Fe_3MnSi_6$ ont été menées. Dans un premier temps, les siliciures ont été élaborés par fusion inductive pour différents taux de manganèse. Ils sont ensuite recuits sous vide secondaire pendant 50 h à 1200 °C. Après avoir réduit les échantillons en poudre, des diffractogrammes sont obtenus et affinés par la méthode Rietveld.

Nous présentons ici les résultats de l'affinement mené sur un composé contenant 10 % at. de manganèse (Figure III.6). L'affinement a nécessité la superposition des contributions de $TiFeSi_2$, $Ti_2Mn_4Si_5$ et $Ti_3Fe_3MnSi_6$, montrant que la stœchiométrie de la phase n'a pas été respectée lors du mélange des constituants. Néanmoins, le résultat démontre l'existence du composé $Ti_3Fe_3MnSi_6$.

Les paramètres d'affinement sont $\chi^2 = 2,62$, ce qui est faible mais les paramètres $R_F = 11,5$ pour $Ti_3Fe_3MnSi_6$, 10,6 pour $TiFeSi_2$ et 8,24 pour $Ti_2Mn_4Si_5$ sont relativement élevés et n'ont pas pu être améliorés, probablement en raison de la statistique trop faible. Les paramètres de maille de ce composé sont également donnés dans le Tableau III.2. Les diffractogrammes sont reconstruits à la Figure III.7. Le taux de Mn moyen mesuré sur le composé $Ti_3Fe_3MnSi_6$ est de l'ordre de 5,5% at et se rapproche de la quantité de chrome nécessaire pour stabiliser la phase $Ti_3Fe_3CrSi_6$. Il confirme le fait que le manganèse semble agir de la même manière que Cr. Brequel *et al.* [6] avaient en effet montré que pour le système quaternaire Nb-Fe-Mn-Si, Mn stabilisait $Nb_3Fe_3MnSi_6$ pour une teneur en manganèse proche de celle en chrome pour le système $Nb_3Fe_3CrSi_6$, soit 5 % at.

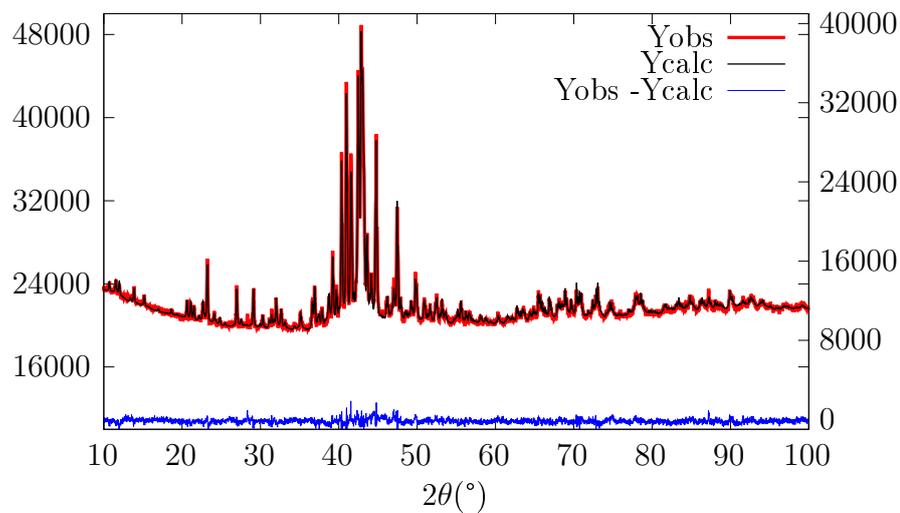


FIGURE III.6 – Diffractogramme des rayons X du composé affiné par méthode de Rietveld

Tableau III.2 – Paramètres de maille de $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$, $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Mn}_4\text{Si}_5$ obtenus par affinement Rietveld

composé	fraction %	a	b	c
$\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$	28,9	16,507	//	4,904
$\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2$	34,7	8,615	9,524	7,661
$\text{Ti}_2\text{Mn}_4\text{Si}_5$	36,4	7,315	15,444	4,868

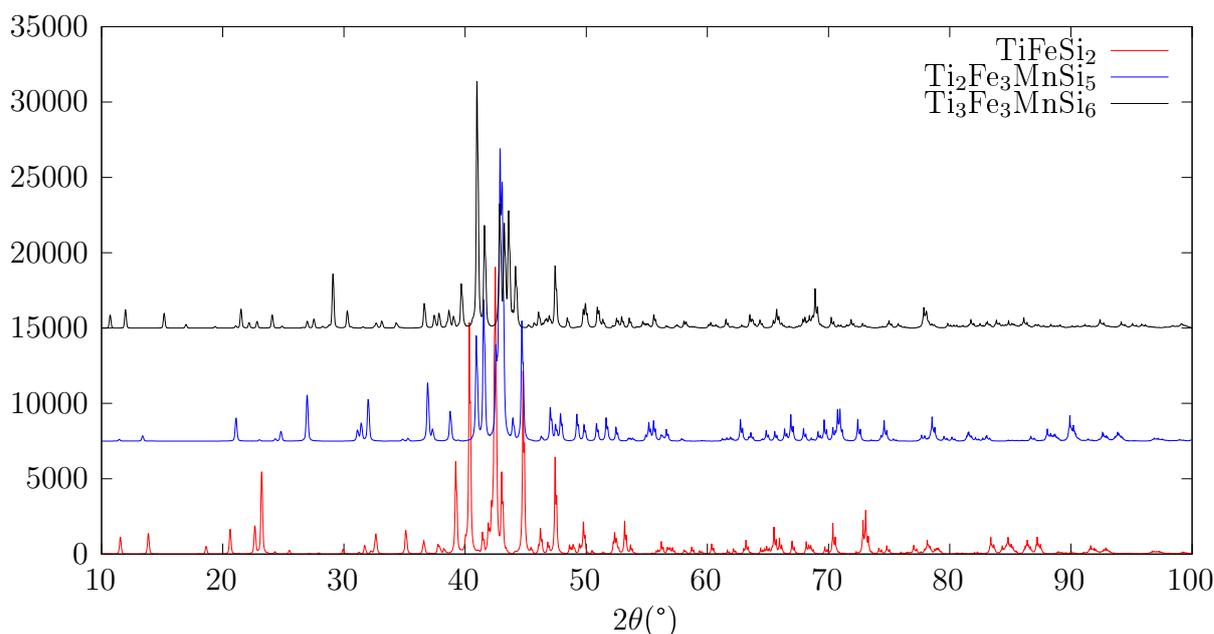


FIGURE III.7 – Diffractogrammes des rayons X reconstruits à partir de l’affinement Rietveld de $Ti_3Fe_3MnSi_6$, $Ti_2Fe_3MnSi_5$ et $TiFeSi_2$

D’autres tentatives de synthèse du composé identifié comme étant $Ti_3Fe_3MnSi_6$ à partir des compositions chimiques mesurées sur le premier échantillon n’ont jamais permis de l’élaborer pur au cours de ce travail. Celui-ci se trouve toujours en équilibre avec $TiFeSi_2$. C’est également le cas pour $Ti_3Fe_3CrSi_6$ d’après Portebois *et al.* [5]. La proportion la plus élevée qui a été obtenue est de l’ordre de 75 % vol comme présenté dans le Tableau III.3.

L’impossibilité de synthétiser $Ti_3Fe_3MnSi_6$ pur pourrait s’expliquer par sa température de solidification plus basse que celle de $TiFeSi_2$. En effet, l’analyse thermodifférentielle du composé contenant environ 75 % at de $Ti_3Fe_3MnSi_6$ (Figure III.8) indique l’existence d’un pic de fusion à 1400 °C alors que la température de fusion de $TiFeSi_2$ est supérieure à 1500 ° [7]. Au cours de l’élaboration de ce système par fusion, il est probable que $TiFeSi_2$ se forme localement lors du refroidissement et se solidifie à température plus élevée que $Ti_3Fe_3MnSi_6$. Ceci conduit à des zones contenant $TiFeSi_2$ solide en équilibre local avec un liquide enrichi en manganèse. La concentration élevée en $TiFeSi_2$ ¹⁹ n’a pas permis une transformation de phase totale en $Ti_3Fe_3MnSi_6$ lors du recuit à haute température.

19. confirmée par diffraction des rayons X après élaboration

Tableau III.3 – Paramètre de maille de $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$

composé	fraction %	a	b	c
$\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$	76,49	16,507	//	4,904
$\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2$	23,51	8,600	9,520	7,652

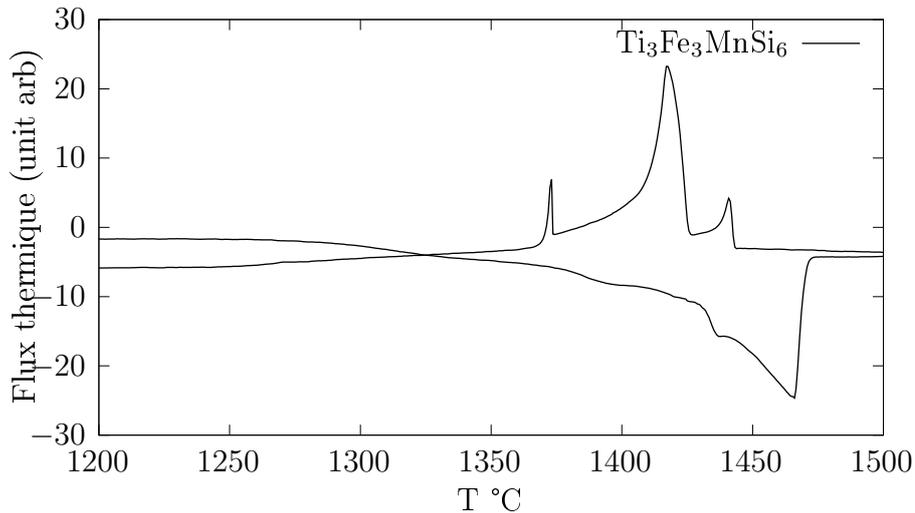


FIGURE III.8 – Courbe d'analyse thermodifférentielle de $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$

III.1.4 Conclusion partielle

De nombreux composés quaternaires de type $\text{X}_3\text{T}_3\text{CrSi}_6$, ayant une teneur en silicium de l'ordre de 46,6 % at, existent et ont révélé une capacité élevée à résister vis-à-vis de l'oxydation à haute température.

Sur la base des données cristallographiques acquises, il a pu être montré que ces composés se stabilisent lors de l'introduction du chrome dans une structure de type $\text{X}_4\text{T}_4\text{Si}_7$. Le chrome se situe alors principalement dans le plan du feuillet où il est le plus stabilisé énergétiquement. Les calculs DFT ont permis de valider les compositions déterminées expérimentalement en se basant sur la transformation de phase observée lors de l'oxydation de ces composés. Il a été également montré que le chrome de l'interfeuillet est moins lié que celui de l'interfeuillet. Ceci est particulièrement marqué pour les systèmes mettant en jeu le nickel et dans une moindre mesure le cobalt. Ce constat corrobore les observations expérimentales de Knittel [4] qui a montré que les phases au nickel et au cobalt sont capables de produire des quantités de chromine très significatives lors du processus

d'oxydation.

Il a été démontré également dans ce travail que ces composés peuvent exister dans le système Ti-Fe-Mn-Si. Aussi il est raisonnable d'imaginer qu'il existe des composés de ce type susceptibles d'être en équilibre avec les disiliciures semi-conducteurs FeSi_2 , $\text{MnSi}_{1,7}$ ou encore CrSi_2 qui seront étudiés dans ce travail.

Cette situation peut permettre d'identifier des composés qui pourraient présenter un intérêt pour l'élaboration de connexions «interconnecteur/semi-conducteurs» innovantes et performantes dans les modules thermoélectriques «haute température». Il est en effet envisagé à ce stade d'étudier les systèmes faisant intervenir d'une part TiMnSi_2 et TiFeSi_2 et d'autre part TiFeSi_2 et/ou $\text{X}_4\text{T}_4\text{Si}_7$ substitués par Mn ou Cr qui autorisent la formation de $\text{Ti}_3\text{T}_3\text{MnSi}_6$ et $\text{Ti}_3\text{T}_3\text{CrSi}_6$. Les propriétés électroniques de tous ces matériaux sont inconnues à ce jour et seront étudiées dans la suite de ce chapitre.

III.2 Calcul des propriétés électroniques

L'utilisation en modules thermoélectriques nécessite des propriétés électroniques particulières. Les propriétés des matériaux identifiés dans le chapitre I ainsi que dans la partie précédente sont donc étudiés dans cette partie à l'aide de la méthode de calcul présentée partie II.3.7. Deux grands types de matériaux sont à pourvoir pour fabriquer un module thermoélectrique. Des matériaux au comportement semi-conducteur pour les jonctions et des matériaux métalliques en tant qu'interconnecteur. Il est donc nécessaire d'estimer au mieux les propriétés de transports des matériaux étudiés. La méthode principale utilisée au cours de ce travail est le calcul des propriétés électroniques grâce aux structures de bandes qui sont obtenues à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

III.2.1 Propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs

Les diverses structures de bandes des disiliciures semi-conducteurs sont déjà connues dans la littérature. Elles sont calculées et comparées aux données disponibles et permettront par la suite, de calculer les propriétés thermoélectriques théoriques des matériaux. Tous les calculs de structure de bande sont effectués sur la maille primitive pour éviter d'éventuels repliements des bandes. Le calcul DFT sur $\text{MnSi}_{1,7}$ effectué par Cuong *et al.* [8] et sur FeSi_2 par Pan *et al.* [9] seront pris comme référence. Dans un premier temps, la

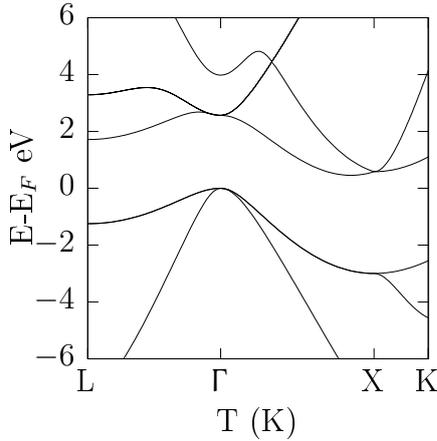


FIGURE III.9 – Structure de bande de Si calculée avec la fonctionnelle PBE

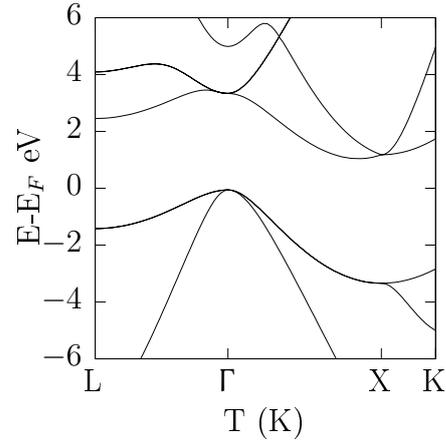


FIGURE III.10 – Structure de bande de Si calculée avec la fonctionnelle HSE06

structure de bande de Si qui est également déjà connue est calculée et l'effet de l'insertion de Ge y est étudié. Pour tous les semi-conducteurs connus, trois fonctionnelles différentes sont testées. Les fonctionnelles PBE, mBJ [10] et HSE06 [11] sont systématiquement comparées pour choisir celle qui donnera le gap le plus proche de la littérature.

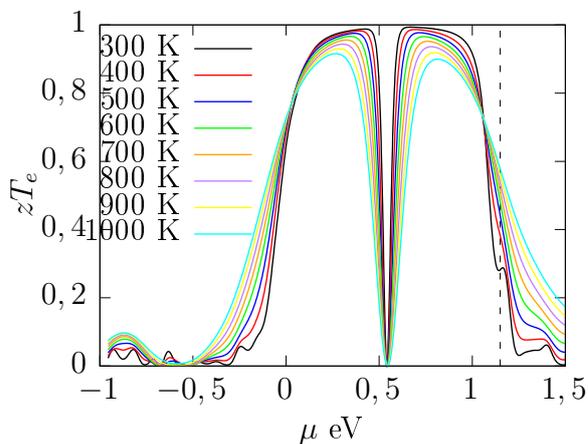
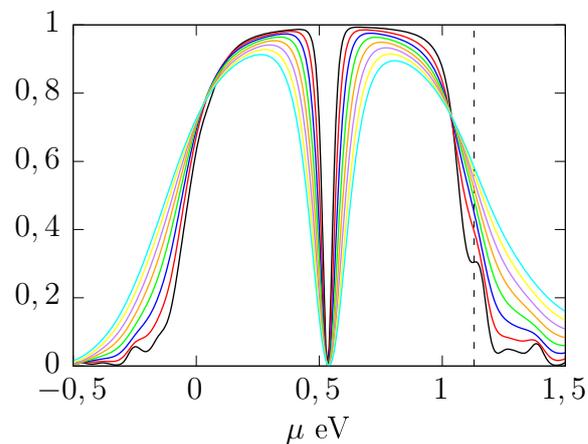
III.2.1.1 Étude des fonctionnelles sur la structure de bande de Si et Si-Ge

Afin d'étudier la structure de bande de Si et Si-Ge, il est nécessaire de choisir la fonctionnelle à utiliser. Le calcul de la structure de bande du silicium à l'aide de la fonctionnelle PBE, (représenté Figure III.9) indique un gap de 0,45 eV. Ce gap est nettement plus faible que les gaps obtenus expérimentalement (1,12 eV [12]). La fonctionnelle mBJ semble surestimer le gap avec 1,30 eV et la fonctionnelle hybride HSE06 (Figure III.10), indique un gap indirect de 1,0983 eV. Cette dernière semble donc plus adaptée à l'étude des propriétés électroniques du silicium et est préférée aux autres pour la suite des calculs sur Si-Ge.

Le produit zT_e est également calculé pour une matrice de Si contenant différentes compositions en Ge allant de 12,5 à 31 % at. Les calculs sont menés sur une supermaille de taille $2 \times 2 \times 2$, les densités d'états ainsi que les facteurs de mérite (présentés Figure III.11 à III.14) sont très proches pour les quatre solutions solides. La différence notable est une réduction du gap due au germanium qui a un gap plus faible que le silicium. L'introduction de germanium dans la structure de silicium a donc une influence très réduite sur la

Tableau III.4 – Gaps calculés sur Si-Ge pour les fonctionnelles PBE et HSE06

Ge%	0	12,5	15,5	25	31
gap (eV) PBE	0,45	0,7035	0,6915	0,6730	0,6437
gap (eV) HSE06	1,0983	1,1576	1,1292	1,1278	1,1001


 FIGURE III.11 – zT_e calculé pour SiGe pour une teneur de 12,5 % de Ge

 FIGURE III.12 – zT_e calculé pour SiGe pour une teneur de 15,5 % de Ge

conductivité électronique. Comme mentionnée au chapitre I, la substitution de Si par Ge permet de réduire la conductivité thermique [13] sans altérer la conductivité électronique.

III.2.1.2 Calcul de relaxation et structure de bande

Dans la suite de ce travail, les propriétés du siliciure de manganèse Mn_4Si_7 sont modélisées (même s'il n'est pas le seul siliciure binaire dans cette gamme de composition). La fonctionnelle PBE donne un gap de 0,7924 eV, la mBJ un gap très proche de 0,813 eV et HSE06 calcule un gap de 1,59 eV. Au regard des données expérimentales (entre 0,78 et 0,93 eV) de Gao *et al.* [14]), la fonctionnelle PBE est choisie pour la suite des calculs.

Les paramètres de mailles relaxés sont donnés dans le Tableau III.5. Les résultats indiquent une maille légèrement plus petite que celle calculée par Cuong *et al.* [8]. La structure de bande ainsi que la densité d'états de Mn_4Si_7 (Figure III.15) révèlent la présence d'un gap indirect de 0,7924 eV entre les points Γ et X de coordonnée $(0; 1/2; 0)$ dans la zone de Brillouin. Ce gap est comparable à ceux issus de la littérature de 0,785 eV [15] (avec le méthode APW+lo) et 0,769 eV [16] avec la fonctionnelle PW91 [17].

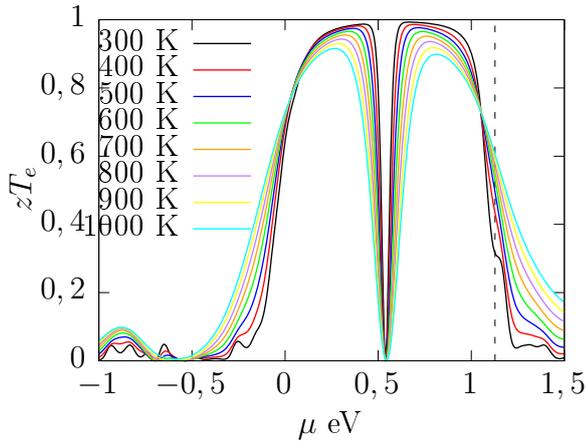


FIGURE III.13 – zT_e calculé pour SiGe pour une teneur de 25 % de Ge

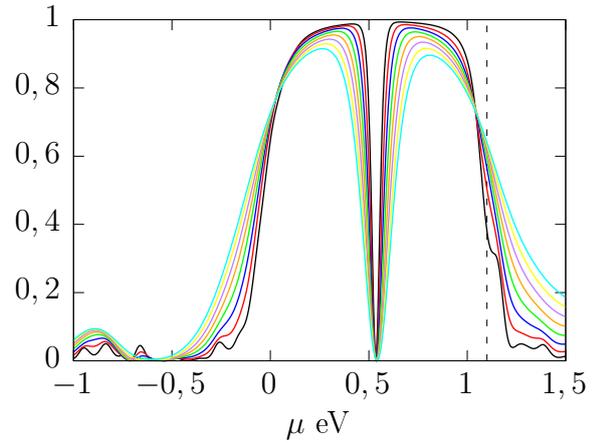


FIGURE III.14 – zT_e calculé pour SiGe pour une teneur de 31 % de Ge

Tableau III.5 – paramètres de maille de la structure relaxée de Mn_4Si_7

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	$\Delta V/V\%$
Expérimentale[18]	5,5259	5,5259	17,5156	534,8488	1,9554
Relaxée	5,4973	5,4973	17,3523	524,3904	
Cuong <i>et al.</i> [8]	5,508	5,508	17,3942	527,7064	0,6284

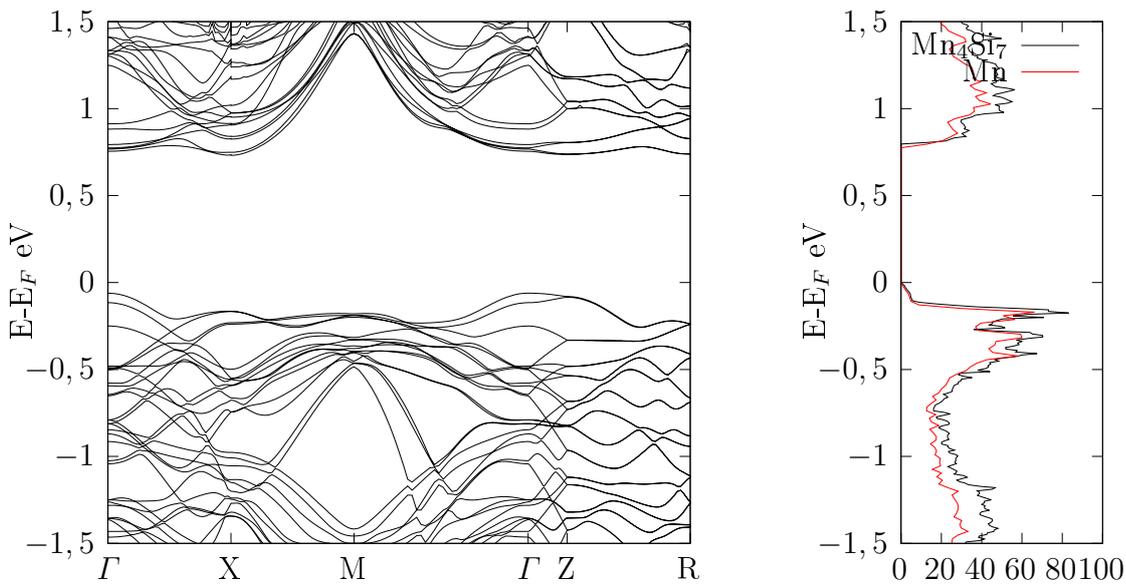
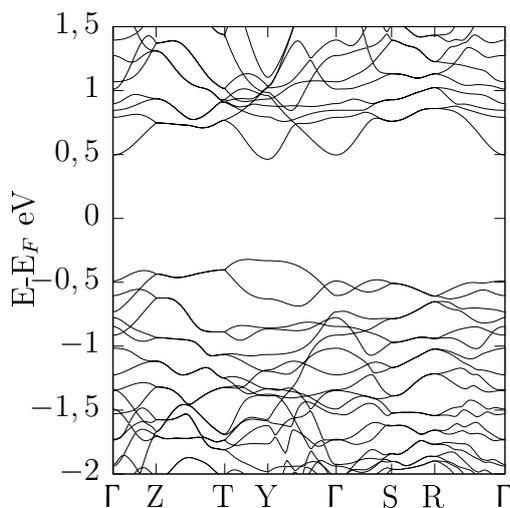


FIGURE III.15 – Structure de bande (à gauche) et DOS (à droite) de Mn_4Si_7

FIGURE III.16 – Structure de bande de β -FeSi₂ calculée à l'aide de la fonctionnelle mBJ

Un calcul comparable est mené sur FeSi₂. Les mêmes fonctionnelles que pour Mn₄Si₇ ont été testées et comparées. Pour FeSi₂, la fonctionnelle PBE donne un gap de 0,61 eV, mBJ donne 0,795 eV et enfin la fonctionnelle HSE06 conduit à 1,80 eV, ce qui semble surestimer le gap réel. Les résultats les plus proches de la littérature sont ceux de la fonctionnelle PBE et mBJ. La structure de bande du matériau calculée avec la fonctionnelle mBJ est représentée Figure III.16. Elle montre une différence importante avec celles publiées dans la littérature [19, 20]. Le gap obtenu est pourtant très proche et la fonctionnelle mBJ sera donc comparée par la suite à la fonctionnelle PBE à partir du calcul des propriétés thermoélectriques afin de choisir la plus adaptée.

La structure relaxée dont les paramètres de maille sont présentés Tableau III.6 est très proche de la structure expérimentale. La structure de bande (Figure III.17) fait apparaître un gap indirect de 0,642 eV entre Y et un point de la ligne Z Γ pour la fonctionnelle PBE. Ce résultat est proche du gap indirect de 0,610 eV et 0,657 eV en gap direct obtenus par Shevlyagin *et al.* [21]. Le résultat est légèrement inférieur aux 0,73 eV obtenus par Clark *et al.* [20] en contraignant le volume de la maille.

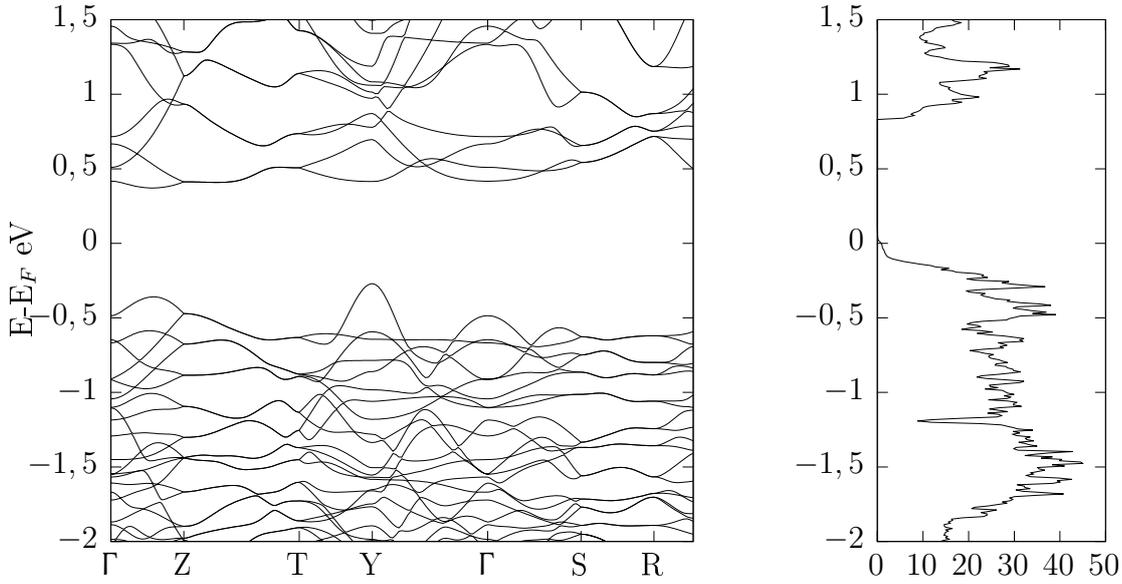


FIGURE III.17 – Structure de bande (à gauche) et DOS (à droite) de FeSi_2

Tableau III.6 – Paramètres de maille de la structure relaxée de FeSi_2

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	$\Delta V/V\%$
Expérimentale[22]	9,863	7,791	7,833	601,908	
Relaxée	9,8792	7,7718	7,8128	599,860	-0,34
Clark <i>et al.</i> [20]	9,8245	7,7360	7,9196	601,908	/

III.2.1.3 Conclusion partielle

Les calculs réalisés avec différentes fonctionnelles montrent que pour les siliciures métalliques, les fonctionnelles meta-GGA et hybrides surestiment le gap pour les éléments dont la densité d'état au niveau de Fermi est majoritairement due aux électrons $3d$ des métaux de transitions tels que Mn ou Fe. En revanche, elles sont plus proches des valeurs attendues dans le cas du calcul de la structure électronique des solutions solides Si-Ge. Dans la suite de ce travail, les calculs de densités électroniques sur les composés ternaires sont tous menés à partir de la fonctionnelle PBE qui semble mieux adaptée aux siliciures contenant des éléments métalliques, principalement de métaux de transition et pour lesquels les liaisons sont principalement métalliques.

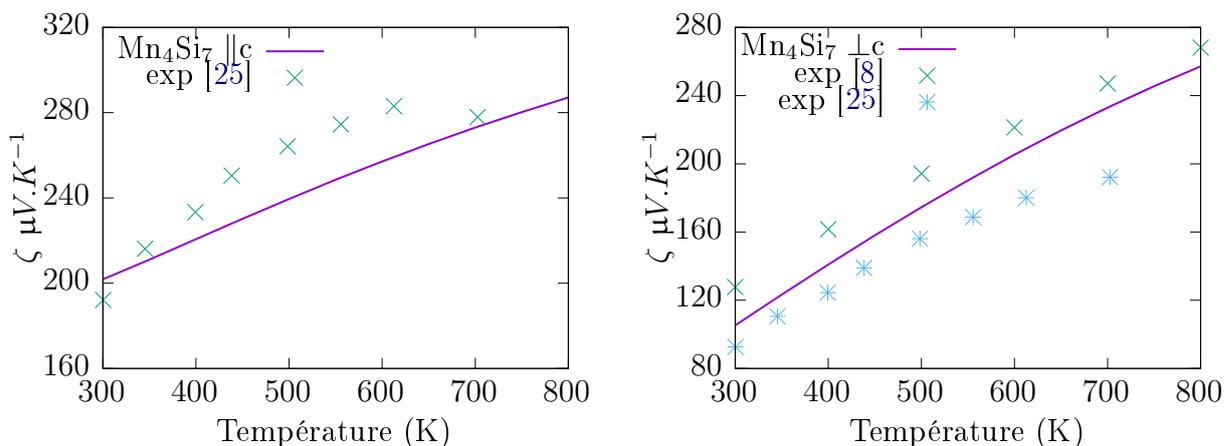


FIGURE III.18 – Coefficients Seebeck le long de l’axe c (à gauche) et dans le plan (a,b) (à droite) de Mn_4Si_7

III.2.1.4 Propriétés de transports des matériaux semi-conducteurs Mn_4Si_7 FeSi_2

Une fois la structure de bande déterminée, les propriétés thermoélectriques sont calculées résolvant les équations de transport de Boltzmann à l’aide du code BoltzTraP [23], employé sur les structures relaxées au préalable. Les coefficients Seebeck des Mn_4Si_7 sont calculés Figure III.19 pour une concentration de porteurs fixe de 10^{21} cm^{-3} issue de la littérature pour les siliciures de manganèse [24]. Cette concentration de porteurs correspond à 0,5243 trous en moyenne par maille. Les résultats présentés Figure III.18 montrent que le coefficient Seebeck est anisotrope. Il est supérieur selon l’axe \vec{c} comparativement à celui calculé dans le plan $(\vec{a}; \vec{b})$.

À partir de ces valeurs, l’évolution du coefficient Seebeck de Mn_4Si_7 en fonction du potentiel chimique des électrons (Figure III.19) montre la possibilité d’un dopage de type p jusqu’à un potentiel chimique de 0,4 eV et de type n au-delà de cette valeur. La conduction transite alors d’une conduction assurée majoritairement par les trous d’électrons à une conduction électronique. À haute température, soit à 1000 K, le rendement théorique représenté Figure III.20 est borné à 0,8 avec des rendements plus élevés (jusqu’à 1), à plus basse température.

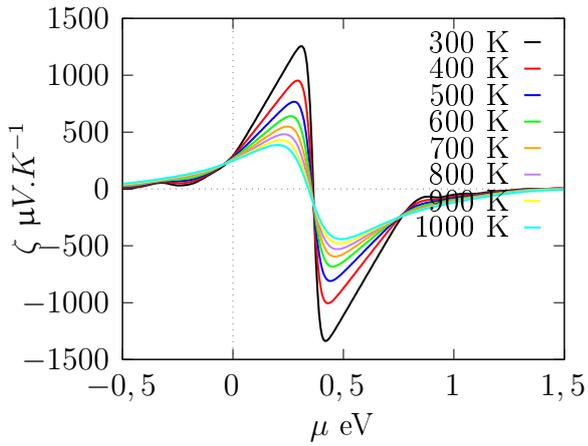


FIGURE III.19 – ζ de Mn_4Si_7 en fonction du potentiel chimique des électrons

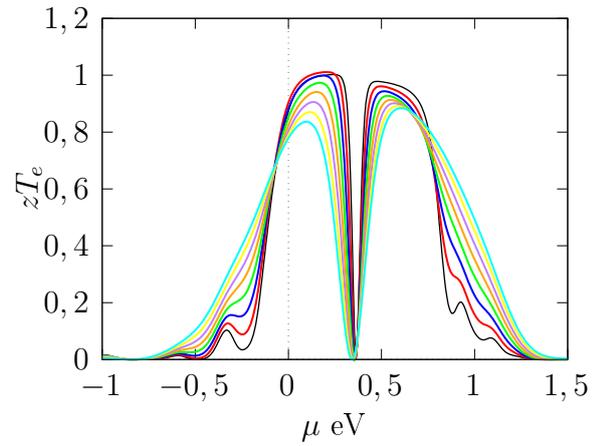


FIGURE III.20 – zT_e de Mn_4Si_7 en fonction du potentiel chimique des électrons

Le rendement théorique maximal de Mn_4Si_7 est présenté Figure III.21 pour une concentration fixe de 10^{21} cm^{-3} porteurs. Cette figure montre que les rendements sont très proches des meilleurs résultats expérimentaux obtenus pour $\text{MnSi}_{1,7}$. Elle montre aussi que les optimisations expérimentales conduisent à ces rendements qui ne dépassent pas le rendement calculé. Ce dernier peut donc être considéré comme la limite théorique à atteindre lors de l'élaboration de jonctions $\text{MnSi}_{1,7}$ optimales.

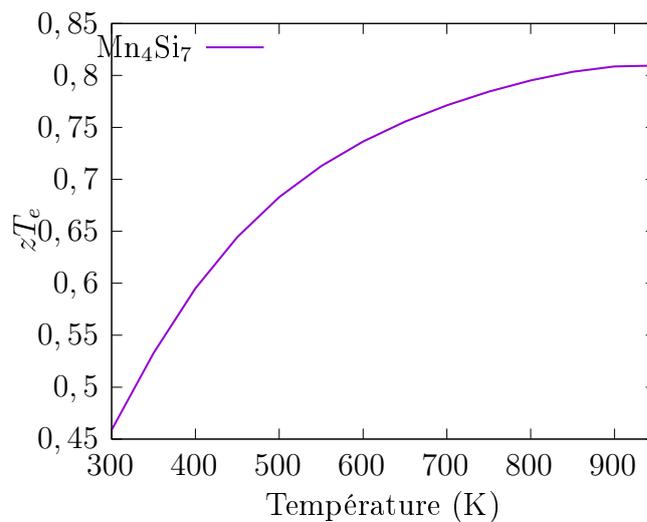
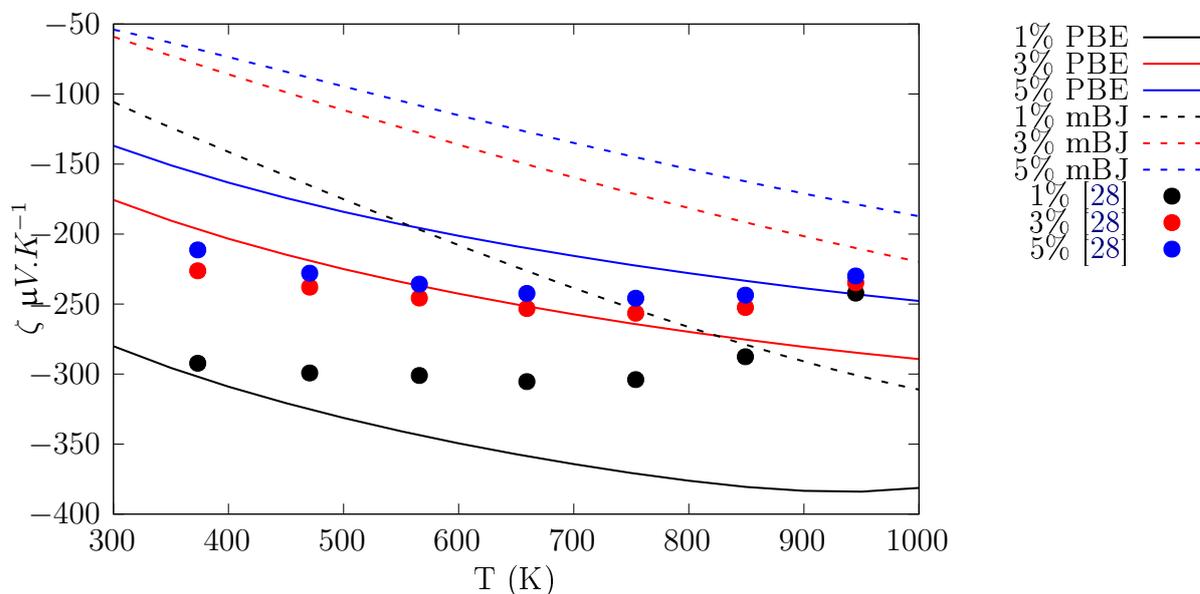


FIGURE III.21 – zT_e de Mn_4Si_7 en fonction de la température

Les coefficients Seebeck de FeSi_2 sont calculés en fonction de la température pour 3 dopages différents et comparés aux données expérimentales (Figure III.22) avec pour hypothèse que tous les électrons supplémentaires contribuent à la conduction²⁰, ce qui est proche du dopage par Co étudié par Tani et Kido [26]. Les résultats calculés sont cohérents avec l'expérience en terme d'ordre de grandeur. La fonctionnelle PBE donne des résultats beaucoup plus proches de l'expérience que la fonctionnelle mBJ. Pour la suite des calculs, seule la fonctionnelle PBE est utilisée pour calculer les propriétés thermoélectriques de FeSi_2 . La différence entre les résultats calculés et expérimentaux est tout à fait acceptable compte tenu de la grande variabilité observée dans la littérature entre les différents résultats expérimentaux [27].


 FIGURE III.22 – ζ FeSi_2 en fonction de la température

Les rendements atteignables par FeSi_2 sont calculés (Figure III.23) à différentes températures en fonction du potentiel chimique. Les concentrations de porteurs (Figure III.24) doivent être comprises entre 0,1 et 1 porteur par maille pour obtenir des rendements maximaux à haute température. Au vu des calculs, il semble que les rendements théoriques maximaux atteignables par FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$ soient proches alors que les recherches expé-

²⁰. le nombre de porteur de charges est considéré comme étant la concentration d'électrons excédentaires

rimentales montrent que les valeurs atteintes par les siliciures de manganèse sont biens supérieures. Ce comportement s'explique nécessairement par une grande différence entre le rendement réel et le rendement théorique maximal zT_e qui ne prend pas en compte les phonons. Ainsi, il semble que la diffusion des phonons soit bien plus dommageable pour les propriétés thermoélectriques de FeSi_2 que pour celles des siliciures de manganèse.

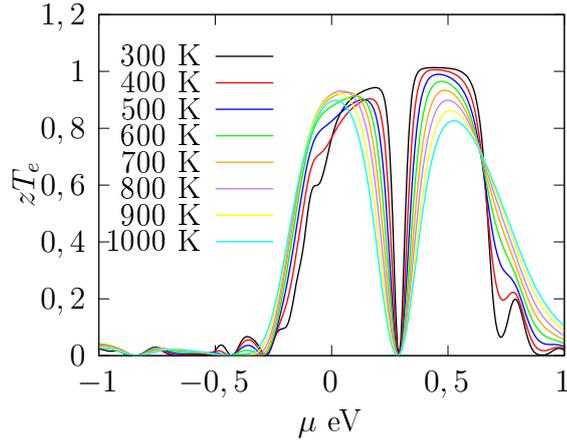


FIGURE III.23 – zT_e FeSi_2 en fonction du potentiel chimique des électrons

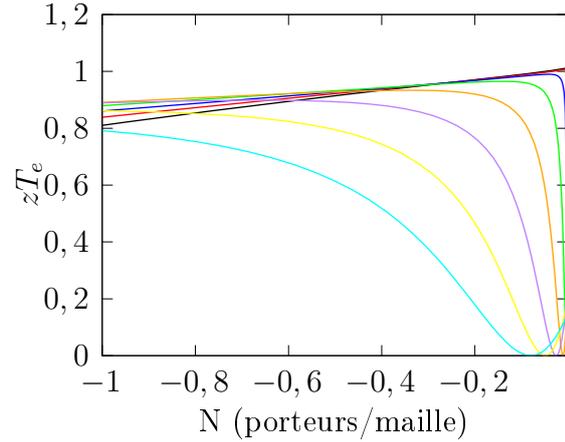
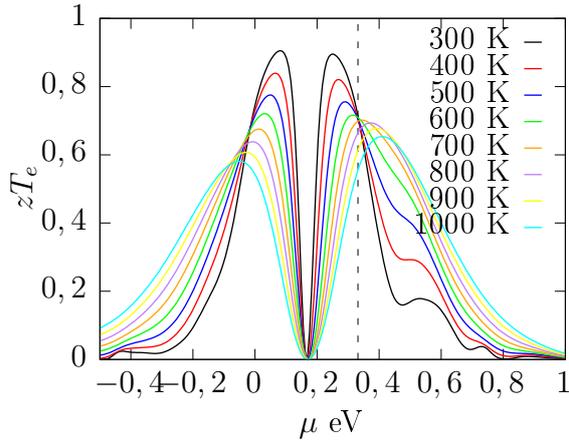
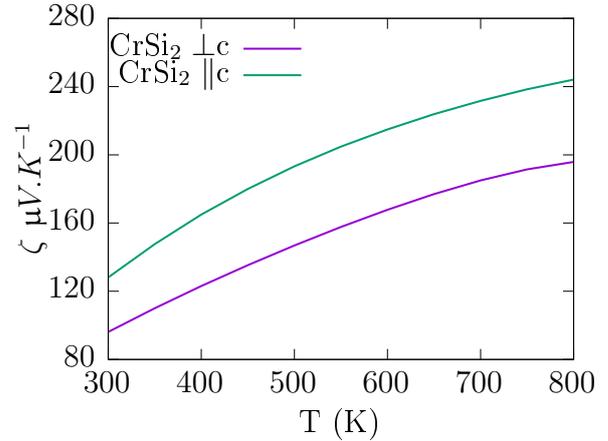


FIGURE III.24 – zT_e FeSi_2 en fonction de la concentration de porteurs

Les propriétés de CrSi_2 ont également été calculées. Elles sont présentées Figure III.25. Le rendement de ces siliciures est nettement plus faible que pour les deux précédents (FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$). CrSi_2 semble donc le moins prometteur parmi ces matériaux avec un rendement théorique maximal de l'ordre de 0,6 à 1000 K. Son comportement est semblable à celui de $\text{MnSi}_{1,7}$, c'est-à-dire qu'il présente une anisotropie de ses propriétés thermoélectriques en raison de sa structure cristallographique [29]. La concentration de porteurs entre les deux matériaux est également comparable avec 10^{21} cm^{-3} pour Mn_4Si_7 et $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour CrSi_2 . Le coefficient Seebeck est plus élevé le long de l'axe \vec{c} que dans le plan basal. Ainsi, les propriétés semblent comparables. Néanmoins, la structure cristallographique déformée de $\text{MnSi}_{1,7}$ semble apporter des propriétés de conduction plus atteignables expérimentalement comparativement à CrSi_2 . Les constatations expérimentales de Norouzzadeh *et al.* [30] sont en accord avec cette estimation. Ils ont montré que le facteur de mérite de $\text{MnSi}_{1,7}$ devrait augmenter avec la nanostructuration des grains pour plafonner à une valeur de 0,8 à 900 K.


 FIGURE III.25 – zT CrSi₂

 FIGURE III.26 – Coefficient Seebeck de CrSi₂ en fonction du potentiel chimique des électrons

III.2.2 Calculs des propriétés vibrationnelles

Il a été supposé dans la partie III.2.1.4 que les propriétés supérieures des siliciures Si-Ge et MnSi_{1,7} par rapport aux autres disiliciures étudiés viennent principalement de la diffusion des phonons puisqu'elle ne transparait pas directement dans le calcul des propriétés électroniques. Il semble intéressant de vérifier cette supposition par un calcul vibrationnel dans ces différents matériaux. Le calcul de la courbe de dispersion des phonons est donc conduit sur les structures précédemment étudiées par la méthode de la perturbation de la fonctionnelle de la densité. Le résultat présenté Figure III.27 pour β -FeSi₂ est comparable à celui obtenue par Tani *et al.* [31]. FeSi₂ ne présente pas de gap dans la courbe de dispersion. En effet, un gap peut parfois apparaître dans la courbe lorsqu'il y a une grande différence de masse entre les atomes en présence.

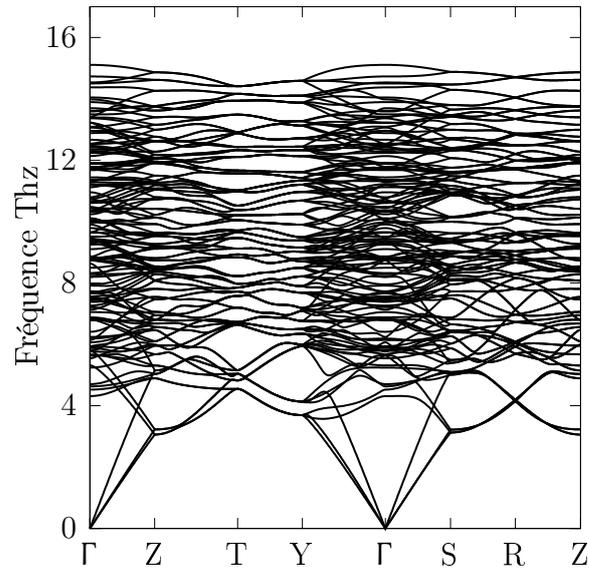
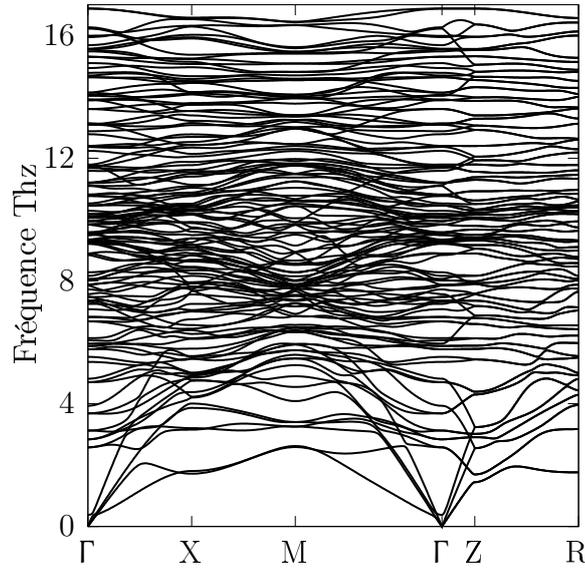


FIGURE III.27 – Courbe de dispersion des phonons calculée pour β -FeSi₂

Le même calcul de courbe de dispersion des phonons sur MnSi_{1,7} est présenté Figure III.28. La courbe montre des modes optiques horizontaux qui traduisent des vitesses de groupe faibles. Or, d'après le modèle de Debye, la contribution des phonons à la conductivité thermique est proportionnelle au carré de la vitesse de groupe [32]. De plus, des modes optiques sont visibles pour des fréquences beaucoup plus basses que pour FeSi₂. D'après Chen *et al.* [33], ces modes de vibrations seraient à l'origine de la faible conductivité thermique de MnSi_{1,7}.

FIGURE III.28 – Courbe de dispersion des phonons calculée pour Mn_4Si_7

Pour confirmer cette hypothèse, la conductivité thermique due aux phonons de FeSi_2 a été calculée en résolvant l'équation de transport de Boltzmann sur les phonons à l'aide de l'approximation du temps de relaxation constant à l'aide du code de calcul Phono3py [34]. Les résultats comparés à la conductivité thermique totale issue de la littérature sont représentés Figure III.29. Une légère anisotropie de la conductivité thermique montre qu'elle est plus faible selon l'axe \vec{b} .

La contribution des phonons calculée est très proche de la conductivité thermique totale, indiquant que la contribution phonique est dominante dans le cas de FeSi_2 par rapport à la contribution électronique. La contribution électronique semble négligeable à basse température et commence à devenir importante à partir de 800 K. Un calcul identique sur Mn_4Si_7 confirme la très faible conductivité thermique attendue pour ces composés. Le résultat est toutefois inférieur aux résultats expérimentaux. Le calcul sur des supermailles permettrait de confirmer le résultat²¹, toutefois le coût de calcul élevé rend cette option difficile.

Ainsi, le calcul confirme que la grande différence de rendement entre les différents siliciures considérés a pour origine la distribution des phonons. La structure cristallogra-

21. notamment pour les conductivités dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) en considérant un plus grand nombre de voisins

phique particulière de Mn_4Si_7 conduit à une conductivité thermique très faible. Il semble donc particulièrement difficile d'améliorer fortement les propriétés de transport de ce composé.

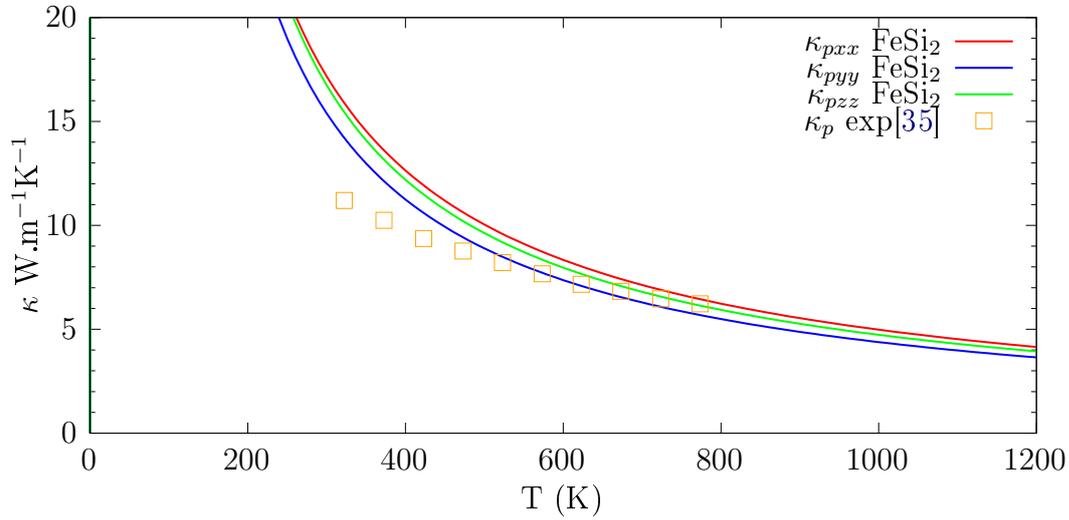


FIGURE III.29 – κ_p calculé pour FeSi_2 en fonction de la température

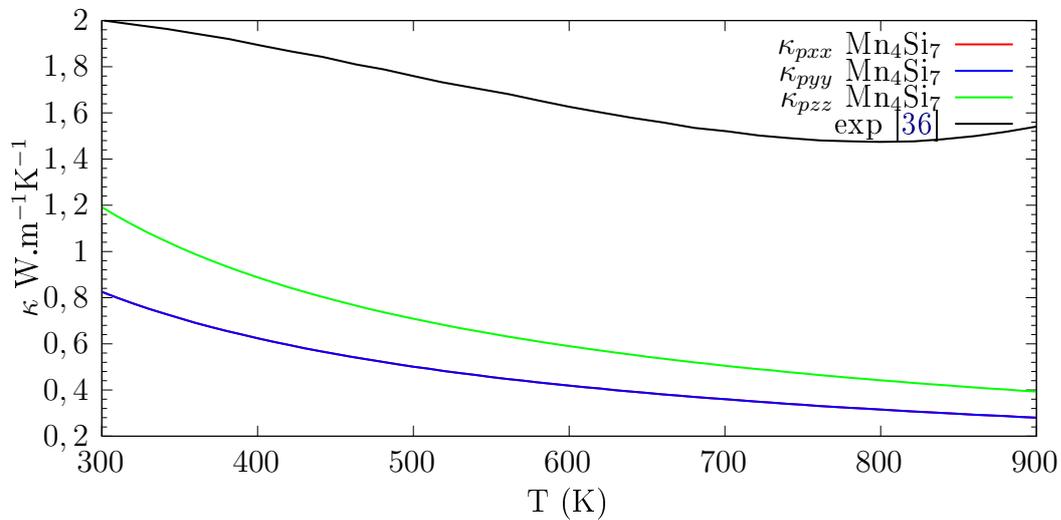


FIGURE III.30 – κ_p calculé pour $\text{MnSi}_{1,7}$ en fonction de la température

À partir des résultats de bandes de dispersion des phonons, les vitesses de groupes des modes longitudinaux et transversaux ont été calculées à partir des branches acoustiques et résumées dans le Tableau III.7 pour FeSi_2 et OsSi_2 à partir du calcul et de données issues de la littérature [37]. OsSi_2 est un isotype de FeSi_2 et les résultats montrent que

sa grande taille dans la structure par rapport à Si a pour effet de créer un gap et de conduire à des modes propres de plus basse énergie. La vitesse de groupe est diminuée par l'insertion d'Os dans la structure par rapport à FeSi₂.

Tableau III.7 – Vitesses de groupe à partir des branches acoustiques de FeSi₂

Direction	Γ -Z	Γ -Y	Γ -S
FeSi ₂ km.s ⁻¹	4,931	3,970	3,904
FeSi ₂ km.s ⁻¹	8,335	6,662	6,642
OsSi ₂ km.s ⁻¹ [37]	3,564	3,420	3,497
OsSi ₂ km.s ⁻¹ [37]	6,107	5,203	6,257

Ainsi, l'insertion d'Os permettrait d'améliorer la contribution des phonons à la conductivité thermique. D'autres éléments pourraient également être envisagés en substitution de Fe dans la structure comme Ru ou Re afin d'améliorer ces propriétés de transport.

III.2.2.1 Conclusion partielle

FeSi₂ et MnSi_{1,7} ont des propriétés électroniques similaires. Les bonnes propriétés de MnSi_{1,7} viennent de sa structure de bande de phonons particulière. En conclusion du travail de calcul sur les siliciures semi-conducteurs, il semble que les voies d'optimisation utilisées dans la littérature aient permis d'atteindre des rendements potentiels difficilement améliorables pour ce dernier composé. Une voie encore prometteuse est l'amélioration de la conductivité thermique de FeSi₂ qui devrait permettre d'atteindre des rendements presque aussi importants que MnSi_{1,7}. L'insertion d'éléments lourds dans la structure tels que Os permettrait de diminuer la contribution des phonons à la conductivité thermique.

III.2.3 Propriétés électriques de ces composés ternaires

Après avoir étudié les siliciures binaires déjà connus pour leur caractère semi-conducteur, cette partie s'oriente vers les siliciures ternaires, qui sont moins connus. Néanmoins, les propriétés des siliciures ternaires sont plus facilement modulables de par l'augmentation des substitutions possibles. Il est ainsi intéressant d'étudier leurs propriétés électroniques afin de déceler d'éventuels siliciures semi-conducteurs et, le cas échéant, d'en étudier les propriétés de transport. Différents matériaux sont étudiés dans cette partie. Premièrement

Chapitre III. Choix des matériaux

les matériaux du système Mn-Fe-Si afin de déterminer leurs propriétés de conduction. D'autres systèmes peuvent fournir des candidats potentiels. Les systèmes Ti-Fe-Si/Ti-Mn-Si pourront notamment fournir des interconnecteurs compatibles avec les jonctions FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$ envisagées.

III.2.3.1 Densité d'états de structures stœchiométriques

Les densités d'états des siliciures ternaires qui ont été calculés au cours de ce travail de thèse sont nombreuses. En particulier, les siliciures étudiés sont les intermétalliques stœchiométriques connus possédant beaucoup de silicium, c'est-à-dire de l'ordre de 50 % at. Il n'y a malheureusement pas de siliciure intermétallique ternaire ou quaternaire connu ayant 66 % at de silicium comme CrSi_2 ou FeSi_2 , réduisant de fait grandement les chances de trouver un matériau semi-conducteur.

En effet, les densités d'états de différents isotypes de groupe d'espace $Pbam$ par exemple ZrFeSi_2 , TiMnSi_2 et TiFeSi_2 (Figure III.31) montrent un comportement métallique. Il en est de même pour les isotypes de groupe d'espace $I4/mmm$ [38] dont les représentants sont de formule $\text{X}_4\text{T}_4\text{Si}_7$ qui adoptent également un comportement métallique (Figure III.32). Les isotypes de groupe d'espace $P4_2/mbc$ comme $\text{Zr}_3\text{Mn}_4\text{Si}_6$ ou les composés étudiés dans la partie III.1.2 sont également métalliques comme en témoignent les résultats des Figures III.33 et III.34.

III.2. Calcul des propriétés électroniques

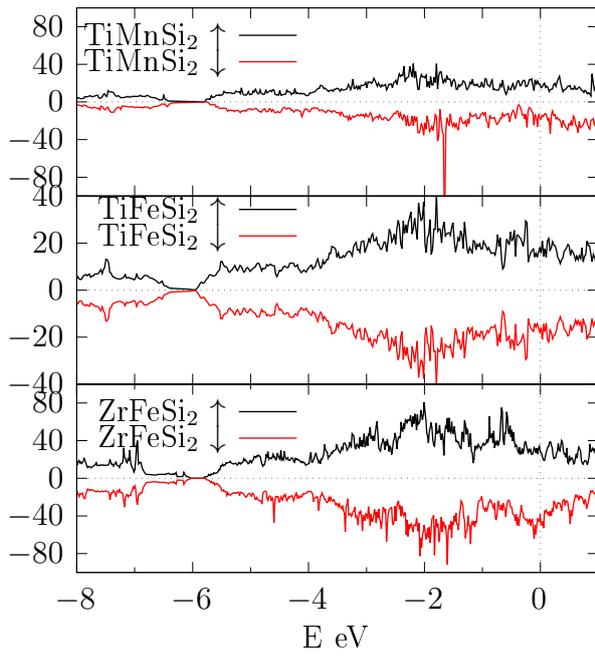


FIGURE III.31 – Densités d'états des composés de formule $XTiSi_2$ (états/eV)

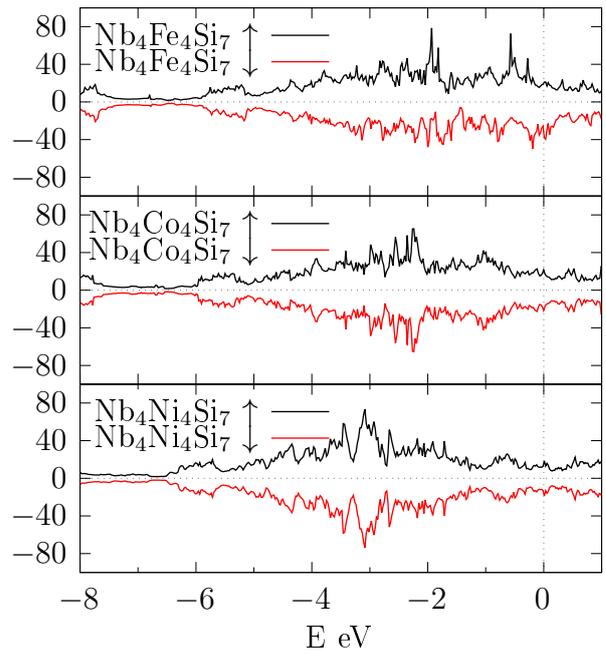


FIGURE III.32 – Densités d'états des composés de formule $Nb_4T_4Si_7$ (états/eV)

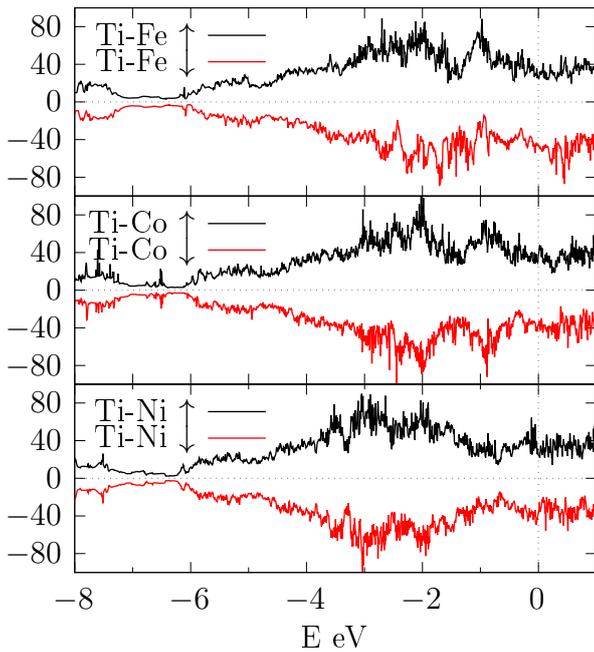


FIGURE III.33 – Densités d'états des composés de formule $Ti_3T_3CrSi_6$ (états/eV)

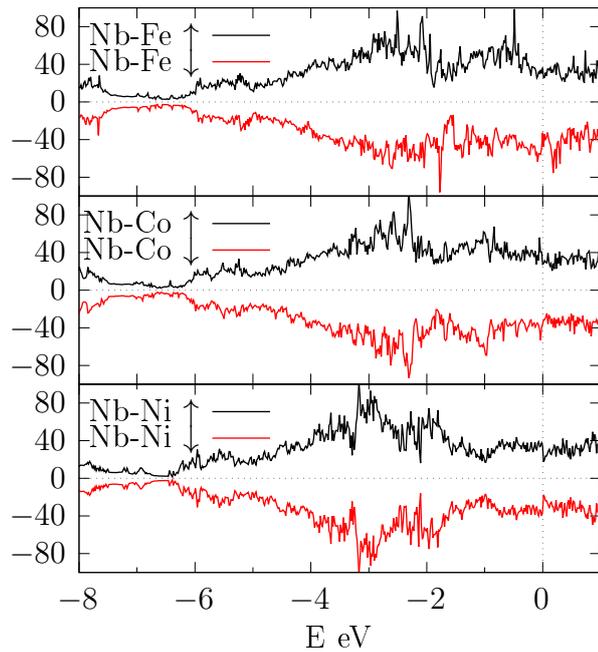


FIGURE III.34 – Densités d'états de des composés de formule $Nb_3T_3CrSi_6$ (états/eV)

La structure électronique présentée de $Ti_3Fe_3MnSi_6$ Figure III.35 identifié au cours de ce travail a également été calculée et montre aussi un comportement métallique.

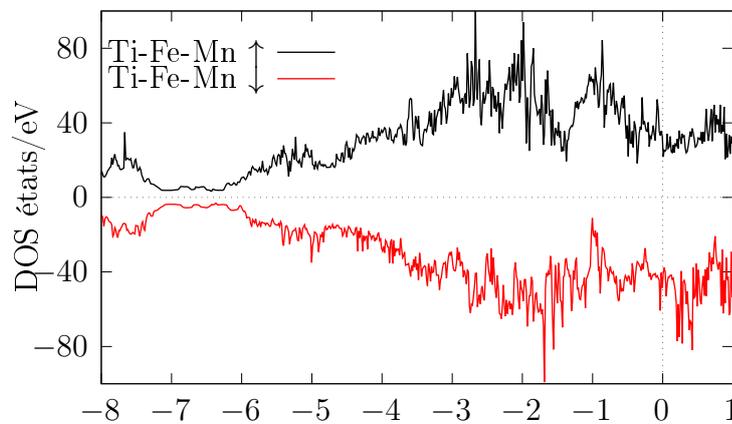


FIGURE III.35 – Densité d'états de $Ti_3Fe_3MnSi_6$

III.2.3.2 Densités d'états de solutions solides

Deux solutions solides d'intérêts ont également été identifiées dans la partie III.2.3.2. La première est l'ensemble des $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}$. En tant que composés du système Mn-Fe-Si, ils ont la possibilité de se trouver en équilibre direct avec FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1.7}$. Il est donc essentiel d'en étudier les propriétés de transports afin de juger de l'opportunité de les utiliser en tant qu'interconnecteurs.

Cinq compositions différentes, de $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{Si}$ sont testées pour balayer les possibilités offertes par le diagramme ternaire Mn-Fe-Si pour une teneur de 50 % at de silicium. Les calculs réalisés sont menés sur des supermailles $(2 \times 2 \times 2)$. Un maillage de $(6 \times 6 \times 6)$ de l'espace réciproque est utilisé. Les densités d'états de ces différents composés présentées Figure III.36 montrent la présence d'un gap au niveau de Fermi pour les électrons de spin \uparrow . D'après Mizutani *et al.* [39], un pseudogap peut être à l'origine d'une stabilisation électronique de ce composé.

L'autre solution solide étudiée est $\text{Ti}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_2$ de groupe d'espace *Pbam* issu d'un éventuel couple de diffusion entre TiFeSi_2 et TiMnSi_2 . Ce couple pourrait servir de connecteur entre jonction n et p. Il est donc important de vérifier que ce connecteur ne présente pas de comportement thermoélectrique. Le résultat des calculs présenté Figure III.37 montre un comportement métallique pour toutes les substitutions envisagées ; ce qui laisse présager la persistance de ce comportement sur toute la plage de compositions.

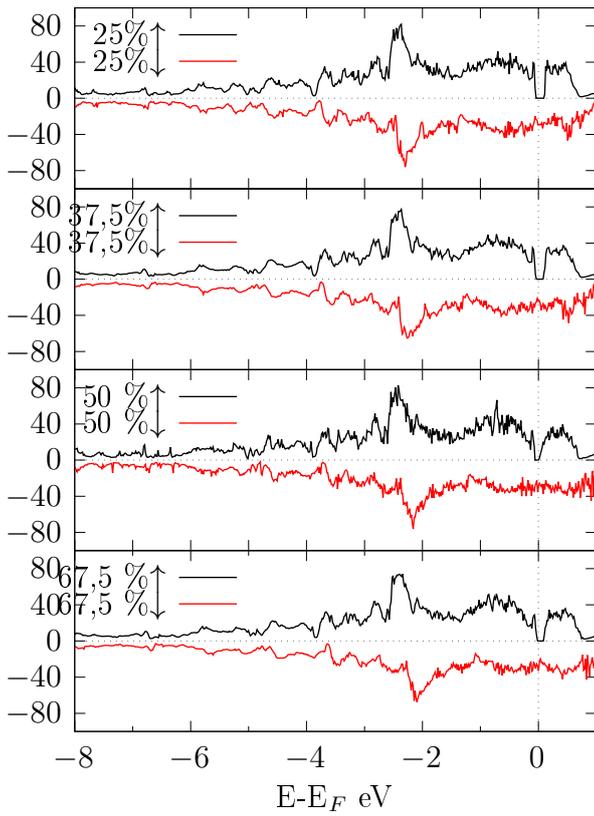


FIGURE III.36 – Densité d'états de $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{Si}$ pour différents teneurs en Mn

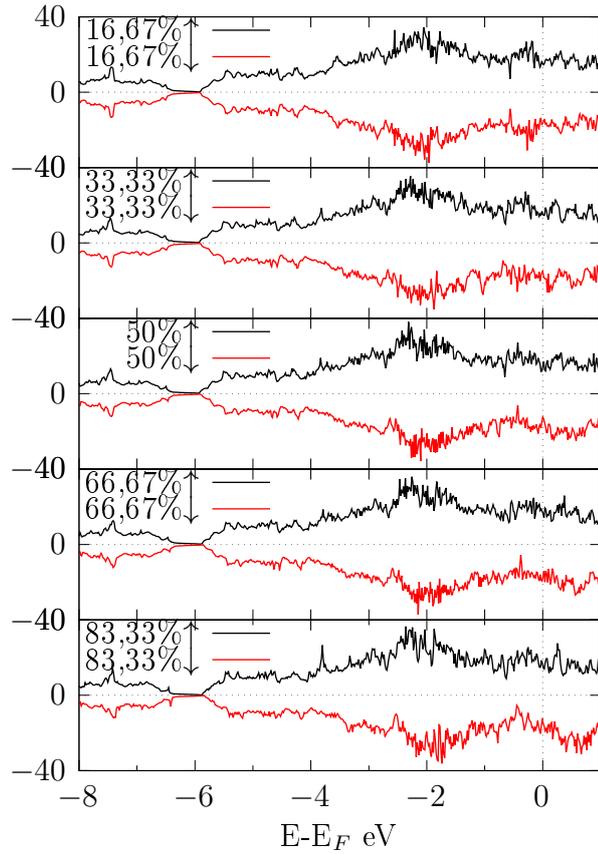


FIGURE III.37 – Densité d'états de $\text{Ti}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_2$ pour différents teneurs en Mn

III.2.3.3 Propriétés de transports

Les propriétés de transport thermoélectriques sont calculées sur quelques matériaux dont les densités d'états proviennent de la section III.2.3. $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$ semble disposer d'un pouvoir thermoélectrique non négligeable grâce à son caractère semi-métallique. Il est donc intéressant de calculer ses propriétés de transport en considérant la polarisation de spin et en faisant l'approximation que le temps de relaxation est identique pour les électrons spin up et spin down. Le facteur de mérite calculé en fonction du potentiel chimique électronique présenté Figure III.38 montre qu'une valeur maximale de l'ordre de 0,2 peut être atteinte. Ce résultat est comparable aux 0,12 obtenus par Sales *et al.*

III.2. Calcul des propriétés électroniques

à 100 K [40]. L'insertion de Mn dans FeSi ne change pas le pouvoir thermoélectrique de FeSi. Le zT_e de TiMnSi_2 dont le calcul a montré un comportement métallique est présenté Figure III.39. Ses rendements théoriques sont 100 fois inférieurs à ceux de $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$.

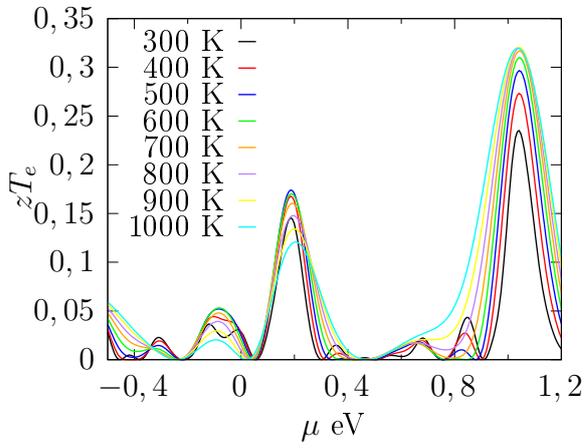


FIGURE III.38 – zT_e calculé pour $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$

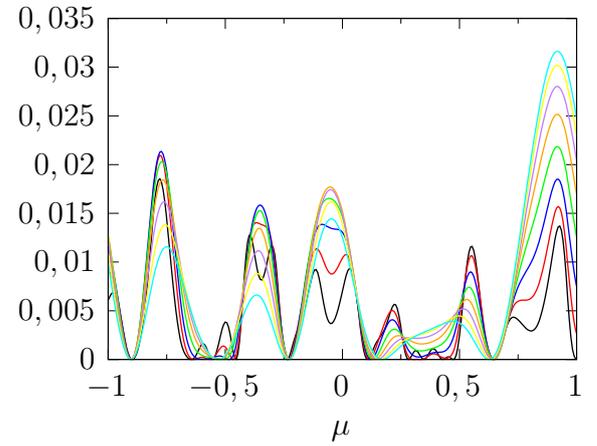


FIGURE III.39 – zT_e calculé pour TiMnSi_2

Il est aisé d'expliquer cette différence de comportement entre les deux matériaux étudiés par le gap pour les électrons de spin \uparrow . Les coefficients Seebeck présentés pour $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$, distinctement pour les électrons spin \uparrow et \downarrow Figure III.40 confirment l'origine de cet effet thermoélectrique.

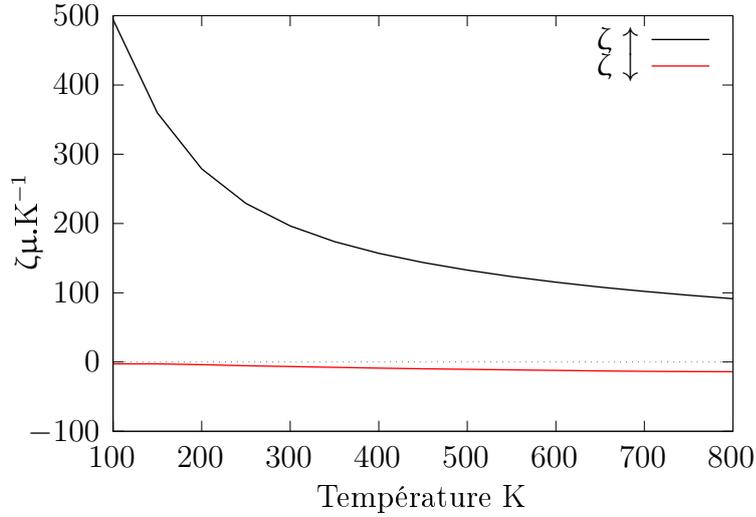


FIGURE III.40 – ζ_{\uparrow} et ζ_{\downarrow} ($Mn_{0,5}Fe_{0,5}$)Si

III.2.4 Calcul de la constante de relaxation

Les propriétés de transport peuvent donc être étudiées de manière approfondie avec les méthodes utilisées précédemment. Néanmoins, toutes les propriétés calculées ici sont estimées en considérant un temps de relaxation constant qui peut également varier selon les matériaux considérés. Les propriétés qui dépendent de τ , comme σ ne sont donc pas connues directement. Les temps de relaxations sont difficilement accessibles actuellement, si ce n'est par comparaison des résistivités calculées aux résistivités mesurées. Le potentiel chimique des électrons est considéré égal au niveau de Fermi pour les matériaux métalliques. Pour la suite, l'approximation que τ est constant est faite. Ce terme est estimé pour chaque matériau synthétisé à partir de leur résistivité à température ambiante, à l'aide de l'équation III.3 :

$$\tau_{300K} = \frac{\rho_{300K}}{\left[\frac{\sigma}{\tau}\right]_{300K}} \quad (\text{III.3})$$

Les résultats calculés sont présentés dans les tableaux III.8 et III.9. Ils montrent principalement que les ordres de grandeurs des temps de relaxation sont très proches et ne semblent pas obéir à une loi particulière comme l'approximation de Mott [41]. Ils sont tous compris entre 16 et 33 fs pour les siliciures métalliques. Ce résultat permet de calculer directement un ordre de grandeur pour la conductivité électrique en considérant un temps de relaxation identique pour les autres siliciures. Les valeurs de temps de relaxation me-

III.2. Calcul des propriétés électroniques

surées se trouvent très proches des 22 fs trouvées par Scheidmantel *et al.* [42] pour Bi_2Te_3 et de l'ordre de grandeur des temps de relaxation mesurés par Fang *et al.* ou Bilec *et al.* [43, 44] pour des matériaux semi-Heusler du type RuTaSb ou Fe_2VAl avec des temps de relaxation compris entre 17 et 37 fs.

Tableau III.8 – Résumé des temps de relaxations calculés

Formule	TiFeSi_2	TiMnSi_2	$\text{MnSi}_{1,7}$	TiSi_2	$\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$	$\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$
σ/τ ($\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$3,02 \times 10^{19}$	$2,80 \times 10^{19}$	$6,41 \times 10^{18}$	$2,57 \times 10^{20}$	$3,32 \times 10^{19}$	$7,46 \times 10^{19}$
ρ ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	1,13	1,23	14,4	0,15	0,89	0,81
τ (fs)	29,20	28,96	10,83	25,7	33,74	16,64

Tableau III.9 – Résumé des temps de relaxations calculés

Formule	$\text{Ti}_2\text{Mn}_4\text{Si}_5$	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$	Ti_4NiSi_4	$\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$	$\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$
σ/τ ($\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$4,25 \times 10^{19}$	$1,55 \times 10^{19}$	$1,90 \times 10^{19}$	$1,16 \times 10^{19}$	$5,85 \times 10^{19}$
ρ ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	0,94	2,64	1,86	3,02	0,68
τ (fs)	24,94	24,48	28,4	28,42	25,08

Ainsi les différentes conductivités sont calculées pour un temps de relaxation de 25 fs. Les résultats sont présentés Figure III.41. Ils sont comparés à la mesure de résistivité de Ti_4NiSi_4 obtenue avec le ZEM-3. La proximité entre les valeurs mesurées et calculées justifie l'approximation du temps de relaxation constant utilisée. Globalement, il semble que tous les siliciures envisagés aient des conductivités supérieures aux matériaux semi-conducteurs étudiés au cours de ce travail. De plus, les résistivités mesurées et calculées sur TiMnSi_2 sont en adéquation et toutes deux inférieures à la valeur issue de la littérature [45], ce qui permet d'envisager son utilisation en tant que matériau interconnecteur. La plupart des résistivités sont comparables et de l'ordre de $1 \mu\Omega\cdot\text{m}$. Les valeurs très basses de résistivité attendues pour TiSi_2 [46] sont confirmées par calcul avec une valeur d'un ordre de grandeur inférieure aux autres siliciures étudiés ici et comprise entre 0,1 et $0,15 \mu\Omega\cdot\text{m}$. D'autre part les siliciures ternaires de compositions du type $\text{Nb}_4\text{T}_4\text{Si}_7$ montrent également des résistivités très faibles inférieures à $1 \mu\Omega\cdot\text{m}$.

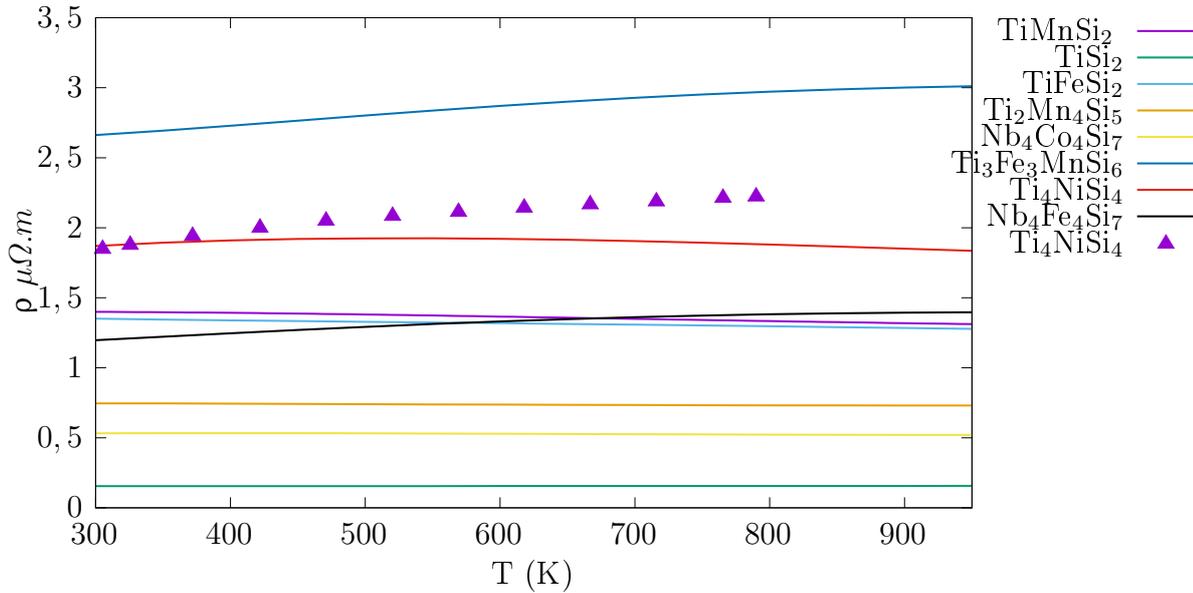


FIGURE III.41 – Résistivités calculées pour différents matériaux

III.3 Discussion sur les propriétés électroniques

La détermination du temps de relaxation est le principal obstacle à l'obtention des propriétés électroniques des matériaux. C'est d'autant plus vrai pour les semi-conducteurs. En effet, σ/τ dépend fortement du dopage et de la concentration de porteurs. L'étude de composés au comportement métallique permet de s'affranchir de cet effet et montre que les siliciures étudiés présentent des temps de relaxation très proches. Le travail expérimental a permis de montrer que pour les siliciures ternaires élaborés par frittage unidirectionnel, le temps de relaxation est proche pour tous les matériaux. Ce résultat permettrait d'évaluer des temps de relaxation plus facilement à partir de matériaux métalliques de composition chimique proche des semi-conducteurs étudiés.

III.3.1 Choix de l'interconnecteur

Les mesures de résistivité montrent que $TiSi_2$ est le meilleur candidat parmi tous les siliciures étudiés pour ses propriétés de conduction, rejoignant ainsi les tentatives de fabrication de la littérature [47]. Cependant, tous les siliciures métalliques étudiés ont

des conductivités électriques qui semblent suffisantes pour cette application et sont un ou deux ordres de grandeurs supérieures à celles des jonctions n et p. Les travaux montrent également que l'insertion d'éléments plus lourds, par exemple, le remplacement de Ti par Nb conduit à une diminution de la résistivité due à l'augmentation de la densité d'états, via les électrons d .

Les nouveaux matériaux étudiés ici, les solutions solides $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$ semblent présenter un comportement thermoélectrique proche de celui de FeSi. C'est pourquoi, ces matériaux ne semblent pas indiqués pour servir de connecteur entre les jonctions n et p à basse température. À plus haute température, l'étroit gap est aisément franchi par les électrons et peut conduire à une utilisation (au-delà de 300 K pour FeSi pur [48]).

Le nouveau composé $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$ identifié au cours de ce travail présente une résistivité électrique plus élevée que les autres siliciures métalliques étudiés ici. Il ne semble donc pas former un interconnecteur optimal entre les matériaux n et p.

III.4 Conclusion

Deux matériaux de jonction ont particulièrement retenu notre attention pour une application à haute température ; il s'agit de FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$. Leurs propriétés de transport ont été calculées et comparées à celles d'autres siliciures binaires et ternaires. Il apparaît que le matériau $\text{MnSi}_{1,7}$ peut difficilement être optimisé car les rendements théoriques sont aujourd'hui atteints. Par contre, des zT de 0,2 sont obtenus aujourd'hui alors que le calcul montre que des zT_e équivalents à ceux de $\text{MnSi}_{1,7}$ peuvent être obtenus théoriquement. Le dopage de FeSi_2 peut donc être envisagé pour optimiser ses propriétés.

Pour la suite de ce travail, deux possibilités d'interconnecteurs apparaissent comme supérieures aux autres pour la suite de ce travail. Il s'agit de TiSi_2 et d'un matériau composé de TiFeSi_2 et TiMnSi_2 dont les propriétés en oxydation seront déterminées dans un premier temps, avant d'envisager la fabrication d'un module complet.

Bibliographie

- [1] F. Brix, L. Portebois, M. François, S. Mathieu, and M. Vilasi. Crystallographic Features of Phases Involved in the Oxidation of $\text{Ti}_3\text{Ni}_3\text{CrSi}_6$. *Oxid. Met.*, February

BIBLIOGRAPHIE

2017.

- [2] N. Chaia, M. François, S. Mathieu, E. Elkaïm, F. Rouillard, and M. Vilasi. Oxidation and crystallographic features of the new prototype structure Ti_4NiSi_4 . *Intermetallics*, 40 :1–9, September 2013.
- [3] A. R. Denton and N. W. Ashcroft. Vegard’s law. *Phys. Rev. A*, 43(6) :3161, 1991.
- [4] S. Knittel. *Elaboration et caractérisation du comportement en oxydation d’alliages composites à base de niobium et de siliciures de type $M_7\text{Si}_6$ et $M_8\text{Si}_7$ envisagés comme revêtements protecteurs*. PhD thesis, 2011. Thèse de doctorat dirigée par Vilasi, Michel et Mathieu, Stéphane Sciences des matériaux Nancy 1 2011.
- [5] L. Portebois, S. Mathieu, S. Knittel, L. Aranda, and M. Vilasi. Protective Coatings for Niobium Alloys : Manufacture, Characterization and Oxidation Behaviour of $(\text{TiXCr})_7\text{Si}_6$ with $X = \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni . *Oxid Met*, 80(3-4) :243–255, February 2013.
- [6] H. Brequel, J. Steinmetz, and Université de Nancy I. *Formation par cémentation activée de revêtements à base de siliciures de fer et de chrome destinés à assurer la protection du niobium et de ses alliages contre l’oxydation à haute température*. PhD thesis, Université de Nancy 2, [S.l.], 1996.
- [7] F. Weitzer, J. C. Schuster, M. Naka, F. Stein, and M. Palm. On the reaction scheme and liquidus surface in the ternary system Fe-Si-Ti . *Intermetallics*, 16(2) :273–282, 2008.
- [8] D. D. Cuong, J. S. Park, S. H. Rhim, S. C. Hong, and J.-H. Lee. Density functional theory study of the electronic structure and the thermoelectric properties of strained Mn_4Si_7 . *Journal of the Korean Physical Society*, 69(3) :402–405, August 2016.
- [9] Z. Pan, L. Zhang, and J. Wu. First-principles study of electronic and geometrical structures of semiconducting $\beta\text{-FeSi}_2$ with doping. *Mater. Sci. and Engineering : B*, 131(1-3) :121–126, July 2006.
- [10] F. Tran and P. Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.*, 102(22) :226401, 2009.
- [11] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The J. Chem. Phys.*, 118(18) :8207–8215, 2003.
- [12] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, editors. *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties*, vo-

- lume b of *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2002. DOI : 10.1007/b80447.
- [13] F. Schaffler. Silicon-germanium ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$), 2001.
- [14] Y. Gao, G. S. Shao, Q. Li, Y. M. Xu, S. P. Wong, M. Y. Zhou, M. Lourenco, and K. Homewood. Microstructural and optical properties of semiconducting $\text{MnSi}_{1.7}$ synthesized by ion implantation. *Japanese J. Appl. Phys.*, 46(9R) :5777, 2007.
- [15] S. Caprara, E. Kulatov, and V. Tugushev. Half-metallic spin polarized electron states in the chimney-ladder higher manganese silicides MnSi_x ($x= 1.75- 1.73$) with silicon vacancies. *The European Physical Journal B*, 85(5) :149, 2012.
- [16] D. Migas, V. Shaposhnikov, A. Filonov, V. Borisenko, and N. Dorozhkin. Ab initio study of the band structures of different phases of higher manganese silicides. *Phys. Rev. B*, 77(7) :075205, 2008.
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23) :13244, 1992.
- [18] U. Gottlieb, A. Sulpice, B. Lambert-Andron, and O. Laborde. Magnetic properties of single crystalline Mn_4Si_7 . *J. Alloys Compd.*, 361(1-2) :13–18, October 2003.
- [19] N. Christensen. Electronic structure of $\beta\text{-FeSi}_2$. *Phys. Rev. B*, 42(11) :7148, 1990.
- [20] S. J. Clark, H. M. Al-Allak, S. Brand, and R. A. Abram. Structure and electronic properties of FeSi_2 . *Phys. Rev. B*, 58(16) :10389, 1998.
- [21] A. Shevlyagin, D. Goroshko, E. Chusovitin, S. Balagan, S. Dotsenko, K. Galkin, N. Galkin, T. Shamirzaev, A. Gutakovskii, A. Latyshev, et al. A room-temperature-operated si led with $\beta\text{-FeSi}_2$ nanocrystals in the active layer : μw emission power at $1.5\ \mu\text{m}$. *J. Appl. Phys.*, 121(11) :113101, 2017.
- [22] Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji, and B. Roques. Structure cristalline du disiliciure de fer, $\text{FeSi}_2\beta$. *Acta Crystallogr. Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(6) :1209–1218, June 1971.
- [23] G. K. Madsen and D. J. Singh. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.*, 175(1) :67–71, July 2006.
- [24] M. I. Fedorov. Thermoelectric silicides : past, present and future. *J Thermoelectr*, 2 :51–60, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [25] D. M. Rowe. *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano*. CRC Press, December 2005. Google-Books-ID : 0iwERQe5IKQC.
- [26] J.-i. Tani and H. Kido. Electrical properties of Co-doped and Ni-doped β -FeSi₂. *J. Appl. Phys.*, 84(3) :1408–1411, July 1998.
- [27] U. Birkholz and J. Schelm. Mechanism of electrical conduction in β -FeSi₂. *physica status solidi (b)*, 27(1) :413–425, 1968.
- [28] S. Kim, M. Cho, Y. Mishima, and D. Choi. High temp. thermoelectric properties of p- and n-type β -FeSi₂ with some dopants. *Intermetallics*, 11(5) :399–405, May 2003.
- [29] I. Nishida. The crystal growth and thermoelectric properties of chromium disilicide. *Journal of Mater. Sci.*, 7(10) :1119–1124, October 1972.
- [30] P. Norouzzadeh, Z. Zamanipour, J. S. Krasinski, and D. Vashaee. The effect of nanostructuring on thermoelectric transport properties of p-type higher manganese silicide mnsi1. 73. *J. Appl. Phys.*, 112(12) :124308, 2012.
- [31] J.-i. Tani, M. Takahashi, and H. Kido. Lattice dynamics of β -FeSi₂ from first-principles calculations. *Physica B*, 405(9) :2200–2204, May 2010.
- [32] J. Callaway. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Phys. Rev.*, 113(4) :1046, 1959.
- [33] X. Chen, A. Weathers, J. Carrete, S. Mukhopadhyay, O. Delaire, D. A. Stewart, N. Mingo, S. N. Girard, J. Ma, D. L. Abernathy, et al. Twisting phonons in complex crystals with quasi-one-dimensional substructures. *Nat. Commun.*, 6 :6723, 2015.
- [34] A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka. Distributions of phonon lifetimes in brillouin zones. *Phys. Rev. B*, 91 :094306, Mar 2015.
- [35] N. Liu, W. A. Jensen, M. Zebarjadi, and J. A. Floro. Tunable β -FeSi₂-Si_{1-y}Ge_y nanocomposites by a novel react/transform spark plasma sintering approach for thermoelectric applications. *Mater. Today Physics*, 4 :19–27, 2018.
- [36] W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao, and X. Tang. Improved Thermoelectric Properties of Al-Doped Higher Manganese Silicide Prepared by a Rapid Solidification Method. *J. Electron. Mater.*, 40(5) :1233–1237, May 2011.
- [37] J.-i. Tani and H. Kido. First-principles calculations of phonon and thermodynamic properties of OsSi₂. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 31 :251–255, 2015.

- [38] B. Y. Markiv, E. I. Gladyshevskii, R. V. Skolozdra, and P. I. Kropyakevich. Ternary compounds RX XX in the systems Ti–V (Fe, Co, Ni)–Si and some related systems. *Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's'koi RSR, SERIYA A : Fiziko-Tekhnichni ta Matematichni Nauki*, 3 :266–269, 1967.
- [39] U. Mizutani, M. Inukai, and H. Sato. Hume-rothery stabilisation mechanism and d-states-mediated fermi surface–brillouin zone interactions in structurally complex metallic alloys. *Philos. Mag.*, 91(19-21) :2536–2542, 2011.
- [40] B. C. Sales, O. Delaire, M. A. McGuire, and A. F. May. Thermoelectric properties of co-, ir-, and os-doped fesi alloys : Evidence for strong electron-phonon coupling. *Phys. Rev. B*, 83(12) :125209, 2011.
- [41] N. F. Mott and H. Jones. *The theory of the properties of metals and alloys*. Dover Publications, USA, 1958. OCLC : 778203447.
- [42] T. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. Badding, and J. Sofo. Transport coefficients from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 68(12) :125210, 2003.
- [43] T. Fang, S. Zheng, T. Zhou, L. Yan, and P. Zhang. Computational prediction of high thermoelectric performance in p-type half-heusler compounds with low band effective mass. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(6) :4411–4417, 2017.
- [44] D. I. Bilc and P. Ghosez. Electronic and thermoelectric properties of Fe₂VAl : The role of defects and disorder. *Phys. Rev. B*, 83(20) :205204, 2011.
- [45] R. O. Suzuki and H. Kozasa. Thermoelectric Properties of Zr₃Mn₄Si₆ and TiMnSi₂. *J. Electron. Mater.*, 39(9) :2017–2022, December 2009.
- [46] T. Hirano and M. Kaise. Electrical resistivities of single-crystalline transition-metal disilicides. *J. Appl. Phys.*, 68(2) :627–633, 1990.
- [47] M. Riffel, E. Groß, and U. Stöhrer. Electrical contacts for FeSi₂ and higher manganese silicide thermoelectric elements. *Journal of Mater. Sci. : Materials in Electronics*, 6(3) :182–185, July 1995.
- [48] Z. Schlesinger, Z. Fisk, H.-T. Zhang, M. Maple, J. DiTusa, and G. Aeppli. Unconventional charge gap formation in FeSi. *Phys. Rev. Lett.*, 71(11) :1748, 1993.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre IV

Sélection des siliciures adaptés à la fabrication d'un module thermoélectrique

Les propriétés de transport discutées dans le chapitre III ne sont pas les seules propriétés à considérer pour la réalisation d'un module thermoélectrique. La stabilité chimique et l'importance des contraintes thermo-mécaniques sur l'intégrité du module doivent être prises en compte. Ces dernières assurent en effet la conservation des caractéristiques physiques dans le temps. Il s'agit de critères essentiels à la réalisation de modules haute température fiables. Les matériaux identifiés dans la partie précédente doivent ainsi être résistants à haute température sous air et compatibles mécaniquement entre eux. En outre, il est nécessaire qu'ils créent des interfaces stables avec les inter-connecteurs, c'est-à-dire qui n'évolueront que peu lors de l'utilisation et du vieillissement du module. Ce chapitre s'intéressera plus particulièrement au comportement en oxydation des siliciures mis en jeu et aux interfaces jonctions-inter-connecteur.

Sommaire

IV.1 Synthèses des siliciures	128
IV.1.1 Élaboration des différents siliciures par «Hot pressing»	128
IV.1.2 Résultat des synthèses SPS	132
IV.2 Étude de l'oxydation des siliciures	135

IV.2.1 Influence de la compacité sur l'oxydation	136
IV.2.2 Étude de l'oxydation isotherme	137
IV.2.3 Étude de l'oxydation cyclique des matériaux	143
IV.2.4 Discussion	146
IV.3 Étude de l'interdiffusion dans les siliciures ternaires et quaternaires	146
IV.3.1 $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$	147
IV.3.2 TiSi_2	148
IV.3.3 Utilisation de TiMnSi_2 et TiFeSi_2	148
IV.4 Discussion	153
IV.4.1 Choix des jonctions	153
IV.4.2 Choix des interconnecteurs	154
IV.5 Conclusion	154
Bibliographie	155

IV.1 Synthèses des siliciures

La détermination des paramètres de synthèse est un préliminaire essentiel à la fabrication des éléments constitutifs d'un module. Il s'agit ici de déterminer les paramètres optimaux de fabrication et si possible communs aux différents siliciures étudiés. Les siliciures élaborés au cours de ce travail sont d'abord caractérisés par diffraction des rayons X sur poudres, après fusion inductive des éléments purs à haute fréquence, puis après frittage.

IV.1.1 Élaboration des différents siliciures par «Hot pressing»

IV.1.1.1 Synthèse de FeSi_2

FeSi_2 est l'un des siliciures étudiés dont l'élaboration est la plus délicate. La structure β recherchée est une structure stable uniquement à basse température ; ce qui explique la présence de deux phases sur les diffractogrammes de rayons X après élaboration de FeSi_2 et la présence de $\text{FeSi} + \text{FeSi}_2$. Un premier frittage à 900 °C pendant 4 h sous 27 MPa a été réalisé afin de permettre la transition $\alpha\text{-FeSi}_2 \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$. Le diffractogramme des

rayons X, Figure IV.1, confirme la présence majoritaire de ce composé. Néanmoins, la présence d'impuretés de FeSi ou α -FeSi₂ indiquent la nécessité d'optimiser les conditions de frittage.

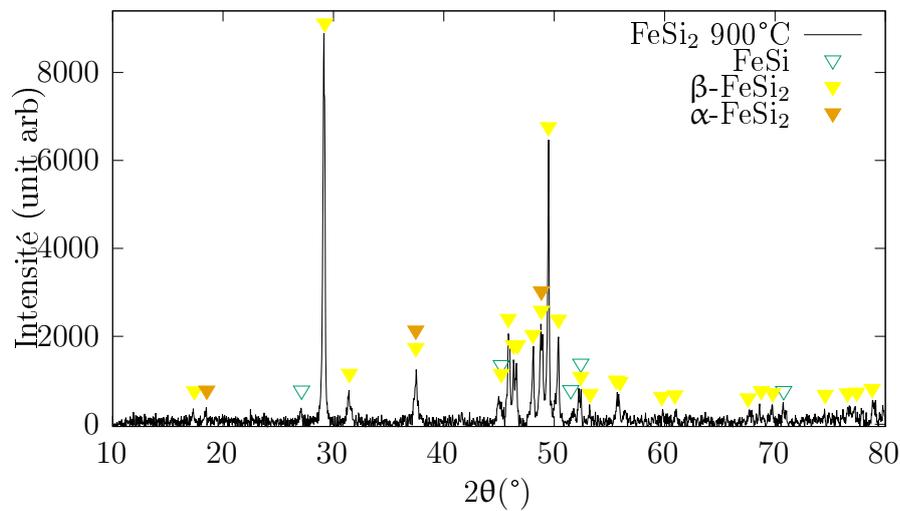


FIGURE IV.1 – Diffractogramme des rayons X de FeSi₂ fritté à 900 °C sous 27MPa

Une deuxième élaboration a été menée en utilisant le chemin d'élaboration de Ur *et al.* [1]. Pour cela, le frittage est effectué à 1100 °C pendant 4 h, suivi d'un recuit à 900 °C pendant 24 h. Les deux diffractogrammes des rayons X sont représentés Figure IV.2 et montrent bien la formation d'un composé α -FeSi₂+FeSi après la première élaboration. Le recuit mène à β -FeSi₂. La compacité de ce composé est de 0,98, confirmant l'efficacité de l'augmentation de la température lors de l'élaboration.

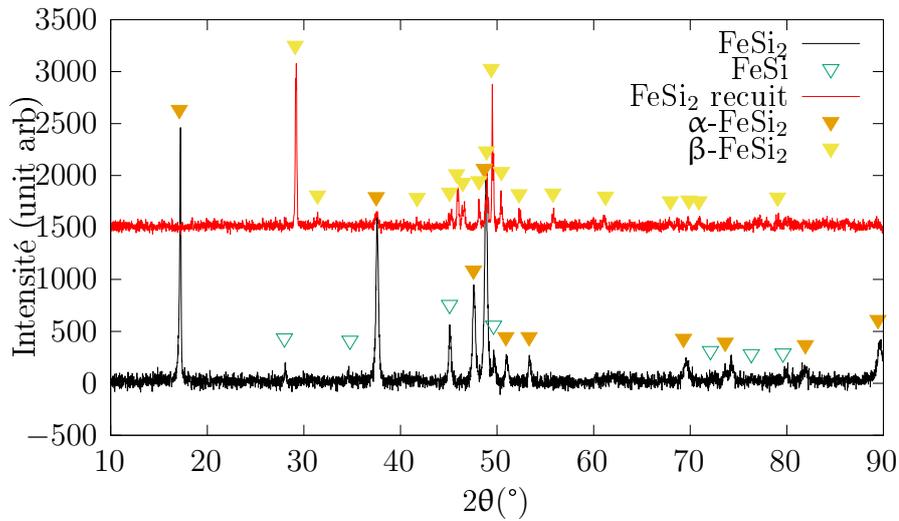


FIGURE IV.2 – Diffractogrammes des rayons X de FeSi_2 post-frittage à 1100 °C sous 27 MPa et après 4 heures de recuit à 900 °C

IV.1.1.2 Synthèse des autres siliciures

Les autres siliciures synthétisés au cours de ce travail ne présentent pas tous les mêmes difficultés de synthèse. Les diffractogrammes des rayons X des différents composés sont présentés Figures IV.3 et IV.4. Les composés élaborés ont les structures recherchées et des compacités satisfaisantes ($>0,97$) obtenues généralement dès 1050 °C .

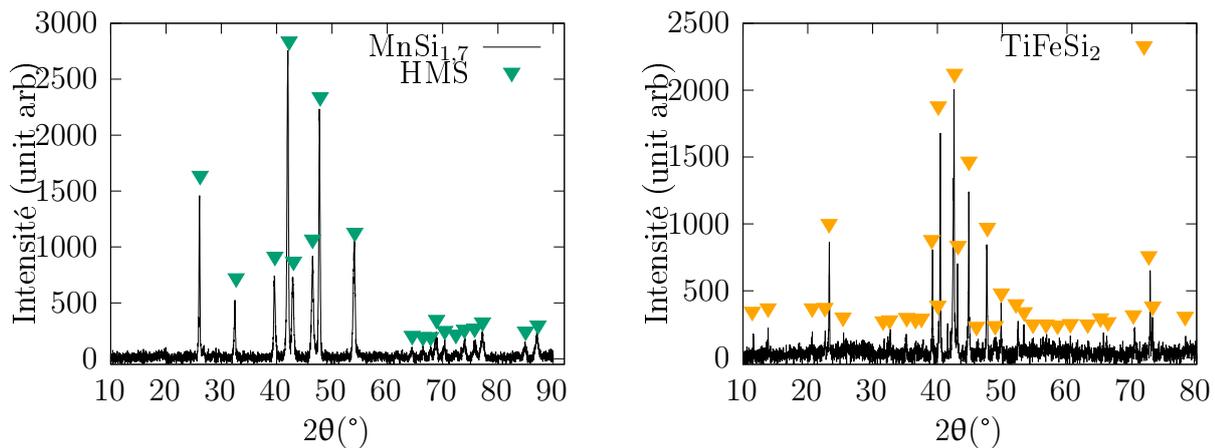


FIGURE IV.3 – Diffractogrammes des rayons X de $\text{MnSi}_{1,7}$ (à gauche) et TiFeSi_2 (à droite) frittés à 1050 °C pendant 4 h

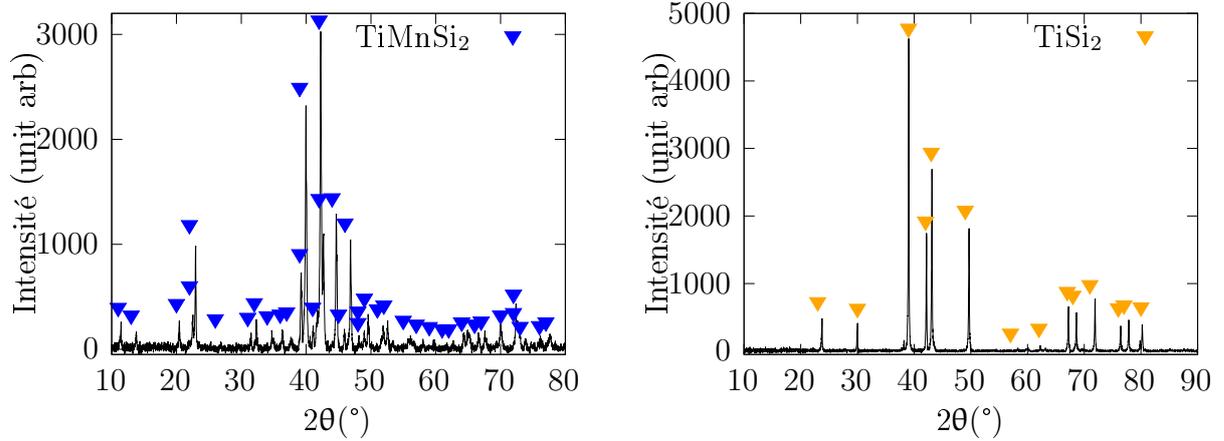


FIGURE IV.4 – Diffractogrammes des rayons X de TiMnSi_2 (à gauche) et TiSi_2 (à droite) frittés aux conditions présentées au Tableau IV.1

La compacité des échantillons est le principal paramètre variant avec les conditions de frittage. Les paramètres utilisés et les compacités obtenues par rapport aux densités théoriques sont résumés dans le Tableau IV.1. Les résultats montrent que peu de siliciures synthétisés atteignent des compacités satisfaisantes ($> 97\%$) à 1050 °C (la température maximale de frittage de $\text{MnSi}_{1,7}$). Il s'agit de TiMnSi_2 , $\text{Ti}_2\text{Mn}_4\text{Si}_5$ et FeSi_2 . Les autres siliciures sont plus réfractaires. TiFeSi_2 est plus réfractaire que TiMnSi_2 et atteint une compacité de $0,93$ à 1050 °C . En conséquence, ce siliciure nécessiterait une pression ou une température supérieure pour éliminer totalement la porosité ouverte. CrSi_2 nécessite une température de frittage élevée de l'ordre de 1300 °C pour des compacités de l'ordre de $0,98$ ce qui est une température légèrement supérieure aux résultats de Chaia *et al.* [2] qui ont obtenu une compacité de $0,98$ à 1200 °C pour TiSi_2 et CrSi_2 . Ainsi, il apparaît difficile d'élaborer un module thermoélectrique par cofrittage dont les jonctions n et p seraient composées respectivement de CrSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$.

Tableau IV.1 – Tableau récapitulant les conditions de frittage mise en oeuvre pour les siliciures de l'étude

Composé synthétisé	Conditions de frittage	ρ/ρ_0 %
CrSi ₂	1300 °C 4 h	98
MnSi _{1,7}	950 °C 4 h	94
	1050 °C 4 h	99
FeSi ₂	900 °C 4 h +12 h palier	94
	1100 °C 4 h	98
(Mn _{0,5} Fe _{0,5})Si	1200 °C 4 h	/
TiFeSi ₂	1050 °C 4 h	93
	1250 °C 4 h	97
TiMnSi ₂	1050 °C 4 h	97
CrSi	1300 °C 4 h	98
Ti ₄ Ni ₄ Si ₇	1200 °C 4 h	99
Ti ₂ Mn ₄ Si ₅	1050 °C 4 h	97
TiSi ₂	1200 °C 4 h	98

IV.1.2 Résultat des synthèses SPS

IV.1.2.1 Paramètres et compacité

L'autre méthode d'élaboration utilisée au cours de ce travail est la technique SPS qui permet une densification rapide (en quelques minutes) ainsi que de conserver la structure divisée du matériau.

Il est important dans un premier temps de vérifier la compacité obtenue avec cette méthode pour la comparer à celle obtenue par frittage sous contrainte uniaxiale. MnSi_{1,7} a donc été synthétisé pour différentes températures et les compacités ont été mesurées. Les paramètres ainsi que les compacités obtenues sont résumées dans le Tableau IV.2.

Les résultats montrent que la température est bien un paramètre clé permettant d'augmenter les compacités. Néanmoins, le frittage SPS ne permet pas d'atteindre des compacités aussi élevées que le frittage HP en conservant des temps de frittage courts. Les temps longs du frittage HP semblent bénéfiques pour éliminer la porosité fermée. Cette porosité se résorbe par des phénomènes de diffusion activés à haute température et re-

quièrent donc des temps de maintien longs à haute température. Ainsi, les compacités des matériaux synthétisés par méthode SPS ou HP dépendent fortement des paramètres temps et température utilisés.

Tableau IV.2 – Paramètres de frittage SPS utilisés sur $\text{MnSi}_{1,7}$

étude	T	t	MPa	compacité
1	950	15'	100	94 %
2	850	3'	100	90%
3	800	3'	100	86%
4	750	3'	100	82%

IV.1.2.2 Étude tomographique de la compacité

L'étude en tomographie X des matériaux frittés par SPS permet de sonder la compacité du matériau avec une résolution de l'ordre du micron qui dépend de la taille de l'échantillon. L'étude tomographique montre deux résultats. Pour les températures les plus basses, la Figure IV.5 montre d'une part que la taille de grains initiale est conservée. La coalescence des grains n'a également pas eu le temps ce qui peut conduire à une porosité ouverte importante

La coalescence des grains, observée pour les deux températures les plus élevées (850 et 950 °C) (Figure IV.6), indiquent un avancement supérieur du frittage conduisant à des compacités supérieures à 90 %. À 850 °C, de nombreux pores sont encore visibles. Les résultats confirment les données de la littérature qui indique la disparition de la porosité ouverte à partir d'une compacité de l'ordre de 92 % [3].

Enfin, pour une compacité de 94 % (Figure IV.6), les grains initiaux ne sont plus visibles et la cohésion des grains semble complète. Ainsi, différentes microstructures peuvent être obtenues selon les conditions de frittage. Il reste à étudier l'influence des différentes microstructures sur les propriétés des matériaux aussi bien du point de vue des propriétés thermoélectriques que du point de vue de l'oxydation à haute température afin de choisir celle la plus adaptée à l'élaboration d'un module haute température.

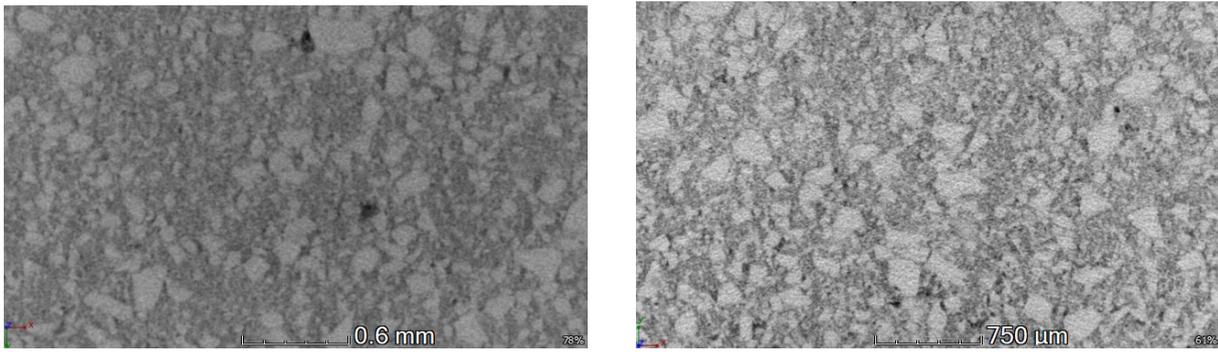


FIGURE IV.5 – Tomographies de $\text{MnSi}_{1,7}$ fritté par méthode SPS d'une compacité finale de 82% (à gauche) et de 86% (à droite)

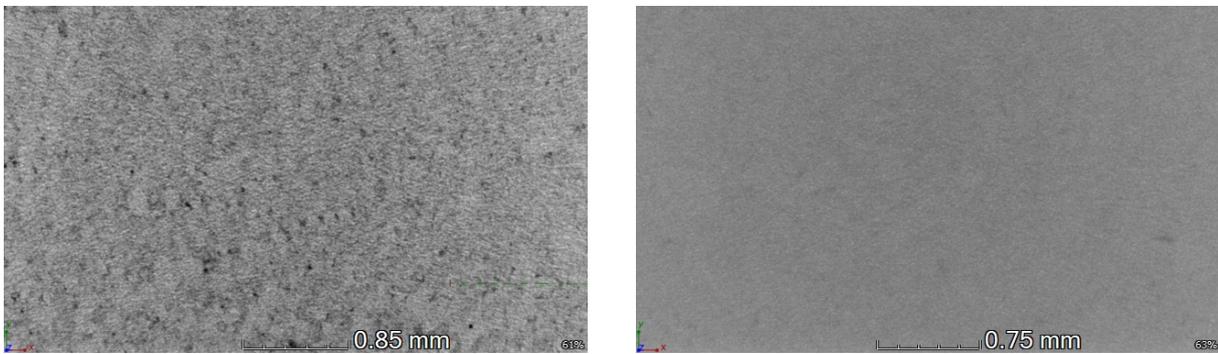


FIGURE IV.6 – Tomographies de $\text{MnSi}_{1,7}$ fritté par méthode SPS d'une compacité finale de 90% (à gauche) et de 94% (à droite)

IV.1.2.3 Étude des propriétés thermoélectriques

Pour étudier l'influence de la microstructure sur les propriétés thermoélectriques, ces dernières sont mesurées sur les matériaux issus des quatre conditions de frittage par SPS. Les mesures des différents coefficients Seebeck entre la température ambiante et 500 °C sont présentées Figure IV.8. Il apparaît que la compacité joue peu sur ce coefficient. Les facteurs de mérite des matériaux sont calculés à partir des mesures électriques, thermiques et du C_p calculé grâce à l'approximation quasi-harmonique (Figure IV.1.2.3). Il en résulte que le coefficient zT le plus élevé est celui du matériau le plus compact, Figure IV.9. Aussi, l'obtention d'une faible compacité ne semble pas améliorer les propriétés thermoélectriques du matériau. Cette méthode n'est pas suffisante pour jouer sur le libre parcours moyen des phonons et la granulométrie initiale des grains pourrait donc être un paramètre susceptible de modifier davantage le caractère divisé final du matériau.

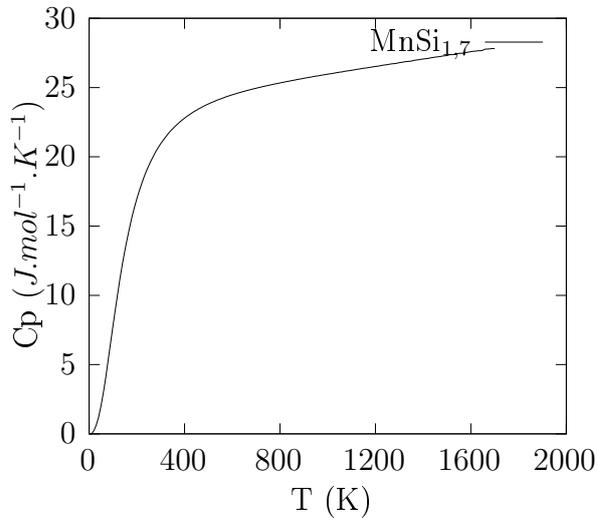


FIGURE IV.7 – C_p MnSi calculée par approximation quasi-harmonique

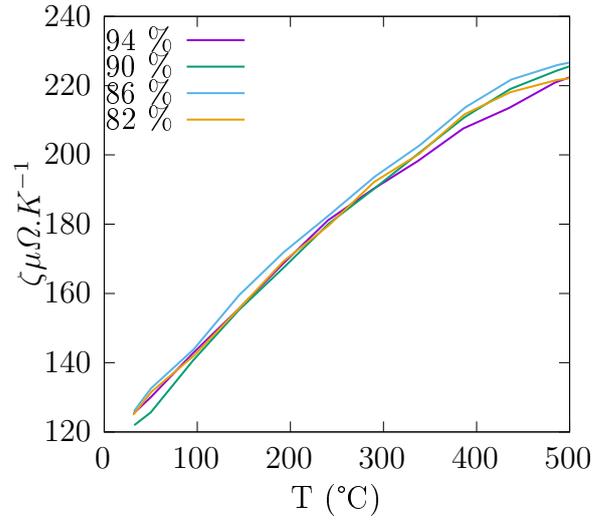


FIGURE IV.8 – Coefficients Seebeck mesurés de MnSi_{1,7} frittés par SPS à différentes compacité

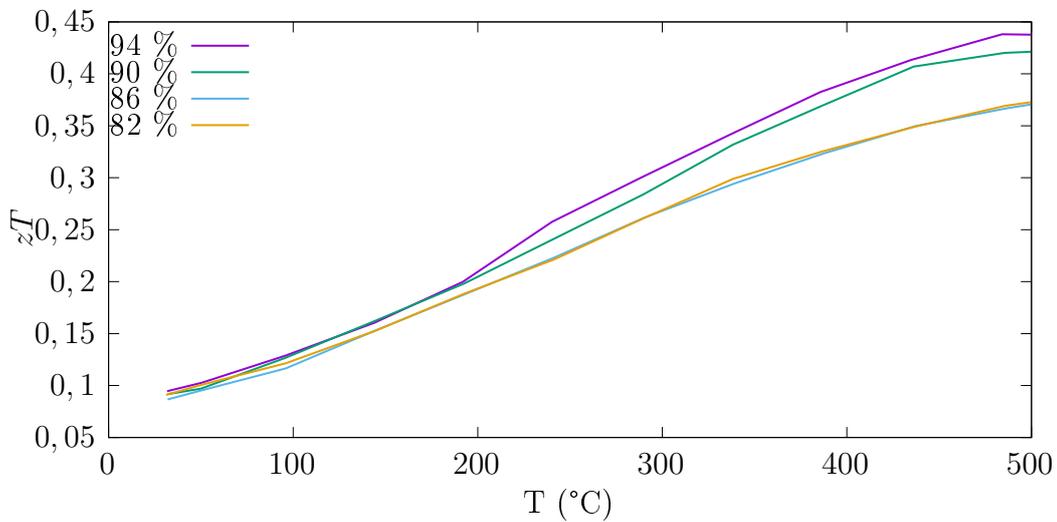


FIGURE IV.9 – Facteurs de mérite de MnSi_{1,7} frittés SPS à différentes compacités

IV.2 Étude de l'oxydation des siliciures

À la suite de l'étude des propriétés thermoélectriques, cette partie présente dans un premier temps, l'influence de la compacité des matériaux sur l'oxydation à haute tem-

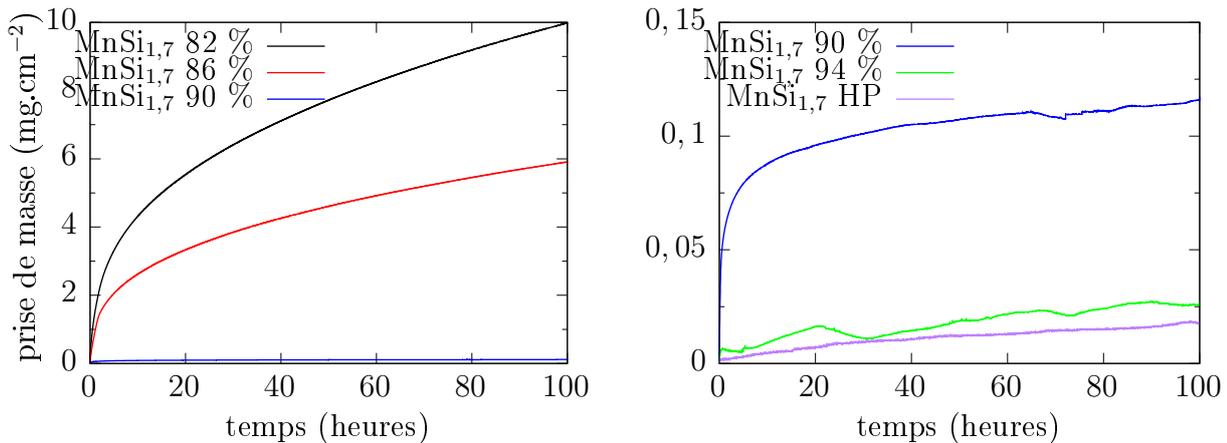


FIGURE IV.10 – Prises de masses de MnSi_{1,7} oxydés à 900 °C pendant 100 h

pérature. Dans un second temps, la résistance à l'oxydation à haute température des différents siliciures est comparée en condition isotherme ou cyclique dans le but de choisir les matériaux les plus adaptés à l'élaboration d'un module thermoélectrique.

IV.2.1 Influence de la compacité sur l'oxydation

La partie précédente a montré que maximiser la compacité des matériaux semble être la meilleure stratégie d'un point de vue des propriétés thermoélectriques et un résultat analogue est attendu pour la résistance à l'oxydation. Cependant, dans le cas d'un cofrittage, la température de frittage est limitée par celle du matériau de plus bas point de fusion. Il semble donc important d'étudier l'influence de la compacité d'un matériau sur sa résistance à l'oxydation à haute température.

Des essais en thermobalance ont été menés sur les matériaux dont les propriétés thermoélectriques ont été caractérisées dans la partie précédente. Les thermogrammes caractérisant l'oxydation sont présentés Figure IV.10. Ils montrent que la prise de masse diminue avec la compacité indiquant que la porosité ouverte est accessible. La surface réactionnelle est donc d'autant plus grande que la compacité est faible. En outre, pour les deux compacités les plus faibles, la prise de masse est beaucoup plus importante suggérant une porosité ouverte très importante.

En effet, les échantillons se classent en deux catégories. Pour les compacités de 94 et 96 % (issue du pressage unidirectionnel), il n'y a pas d'oxydation interne observée. Pour

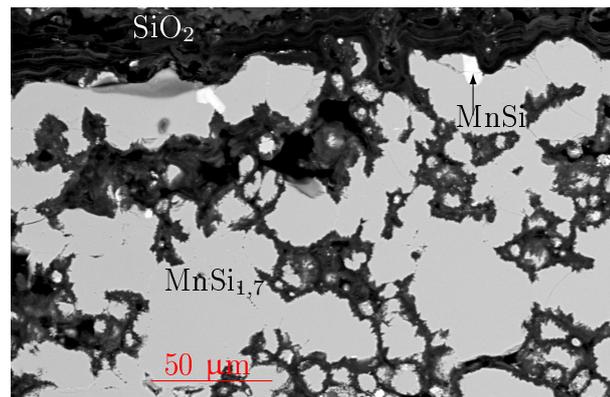


FIGURE IV.11 – Coupe MEB *post mortem* de $\text{MnSi}_{1,7}$ SPS 82% de compacité pendant 100 h à 900 °C

toutes les compacités inférieures, une forte oxydation interne est révélée au MEB comme présenté Figure IV.11. L'oxydation se propage à travers la porosité ouverte jusqu'à 200 μm sous la surface de l'échantillon. D'autre part les diffractogrammes des rayons X comparés pour 82 % et 90 % (Figure IV.12) indiquent que la forte oxydation interne entraîne la formation de MnSi qui n'apparaît pas au delà d'une compacité de 90 %. Cette transformation de phases est due à la diminution globale de la teneur en Si après oxydation et peut conduire à une détérioration des propriétés thermoélectriques des matériaux. Aussi, une densité de 90% est une spécification minimale pour la construction d'un module thermoélectrique.

IV.2.2 Étude de l'oxydation isotherme

La partie précédente a montré qu'il est préférable d'élaborer des matériaux les plus compacts possibles notamment pour qu'ils soient résistants en oxydation. Dans la suite de ce travail, les compacités des matériaux étudiés sont celles présentées dans la partie IV.1.1 pour chaque matériau.

IV.2.2.1 Les produits d'oxydation

L'étude de l'oxydation des siliciures considérés permet de distinguer différents types de comportement. Le plus simple est l'oxydation préférentielle de Si. Elle est principalement observée dans le cas des siliciures binaires qui présentent des composants chimiques moins oxydables que Si, les diffractogrammes des rayons X des échantillons oxydés sont présentés

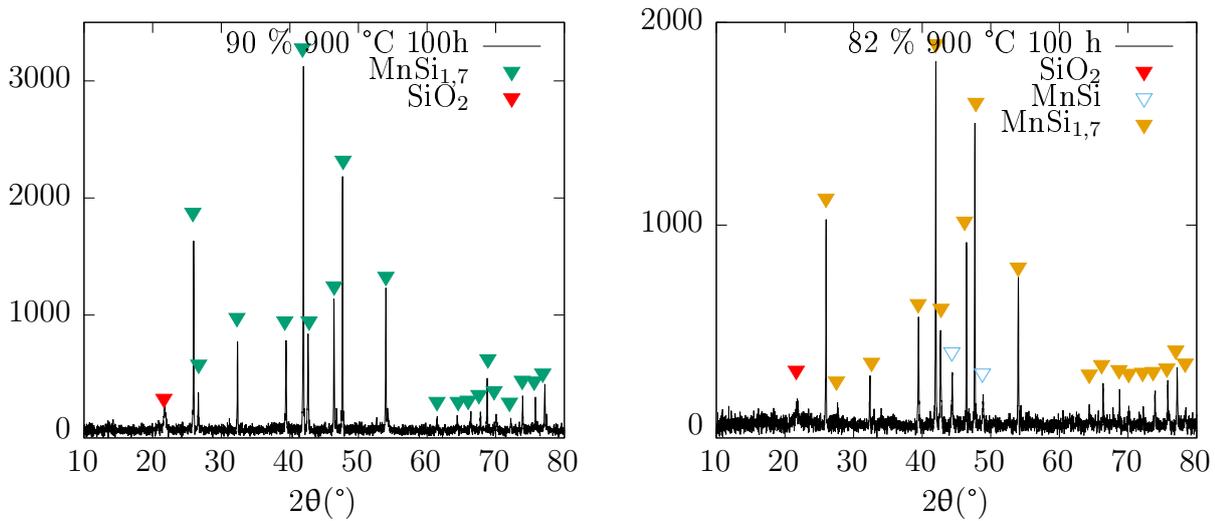


FIGURE IV.12 – Diffractogrammes des rayons X de $\text{MnSi}_{1,7}$ d'une compacité de 90% (à gauche) et de 82% (à droite) oxydés à 900 °C pendant 100h

Figure IV.13.

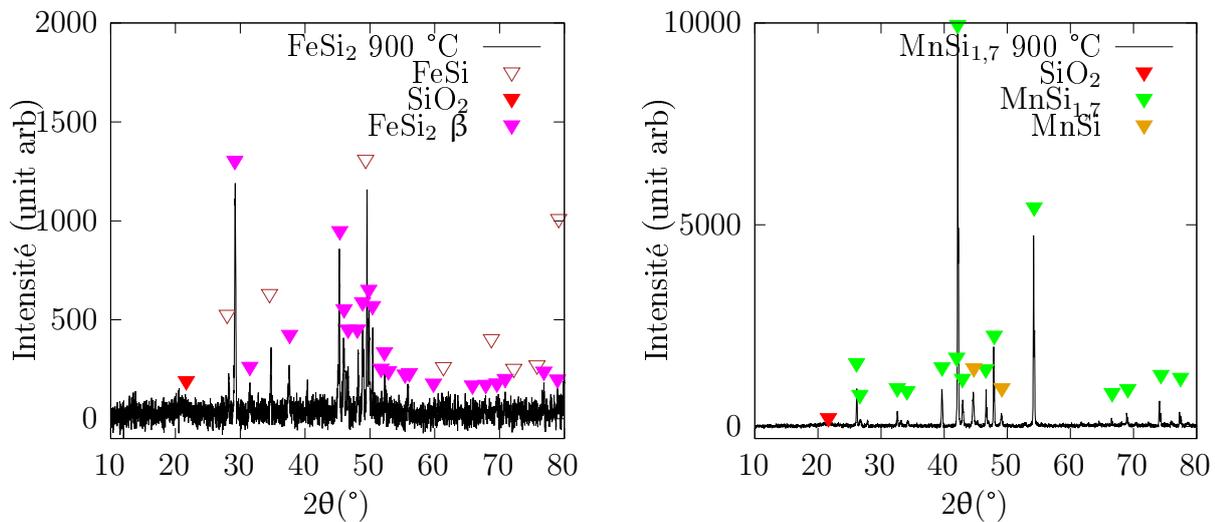


FIGURE IV.13 – Diffractogrammes des rayons X de FeSi_2 (à gauche) et $\text{MnSi}_{1,7}$ (à droite) oxydés à 900 °C pendant 750 h

D'autres oxydes peuvent être formés en plus de la silice (cristoballite) qui est systématiquement présente. C'est le cas lorsque d'autres éléments ayant une affinité pour l'oxygène proche de Si, tels que Ti, Mn ou Cr, sont introduits en quantité suffisante. Dans TiMnSi_2 ,

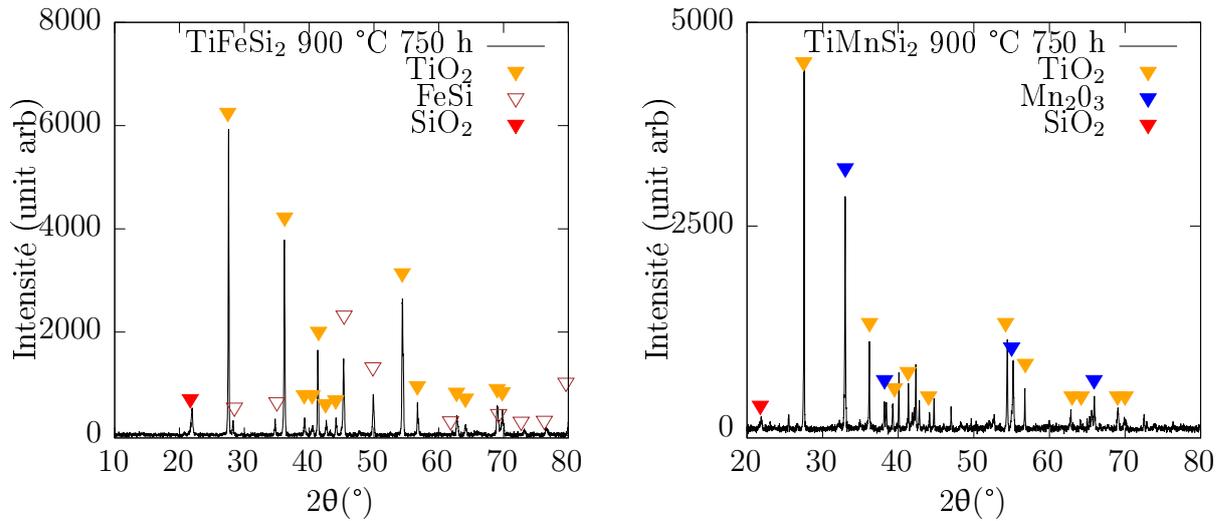


FIGURE IV.14 – Diffractogrammes des rayons X de TiFeSi_2 (à gauche) TiMnSi_2 (à droite) oxydés à 900 °C pendant 750 h

et CrSi_2 , tous les éléments s'oxydent et conduisent à la formation d'oxydes spécifiques comme le montre la Figure IV.14.

De plus, les matériaux contenant du fer, qui est le moins oxydable des éléments utilisés, suivent une transformation de phases vers FeSi , qui est un matériau au comportement métallique néfaste au comportement thermoélectrique de FeSi_2 . La compacité atteinte doit donc être excellente pour diminuer la prise de masse et se prémunir d'une oxydation interne qui conduirait à des transformations de phases.

IV.2.2.2 Cinétique

Les produits d'oxydation variables observés dans la partie précédente conduisent à des cinétiques d'oxydation différentes. Les siliciures binaires où le silicium est le seul élément oxydable donnent les meilleurs comportements en oxydation puisqu'ils forment une couche de silice compacte et protectrice. Ce comportement est observé pour les matériaux FeSi , FeSi_2 , $\text{MnSi}_{1,7}$. L'oxydation de plusieurs éléments conduit systématiquement à des cinétiques plus importantes. Ceux contenant du titane ne forment pas une couche de silice dense mais une couche mixte où des oxydes de titane sont inclus dans la silice. Cette couche semble moins protectrice que les couches de silice pure.

Les matériaux oxydés à 900 °C , peuvent donc se classer en deux catégories comme

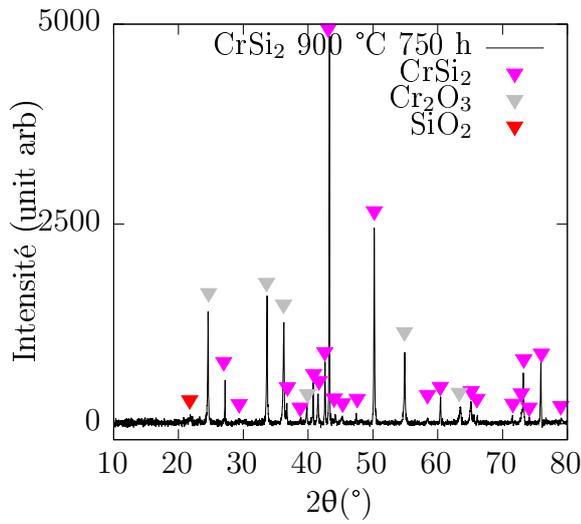


FIGURE IV.15 - Diffractogramme des rayons X de CrSi_2 oxydé à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 750 h

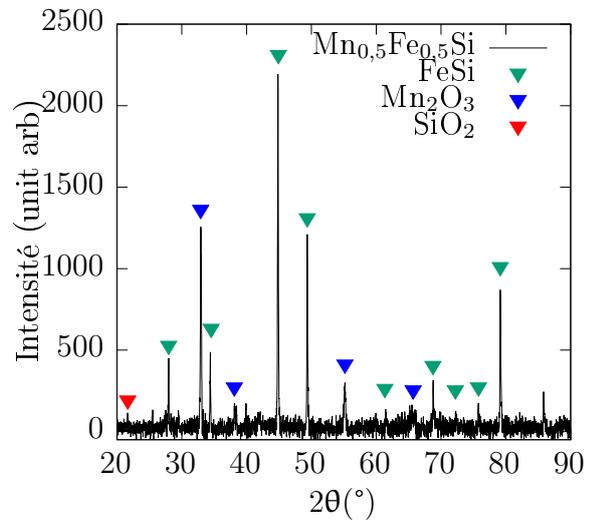


FIGURE IV.16 - $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$ oxydé à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 100 h

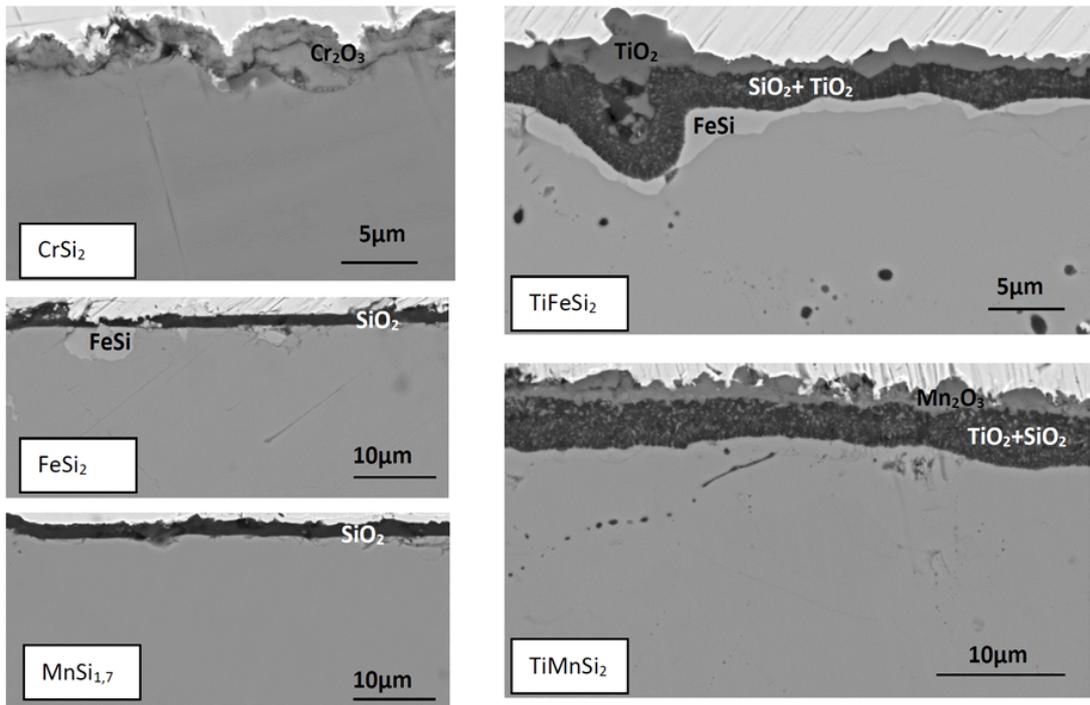


FIGURE IV.17 - Coupes MEB des différents siliciures oxydés à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 750 h sous air

l'illustre la Figure IV.17. Soit le silicium seul s'oxyde et la prise de masse est minimale, de l'ordre de $2 \times 10^{-2} \text{ g.cm}^{-2}$. Soit plusieurs éléments s'oxydent ce qui conduit à une prise de masse 5 à 10 fois plus importante.

Les cinétiques d'oxydation sont purement paraboliques pour presque tous les matériaux étudiés comme en témoignent les courbes d'oxydation tracées en fonction de la racine carrée du temps, Figure IV.19. Les différentes constantes paraboliques mesurées sont résumées dans le Tableau IV.3. Ce dernier montre que la plupart des matériaux passent par un régime transitoire, durant de 10 minutes à 1 heure, au cours duquel s'établit le régime purement diffusionnel. Au cours de ce régime transitoire, la constante parabolique augmente jusqu'à une valeur fixe appelée k_{p2} dans le Tableau IV.3.

Quelques siliciures, présentent un troisième comportement après quelques heures de traitement. k_p diminue de nouveau ce qui indique que la couche d'oxyde évolue vers une couche plus protectrice que la couche initiale, limitant ainsi l'oxydation. Les constantes très faibles de l'ordre de $10^{-16} \text{ g}^2.\text{cm}^4.\text{s}^{-1}$ correspondent à l'oxydation du silicium uniquement [4]. Pour les matériaux silico-formeurs, l'évolution du caractère protecteur de la silice observé avec le temps est probablement dû à une évolution structurale de la silice dans le temps vers une structure plus protectrice. Les composés formant deux couches d'oxydes, $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$, TiMnSi_2 et TiFeSi_2 montrent des cinétiques similaires, de l'ordre de $5 \times 10^{-14} \text{ g}^2.\text{cm}^4.\text{s}^{-1}$ après établissement du régime quasi stationnaire.

Pour TiMnSi_2 , l'augmentation brutale de k_p après le régime transitoire s'explique par la germination de plots de TiO_2 dans la couche de silice qui rend cette dernière moins protectrice qu'elle ne l'était initialement. Cette couche mixte est plus perméable à la diffusion de Mn ou Ti. Après 4 heures, une couche protectrice se met en place, il en résulte une constante parabolique proche de celle de $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$ qui correspond au régime d'oxydation contrôlé par la formation de Mn_2O_3 . TiSi_2 montre un comportement intermédiaire, durant les premières heures, la cinétique est très proche de celles de $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$ ou TiFeSi_2 . Un régime protecteur s'établit à partir de 10 h permettant une prise de masse proche des autres disiliciures au-delà de ce temps. Ce comportement s'explique par la teneur élevée en silicium dans le matériau qui facilite la formation d'une couche protectrice de silice donnant ainsi un résultat très proche de celui obtenu par Chaia *et al.* [2].

Tableau IV.3 – Résumés des constantes paraboliques de vitesse pour les différents régimes observés à 900 °C pendant 100 h

Composé	Nombre de régimes paraboliques	k_{p1} g ² .cm ⁴ .s ⁻¹	k_{p2} g ² .cm ⁴ .s ⁻¹	k_{p3} g ² .cm ⁴ .s ⁻¹
FeSi	3	$\simeq 2,73 \times 10^{-15}$	$3,25 \times 10^{-15}$ 10 min	$1,98 \times 10^{-15}$ 14,5 h
FeSi ₂	3	$6,39 \times 10^{-15}$	$2,25 \times 10^{-15}$ 20 min	$9,90 \times 10^{-16}$ 14,5 h
MnSi _{1,7}	1	/	$4,05 \times 10^{-16}$	/
TiSi ₂	3	$8,19 \times 10^{-15}$	$5,07 \times 10^{-14}$ 30 min	$9,74 \times 10^{-16}$ 9 h
TiFeSi ₂	2	$4,10 \times 10^{-15}$	$3,91 \times 10^{-14}$ 1 h	
TiMnSi ₂	3	$\simeq 1,50 \times 10^{-13}$	$8,24 \times 10^{-13}$ 10 min	$5,48 \times 10^{-14}$ 4 h /
(Mn _{0,5} Fe _{0,5})Si	1	/	$4,99 \times 10^{-14}$	/

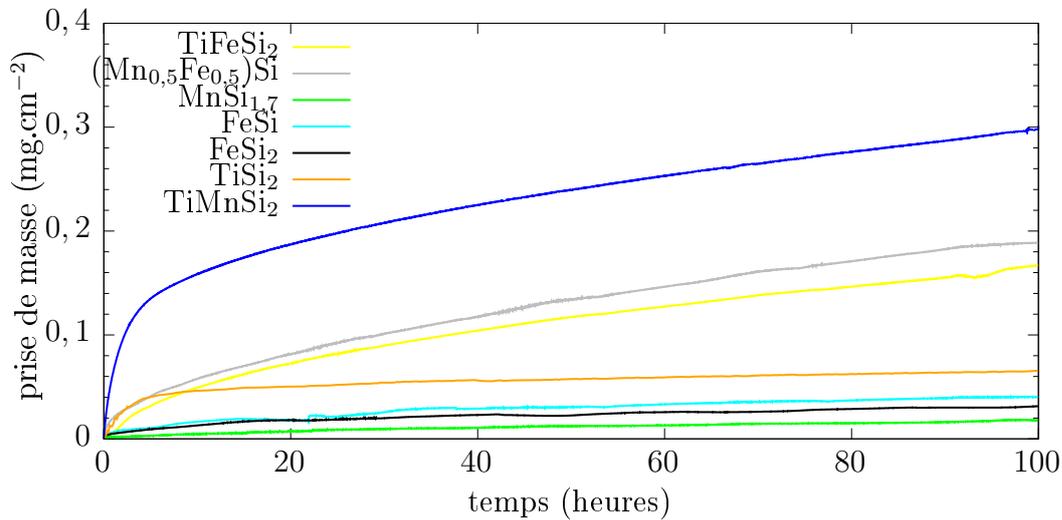
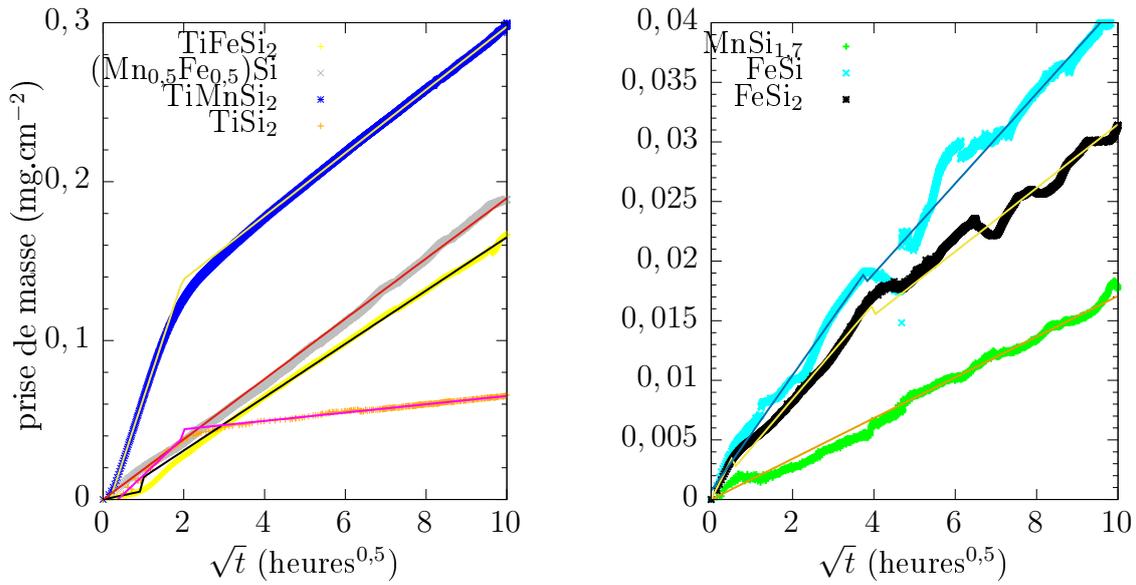


FIGURE IV.18 – Prises de masse par thermogravimétrie des siliciures étudiés à 900 °C pendant 100 h

FIGURE IV.19 – Prises de masse à 900 °C en fonction de \sqrt{t}

IV.2.3 Étude de l'oxydation cyclique des matériaux

Le fonctionnement des turbines aéronautiques impose des cycles thermiques aux matériaux mis en jeu (décollage-vol stationnaire-atterrissage). Il y a donc nécessité d'étudier l'oxydation des matériaux envisagés pour un module thermoélectrique en tenant compte de ces cycles thermiques. La Figure IV.20 présente la cinétique d'oxydation cyclique à 900 °C des échantillons : FeSi_2 , $\text{MnSi}_{1,7}$, TiFeSi_2 , TiSi_2 et TiMnSi_2 . La variation de masse par unité de surface de chaque échantillon est présentée en fonction du nombre de cycles d'une heure. Les résultats des oxydations cycliques et isothermes semblent suivre une même tendance. FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$ possèdent les plus faibles prises de masses tandis que les autres siliciures ont des gains plus élevés. La relation d'ordre entre les différentes prises de masse est conservée en oxydation cyclique. Néanmoins des différences apparaissent. La prise de masse des composés contenant du titane est environ deux fois plus importante en condition cyclique qu'en condition isotherme. Ce rapport est calculé à partir de l'extrapolation des données calculées sur les courbes d'oxydation cyclique. La cinétique d'oxydation semble accélérée à partir d'une centaine de cycles pour les siliciures contenant du titane.

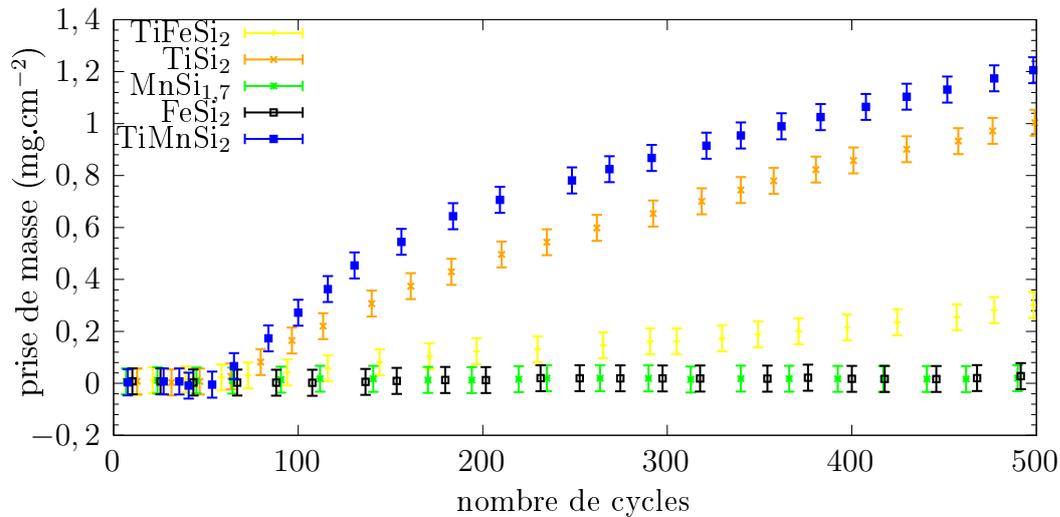


FIGURE IV.20 – Prises de masse en oxydation cyclique des siliciures à 900 °C pendant 500 cycles d'une heure

Afin d'étudier en détail ce comportement, deux micrographies MEB de TiMnSi_2 sont comparées en oxydation cyclique et isotherme Figure IV.21. Il apparaît des couches duplexes où la couche de Mn_2O_3 est plus épaisse dans le cas de l'oxydation cyclique. En effet, les rapports entre les épaisseurs moyennes entre Mn_2O_3 et la couche mixte est de 0,5 dans le cas isotherme et d'environ 2 dans le cas cyclique. Ce phénomène est confirmé par l'étendue de la transformation de phase $\text{TiMnSi}_2 \rightarrow \text{TiSi}_2$ qui s'opère sous la couche d'oxyde. Cette transformation se produit lorsque la quantité de Mn sous la couche n'est plus suffisante pour stabiliser TiMnSi_2 . D'autre part des grains de Si pur germent à l'intérieur du matériau. Cela se produit pour des temps plus courts en oxydation cyclique qu'en oxydation isotherme (500 h contre 750 h pour l'oxydation isotherme). Ce phénomène est donc amplifié par le cyclage thermique. L'oxydation plus rapide de Mn dans le cas de l'oxydation cyclique indique donc que la diffusion de Mn dans la couche mixte de $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ est accélérée. Cette accélération est probablement due à une fragilisation de la couche d'oxyde lors du refroidissement. La couche mixte $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ semble donc plus fragile qu'une couche de silice pure en conditions cycliques. Cette fragilité peut être due à une différence de dilatation thermique entre les deux composants (SiO_2 et TiO_2) qui peut induire des contraintes au cours du refroidissement. Un phénomène similaire est observable dans le cas de TiFeSi_2 Figure IV.22, il est donc à l'origine des prises de masse plus importantes qu'en oxydation isotherme.

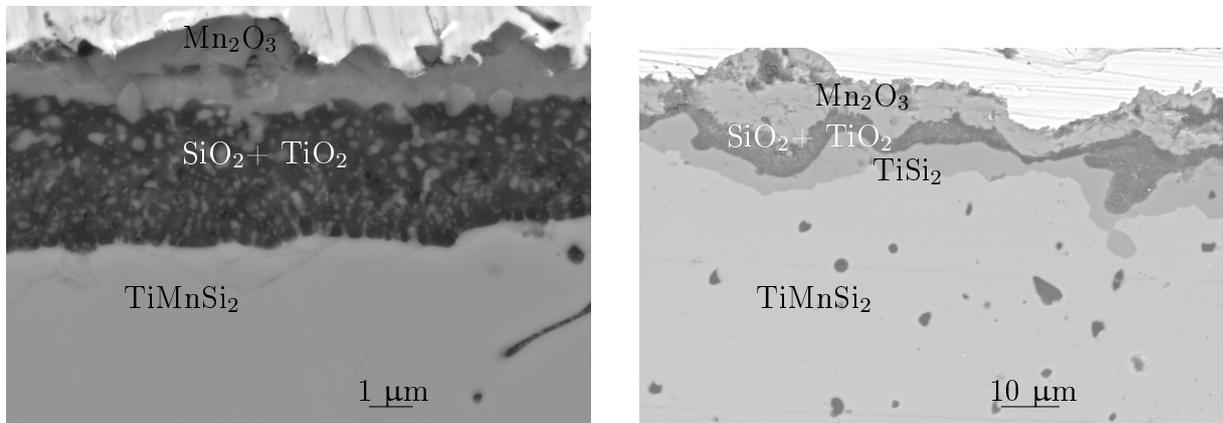


FIGURE IV.21 – Coupes MEB TiMnSi₂ après oxydation isotherme 900 °C 750 h (à gauche) et après oxydation cyclique 900 °C 500 cycles (à droite)

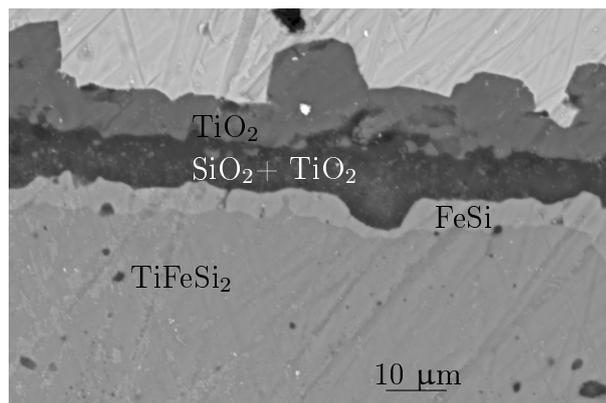


FIGURE IV.22 – Coupe MEB de TiFeSi₂ après oxydation cyclique 900°C 500 cycles

IV.2.4 Discussion

Au regard des différents résultats obtenus, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Parmi les différents siliciures envisagés comme jonction (FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$) où le silicium est l'élément majoritaire, le silicium s'oxyde préférentiellement. À tel point qu'une transformation de phase se produit sous la couche d'oxyde lorsque la composition atteinte localement est proche de XSi ($\text{X}=\text{Mn}$ ou Fe). Néanmoins, l'apparition de MnSi semble beaucoup plus difficile que FeSi , ce qui pourrait s'expliquer par une possibilité d'écart à la stœchiométrie plus importante dans les siliciures de manganèse de la famille HMS. En revanche, pour les matériaux métalliques qui contiennent du silicium en moindre quantité, les constituants s'oxydent successivement, voire simultanément. La couche mixte formée $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ se révèle moins protectrice, du fait sans doute de la diffusion plus rapide des éléments d'alliage ou de l'oxygène dans TiO_2 que dans SiO_2 .

Pour conclure, on peut globalement distinguer deux points importants pour la tenue en oxydation des siliciures. Premièrement, la compacité après frittage doit être suffisante pour éviter toute oxydation interne du matériau et des transformations de phases à cœur qui seraient délétères pour son comportement thermoélectrique. Deuxièmement, les siliciures riches en titane subissent une fragilisation de la couche d'oxyde mixte en condition cyclique. Ils sont donc moins intéressants de ce point de vue que FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$. Néanmoins, les prises de masse de tous ces siliciures restent faibles et permettent d'envisager leur emploi à haute température.

IV.3 Étude de l'interdiffusion dans les siliciures ternaires et quaternaires

Afin d'appréhender le vieillissement des modules thermoélectriques à base de siliciures, il est important de bien connaître l'interdiffusion des différents éléments dans les différents matériaux considérés. Pour cela, ceux-ci sont mis en contact par le biais de couples de diffusion afin d'étudier la compatibilité chimique entre les jonctions envisagés et les interconnecteurs possibles.

IV.3.1 $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$

Un premier couple de diffusion entre les jonctions n et p (FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$) est réalisé et porté à 900 °C pendant 85 h. L'image MEB Figure IV.23 en coupe montre qu'une phase contenant 50 % at de silicium apparaît à l'interface. Ce composé de groupe d'espace $P2_13$ est une solution solide de MnSi et FeSi , deux siliciures métalliques de structure identique [5]. Il est le même que celui étudié dans la partie I.5.1.1. Il s'agit donc d'un matériau semi-métallique aux propriétés de transport inférieures à celles des autres composés étudiés dans le chapitre précédent.

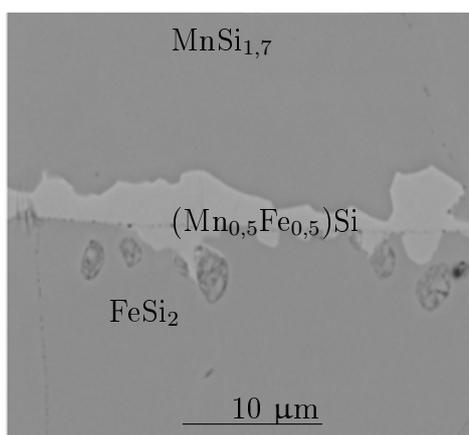


FIGURE IV.23 – Coupe MEB d'un couple de diffusion $\text{MnSi}_{1,7}/\text{FeSi}_2$ sous vide pendant 85 h à 900 °C

Suite à ce couple de diffusion, $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$ a été synthétisé et un sandwich de diffusion a été réalisé avec ce composé et $\text{MnSi}_{1,7}$ et FeSi_2 placés de part et d'autre. À l'issue du traitement thermique, il n'y a pas de transformation de phase observée à l'interface après 85 heures à 900 °C, ce qui confirme qu'il existe un équilibre entre les matériaux de jonctions et $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$. Cependant, la Figure IV.24 montre la fragilité importante de $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$ qui présente de nombreuses fissures.

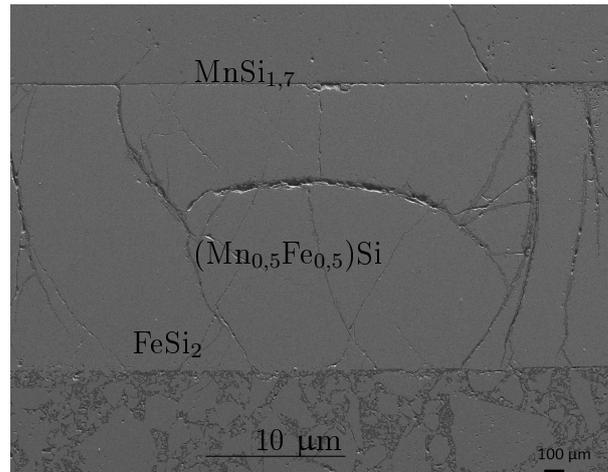


FIGURE IV.24 – $\text{MnSi}_{1,7}/(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}/\text{FeSi}_2$ mis en contact dans un couple de diffusion sous vide pendant 85 h à 900 °C

IV.3.2 TiSi_2

TiSi_2 est le siliciure le plus fréquemment mise en œuvre dans la littérature pour effectuer le contact entre FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$ [6]. C'est avant tout sa bonne conductivité électrique qui en fait un candidat intéressant. Il est donc naturellement étudié en tant que candidat possible dans ce travail. Un couple de diffusion a été réalisé à 900 °C. Ce dernier a nécessité de nombreux essais avant d'aboutir à un collage satisfaisant entre les matériaux. La diffraction des rayons X (Figure IV.25) réalisée sur la surface décollée du couple, permet de constater la présence de la phase TiMnSi_2 . Bien que l'expérience ait été réalisée sous vide, un composé cubique se forme qui pourrait être l'oxyde MnO , même si la composition n'est pas déterminée de manière certaine. La présence de cet oxyde est probablement à l'origine du mauvais collage des constituants du couple de diffusion. Ce premier couple semble donc indiquer qu'il n'y a pas d'équilibre direct entre TiSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$. $\text{MnSi}_{1,7}$ se comporte donc de manière similaire à FeSi_2 dans le diagramme Ti-Fe-Si [7].

IV.3.3 Utilisation de TiMnSi_2 et TiFeSi_2

Les matériaux TiMnSi_2 et TiFeSi_2 sont des candidats tout à fait intéressants en tant qu'interconnecteurs. Premièrement parce qu'ils sont conducteurs, comme le montrent les calculs de densités d'états réalisés au cours de ce travail et les mesures issues de la littéra-

IV.3. Étude de l'interdiffusion dans les siliciures ternaires et quaternaires

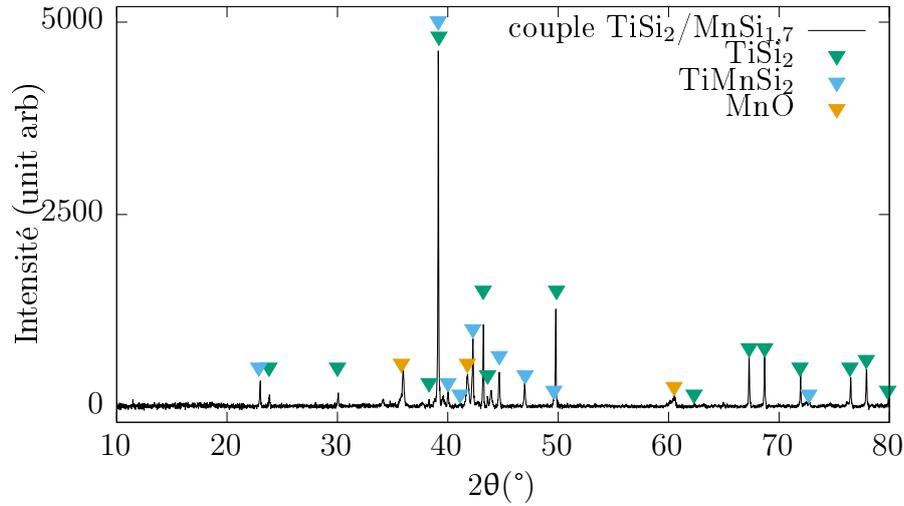


FIGURE IV.25 – Diffractogramme des rayons X réalisé sur la face TiSi_2 du couple de diffusion $\text{TiSi}_2/\text{MnSi}_{1,7}$ porté à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 h

ture. Deuxièmement, la proximité de composition avec les jonctions en fait des candidats qui devraient rester stables dans le temps au contact des matériaux de jonctions. En effet, le meilleur moyen de limiter la diffusion entre deux interfaces est de limiter le gradient de potentiel chimique, à savoir le moteur de la diffusion dans l'état solide.

Étant donné que TiMnSi_2 et TiFeSi_2 apparaissent lors du contact de TiSi_2 avec les jonctions, il semble naturel d'étudier la solution utilisant directement les phases transformées, ce qui permettrait de limiter au maximum le nombre d'interfaces, qui sont considérées comme étant les zones les plus sensibles du module.

IV.3.3.1 Étude de la diffusion avec FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$

Un couple a été réalisé en utilisant $\text{MnSi}_{1,7}/\text{TiMnSi}_2$. Le collage entre les différentes interfaces s'est effectué aisément. Les couples sont vieillis pendant 600 h dans une ampoule sous vide afin d'étudier l'évolution des interfaces au cours du temps.

Entre $\text{MnSi}_{1,7}$ et TiMnSi_2 , l'image MEB (Figure IV.26) montre qu'il n'y a pas de transformation de phase entre ces deux composés. La composition chimique mesurée par EDS montre une zone de diffusion visible sur une zone très réduite de $4\text{ }\mu\text{m}$ à $900\text{ }^\circ\text{C}$ après 600 h. Les deux composés sont donc en équilibre comme le prévoit le diagramme ternaire Ti-Mn-Si à $900\text{ }^\circ\text{C}$. L'égalisation des potentiels chimiques conduit à une diffusion sur des distances très faibles.

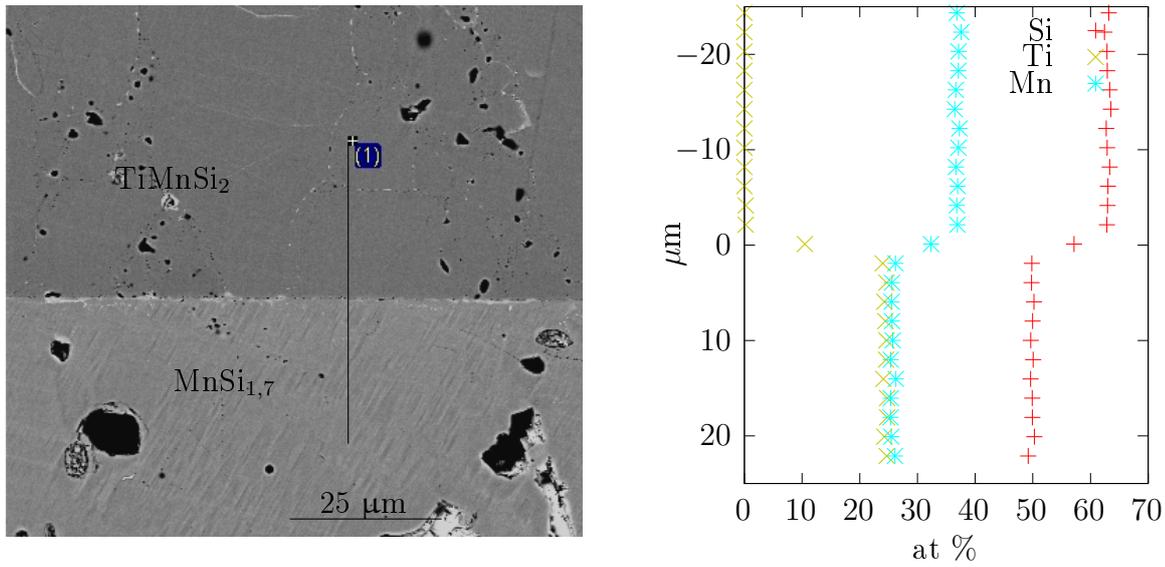


FIGURE IV.26 – Coupe MEB (à gauche) et profil de composition chimique EDS (à droite) du couple $\text{MnSi}_{1.7}$ et TiMnSi_2 élaboré sous vide à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 600 h

Le même travail est réalisé sur le couple entre FeSi_2 et TiFeSi_2 dans des conditions identiques à celles utilisées pour le système au manganèse. Aucune diffusion n'est mise en évidence entre les deux phases après 600 heures à $900 \text{ }^\circ\text{C}$. La composition chimique révèle un gradient de composition très abrupt entre les deux phases. Aucune transformation de phase n'est observée : l'effet de la diffusion se traduit donc principalement par un déplacement de l'interface.

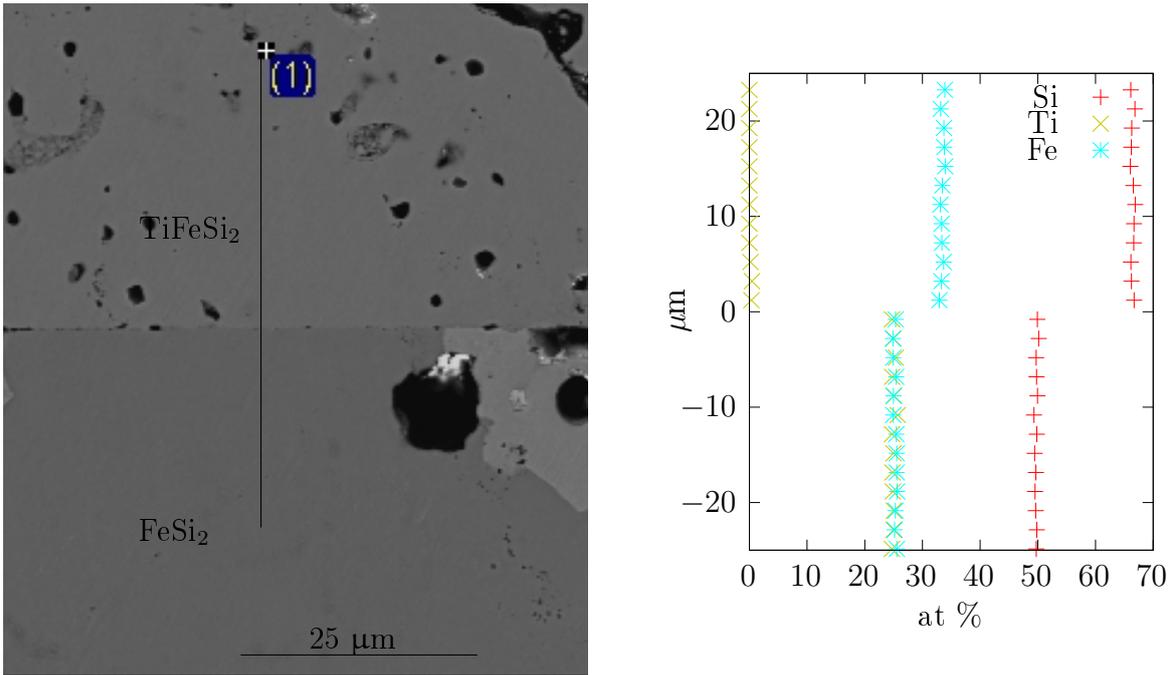


FIGURE IV.27 – Coupe MEB (à gauche) et profil de composition chimique EDS (à droite) du couple FeSi_2 et TiFeSi_2 élaboré sous vide à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 600 h

IV.3.3.2 Étude de l'interface TiMnSi_2 et TiFeSi_2

Entre les composés TiMnSi_2 et TiFeSi_2 , deux matériaux utilisables en tant qu'interconnecteurs, un couple de diffusion est élaboré à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 600 h. Aucune transformation de phase n'apparaît (Figure IV.28), les deux composés sont en équilibre. Les concentrations chimiques issues d'analyses EDS sur une ligne représentée Figure IV.29 montrent que la diffusion est limitée aux métaux de transition Mn et Fe.

En outre, la Figure IV.29 ainsi que la coupe MEB Figure IV.28 montrent que deux mécanismes de diffusion sont à l'œuvre. Le premier est la diffusion en volume qui est faible, de l'ordre de $10\text{ }\mu\text{m}$ pour Fe dans TiMnSi_2 et de $5\text{ }\mu\text{m}$ pour Mn dans TiFeSi_2 . Le deuxième est la diffusion de Fe dans les joints de grains, qui apparaissent ainsi en surbrillance en imagerie par électrons rétrodiffusés. Cette diffusion est observable sur plus de $30\text{ }\mu\text{m}$ à $900\text{ }^\circ\text{C}$.

En volume, la méthode des plans de Matano permet d'approcher le coefficient de diffusion pour le Fe de $2,5 \times 10^{-14}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ dans TiMnSi_2 plus élevé que celui de Mn dans TiFeSi_2 qui est de $1,8 \times 10^{-14}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à $900\text{ }^\circ\text{C}$. La légère différence entre les deux coefficients de diffusion pourrait venir du rayon atomique de Fe qui est plus élevé que

celui de Mn. La plus faible barrière énergétique à franchir pour la diffusion de Fe dans les deux composés est confirmée par un calcul énergétique présenté en Annexe B.

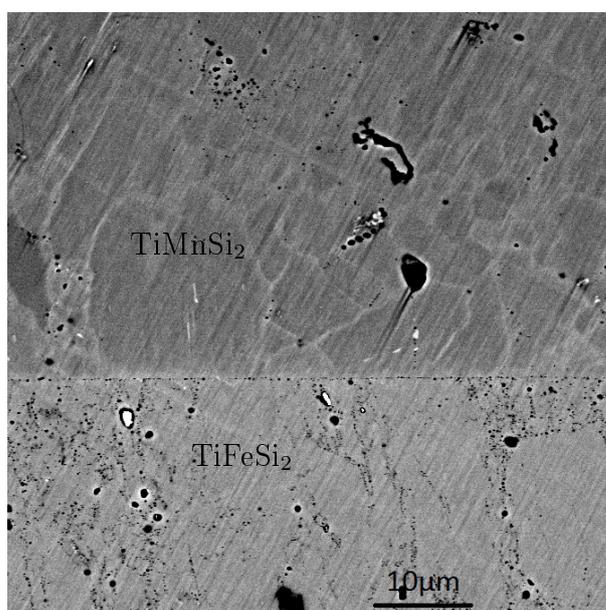


FIGURE IV.28 – Coupe MEB en électrons rétrodiffusés du couple de diffusion $\text{TiMnSi}_2/\text{TiFeSi}_2$ élaboré sous vide à 900 °C pendant 600 h

La diffusion très faible, indique que pour ces composés, les faibles gradients de compositions conduisent à de faibles gradients de potentiels chimiques qui permettent d'envisager des expositions longues.

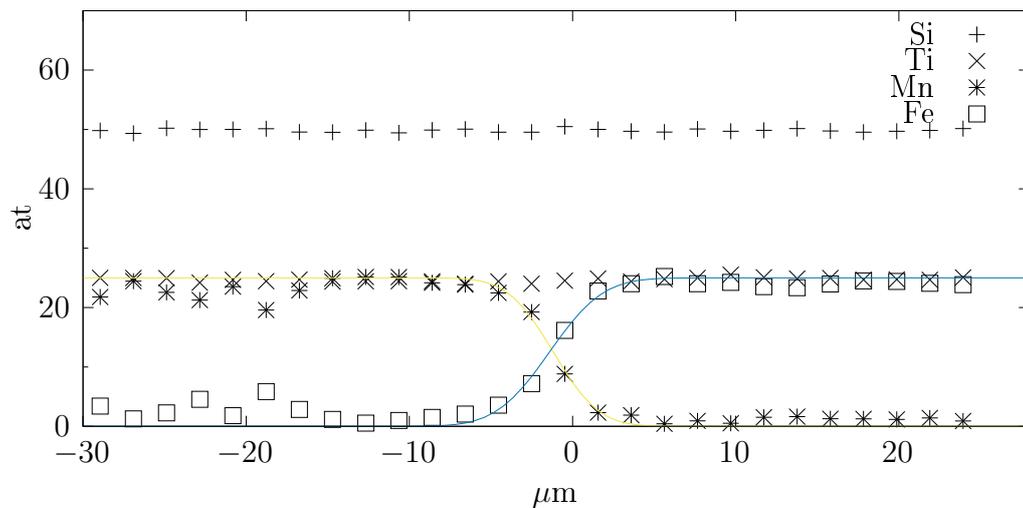


FIGURE IV.29 – Profil de concentration des éléments du couple de diffusion $\text{TiFeSi}_2/\text{TiMnSi}_2$ réalisé à 900°C pendant 600 h

IV.4 Discussion

IV.4.1 Choix des jonctions

Les propriétés électriques et de résistance à l'oxydation de $\text{MnSi}_{1,7}$ le distinguent clairement de ses homologues FeSi_2 , $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$ ou CrSi_2 en effet, il possède à la fois des propriétés thermoélectriques intéressantes et une grande stabilité chimique. L'unique nouveau matériau ayant de potentielles propriétés thermoélectriques identifié au cours de ce travail est la solution solide $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$ qui possède un gap très étroit et dont le niveau de Fermi se déplace avec la substitution en Mn et Fe. Ses propriétés thermoélectriques seront faibles avec un zTe de l'ordre de 0,1.

CrSi_2 montre également une bonne résistance à l'oxydation avec formation de chromine et pourrait être utilisé comme jonction de type n comme FeSi_2 . Cependant, il est écarté dans la suite de ce travail afin de simplifier l'étude et de favoriser la fabrication d'un module dont les produits d'oxydation sont homogènes. C'est donc FeSi_2 qui est choisi afin de former une couche de silice qui protégera l'ensemble du module.

IV.4.2 Choix des interconnecteurs

Les différentes études effectuées dans les deux chapitres précédents ont mis en exergue les propriétés intéressantes de matériaux qui peuvent être mises à profit pour réaliser un module thermoélectrique. Premièrement, les siliciures étudiés sont tous très stables à 900 °C et il ne semble pas que l'oxydation soit une propriété limitante pour tous les matériaux envisagés. Néanmoins, les études ont montré que l'étape critique réside dans le procédé de frittage puisqu'une compacité insuffisante détériore la résistance à l'oxydation. Or, les différents matériaux n'ont pas nécessairement des paramètres de frittage identiques et la formation d'un module thermoélectrique par frittage nécessite donc l'optimisation de ces derniers pour obtenir une compacité suffisante.

À partir des études précédentes deux stratégies différentes semblent pertinentes. La première est de privilégier la stabilité chimique du module. En limitant la diffusion dans le matériau, il devrait être possible de prolonger considérablement la durée où les propriétés thermoélectriques restent inchangées. TiMnSi_2 et TiFeSi_2 , semblent être indiqués à cet effet.

La deuxième stratégie envisagée est de privilégier les propriétés de transport du matériau interconnecteur. TiSi_2 est le meilleur candidat pour cela, puisque sa conductivité électrique est un ordre de grandeur en dessous des autres siliciures étudiés. Néanmoins, il sera important d'étudier l'effet des transformations de phases produites lors de la mise en contact prolongé avec les jonctions.

IV.5 Conclusion

Ce chapitre a consisté en l'étude du vieillissement ainsi qu'en l'étude de la diffusion entre les différents matériaux envisagés pour la réalisation d'un module thermoélectrique.

Les siliciures étudiés montrent tous une résistance élevée en oxydation sous air en condition isotherme ou cyclique et permettent tous d'envisager une application en tant que matériaux pour modules thermoélectriques. L'étude approfondie de ces matériaux sous air a aussi permis d'identifier différents comportements. L'introduction de Ti dans les siliciures entraîne la formation d'une couche d'oxyde mixte $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ qui est moins protectrice qu'une couche de silice pure. Cependant, après un certain temps passé sous air, une couche protectrice se met en place par diffusion des éléments oxydables, permettant

d'établir un régime protecteur à long terme.

L'étude des couples de diffusion entre les deux matériaux de jonctions considérés a permis d'identifier une solution solide étendue entre FeSi et MnSi d'une grande fragilité et il semble que l'utilisation de composé ternaires intermédiaires tels que TiMnSi₂ et TiFeSi₂, qui sont respectivement en équilibre avec MnSi_{1,7} et FeSi₂, permet de réaliser des couples de diffusion très stables en température sans apparition de composés intermédiaires potentiellement dommageables aux propriétés thermoélectriques, voire mécaniques.

Bibliographie

- [1] S.-C. Ur, I.-H. Kim, and J.-I. Lee. Properties of Co-doped n-type FeSi₂ processed by mechanical alloying. *Met. Mater. Int.*, 8(2) :169–175, April 2002.
- [2] N. Chaia, Y. Bouizi, S. Mathieu, and M. Vilasi. Isothermal and cyclic oxidation behaviour of hot-pressed MSi₂ compounds (with M= V, Ti, Cr). *Intermetallics*, 65 :35–41, 2015.
- [3] C. ESTOURNES. Mise en forme de matériaux par frittage flash. *Techniques de l'ingénieur Fabrication additive - Impression 3D*, base documentaire : TIB633DUO.(ref. article : in56), 2006.
- [4] P. Kofstad. High temperature corrosion. *Elsevier Applied Science Publishers, Crown House, Linton Road, Barking, Essex IG 11 8 JU, UK, 1988.*, 1988.
- [5] S. Setz, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Untersuchungen in den Systemen : MnV, Re, Fe—Si. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 99(5) :2004–2015, 1968.
- [6] M. Riffel, E. Groß, and U. Stöhrer. Electrical contacts for FeSi₂ and higher manganese silicide thermoelectric elements. *Journal of Mater. Sci. : Materials in Electronics*, 6(3) :182–185, July 1995.
- [7] V. Raghavan. Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys. I. *ASM International, 1987.*, page 226, 1987.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre V

Fabrication d'un module thermoélectrique

La plupart des siliciures à haute teneur en silicium présentent des ductilités faibles et sont cassants à la découpe. Ce chapitre évoque ainsi les tentatives de fabrication de modules pour limiter ce problème. L'objectif principal est de pouvoir assembler des modules thermoélectriques directement par frittage afin de limiter l'usinage a posteriori. Un procédé de frittage en une seule étape est étudié ainsi que les propriétés de conduction et en vieillissement des modules ainsi synthétisés. Cependant, avant de mener cette synthèse, il est nécessaire de prendre en compte les coefficients de dilatation des matériaux mis en jeu. En plus d'être un élément assurant la stabilité mécanique du module produit en service, il permet d'évaluer la faisabilité d'un frittage en une seule étape.

Sommaire

V.1 Étude des coefficients de dilatation thermique	158
V.1.1 Mesure des coefficients de dilatation thermique des siliciures . . .	158
V.1.2 Comparaison avec d'autres matériaux	159
V.1.3 Effet des éléments chimiques sur la dilatation	160
V.1.4 Conclusion partielle	162
V.2 Résultats de synthèse d'interfaces par frittage	163
V.2.1 TiSi_2 avec FeSi_2 ou $\text{MnSi}_{1,7}$	163
V.2.2 $\text{TiFeSi}_2/\text{TiMnSi}_2$	164
V.2.3 $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$ avec FeSi_2 ou $\text{MnSi}_{1,7}$	165

V.3 Fabrication d'un module par frittage	166
V.3.1 Premier essai de fabrication avec alumine massive	167
V.3.2 Réalisation d'un module n'associant que des poudres	170
V.4 Étude des modules réalisés	175
V.4.1 Vieillessement des modules	175
V.4.2 Étude de la résistivité des interfaces des modules	177
V.4.3 Discussion	178
V.5 Conclusion	180
Bibliographie	180

V.1 Étude des coefficients de dilatation thermique

L'étude des coefficients de dilatation des matériaux permet de prévoir le comportement des interfaces après fabrication. Si la différence de coefficient de dilatation thermique est importante entre deux matériaux en contact, des contraintes peuvent se concentrer à l'interface pouvant mener à la destruction du module au refroidissement ou lors de cyclage thermique.

V.1.1 Mesure des coefficients de dilatation thermique des siliciures

La mesure des coefficients de dilatation a été effectuée sur les siliciures envisagés précédemment. Les résultats sont présentés en Figure V.1. Nous constatons que la mesure du coefficient de dilatation de FeSi_2 est très proche de la littérature avec $10,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 500 K [1].

Les mesures indiquent également que les jonctions n et p envisagées ($\text{MnSi}_{1,7}$ et FeSi_2) ont des coefficients de dilatation plus faibles que les interconnecteurs envisagés (TiMnSi_2 , TiFeSi_2 et TiSi_2). TiMnSi_2 et TiFeSi_2 ont des coefficients de dilatation légèrement supérieurs mais restent proches de ceux des jonctions. TiSi_2 a un coefficient de dilatation encore supérieur.

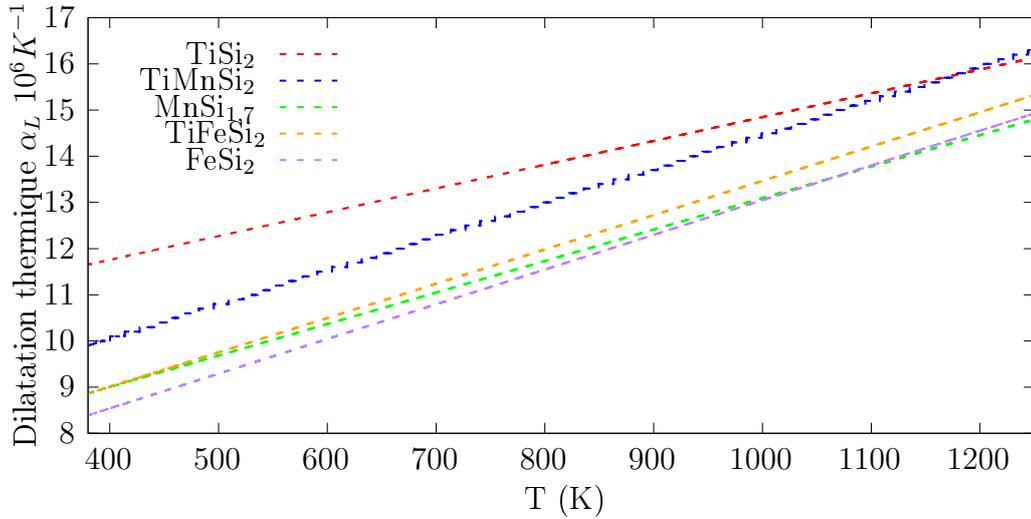


FIGURE V.1 – Coefficients de dilatations des siliciures mesurés par dilatométrie

V.1.2 Comparaison avec d'autres matériaux

D'autres coefficients de dilatation thermique ont été mesurés pour comparer différents matériaux tels que le graphite (utilisé pour la matrice de frittage) à ceux des siliciures considérés. Les coefficients de Cr_2O_3 et du graphite ont été mesurés et sont comparés à ceux de MgO et Al_2O_3 issus de la littérature [2]. Parmi eux, MgO possède le coefficient de dilatation le plus proche des siliciures étudiés. La plupart des autres oxydes possèdent des coefficients de dilatation inférieurs aux siliciures.

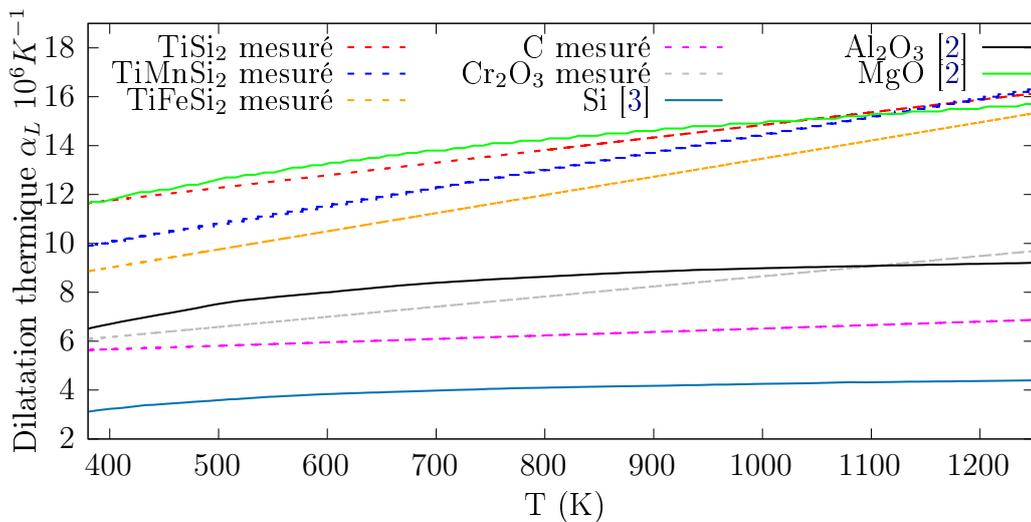


FIGURE V.2 – Comparaison des coefficients de dilatation de plusieurs types de matériaux

V.1.3 Effet des éléments chimiques sur la dilatation

La théorie de la fonctionnelle de la densité permet de calculer les coefficients de dilatation volumiques des matériaux et d'obtenir des coefficients de dilatation théoriques dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique. Les résultats obtenus peuvent être différents des mesures notamment à haute température car l'approximation quasi-harmonique utilisée n'est valide qu'à basse température. Néanmoins, le calcul permet de raisonner de manière relative sur la dilatation thermique des différents composés et présente surtout l'avantage de ne pas nécessiter la synthèse de tous les matériaux. Les résultats de calcul montrent que les siliciures présentent des coefficients de dilatation thermique qui dépendent fortement de leur composition chimique.

V.1.3.1 Comparaison du calcul et des mesures

Les résultats présentés Figure V.3 montrent une cohérence entre le calcul et les mesures. En effet l'ordre relatif entre les coefficients de dilatation des siliciures semble conservé et TiSi_2 possède alors un coefficient de dilatation plus élevé que les autres.

Ainsi, les mesures et calculs indiquent que les jonctions n et p envisagés ont des coefficients de dilatation plus faibles que les matériaux interconnecteurs. TiMnSi_2 et TiFeSi_2 ont des coefficients de dilatations proches et légèrement plus élevés. TiSi_2 a un coefficient de dilatation encore supérieur. Il semble ainsi que le calcul permette bien d'identifier l'ordre de grandeur relatif des différents siliciures. Comme attendu néanmoins, l'approximation quasi-harmonique sous-estime la dilatation thermique réelle.

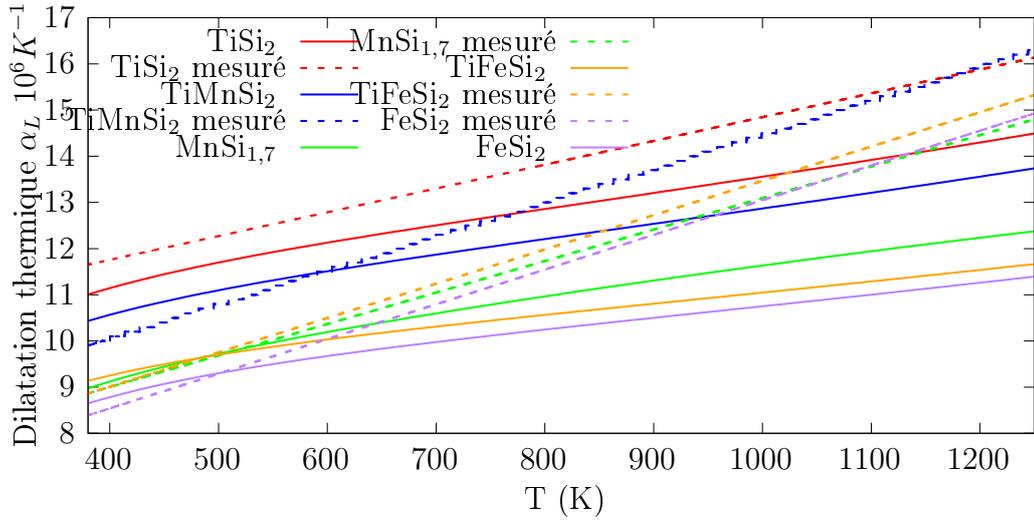


FIGURE V.3 – Comparaison des coefficients de dilatation calculés et mesurés

V.1.3.2 Effet du Mn

Le calcul permet d'étudier de manière théorique, toutes choses égales par ailleurs, l'influence des éléments chimiques sur le coefficient de dilatation. Pour cela, les coefficients de dilatation calculés à l'aide de l'approximation quasi-harmonique sont comparés entre plusieurs composés de même structure où seuls Mn et Fe diffèrent. Les résultats présentés Figure V.4, vont dans le même sens indiquant que Mn contribue à une dilatation plus élevée que Fe du composé $Ti(Fe, Mn)Si_2$.

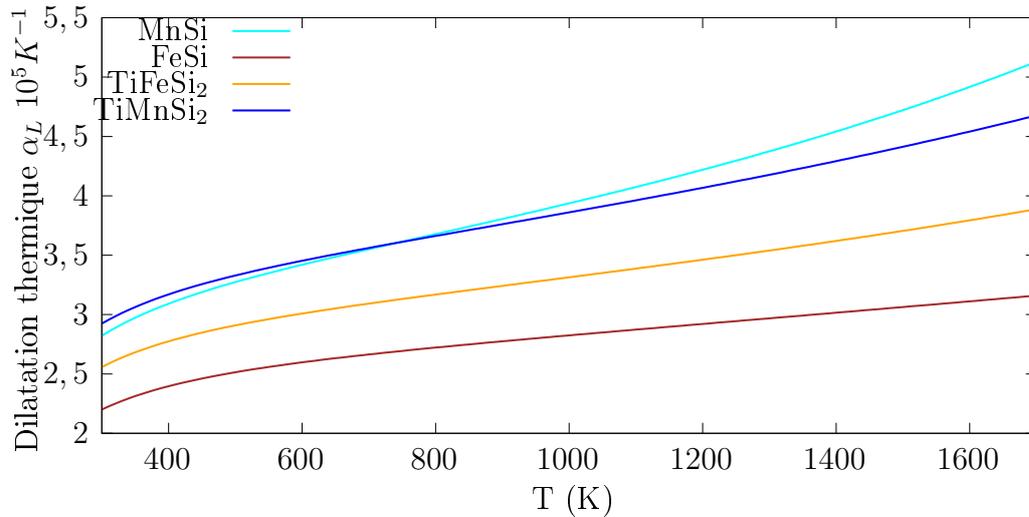


FIGURE V.4 – Comparaison des coefficients de dilatations calculés de FeSi MnSi TiFeSi₂ et TiMnSi₂

V.1.3.3 Effet du Ti

D'après la Figure V.4, il est également observé que le coefficient de dilatation de TiFeSi₂ est supérieur à celui de FeSi, alors que l'introduction du même élément conduit en présence de Mn à deux coefficients de dilatation presque identiques pour TiMnSi₂ et MnSi. Il semble donc que l'apport de Ti dans la dilatation thermique des siliciures est globalement identique à celui de Mn, les deux étant supérieurs à Fe.

V.1.4 Conclusion partielle

L'étude des coefficients de dilatation permet d'estimer la compatibilité des différents matériaux pour la réalisation d'un module par frittage. Premièrement, les siliciures ont des coefficients de dilatation thermique proches, globalement supérieurs à ceux des oxydes ou du graphite. Il convient donc de prendre cet aspect en compte pour le choix d'éventuels matériaux supplémentaires lors de la réalisation d'un module thermoélectrique.

Deuxièmement les éléments chimiques utilisés ont un effet notable. L'effet de Mn et Ti sur la dilatation thermique semblent supérieurs à celui de Fe. De ce fait, il apparaît que les coefficients de dilatation des siliciures intermédiaires TiMnSi₂ et TiFeSi₂ sont plus adaptés à une utilisation en tant qu'interconnecteurs que TiSi₂.

V.2 Résultats de synthèse d'interfaces par frittage

Avant de procéder aux essais d'élaboration de modules. Différentes interfaces sont réalisées entre jonctions de type p et n ($\text{MnSi}_{1,7}$ et FeSi_2) et différents interconnecteurs. Les poudres ont simplement été disposées l'une au-dessus de l'autre après tassement dans la matrice graphite pour un frittage. Cette interface frittée permet d'optimiser le contact entre les deux matériaux et d'éviter les effets dus à la rugosité notamment ainsi que la présence de porosité résiduelle.

V.2.1 TiSi_2 avec FeSi_2 ou $\text{MnSi}_{1,7}$

Les premières interfaces réalisées mettent en contact TiSi_2 avec les jonctions. La coupe MEB du couple de diffusion, $\text{MnSi}_{1,7}/\text{TiSi}_2$ est présentée Figure V.5. Les interfaces créées par frittage diffèrent légèrement des couples de diffusion réalisés dans la partie IV.3.2. La transformation de phase laissant apparaître TiFeSi_2 ou TiMnSi_2 se produit une fois encore. Cependant, la différence notable est l'apparition d'une nouvelle phase entre ces dernières et TiSi_2 d'une composition contenant environ 5 % at de Fe ou Mn dans TiSi_2 selon le couple considéré. Ce résultat montre que le frittage favorise fortement la diffusion des composants métalliques dans TiSi_2 .

L'autre différence notable est l'apparition d'un liseré de Si pur entre $\text{MnSi}_{1,7}$ et TiSi_2 , qui n'est pas présent pour ce temps de frittage entre TiSi_2 et FeSi_2 . Cette germination est due à l'augmentation locale de la teneur en silicium due à l'apparition de TiMnSi_2 (qui contient moins de Si que les deux composés initiaux).

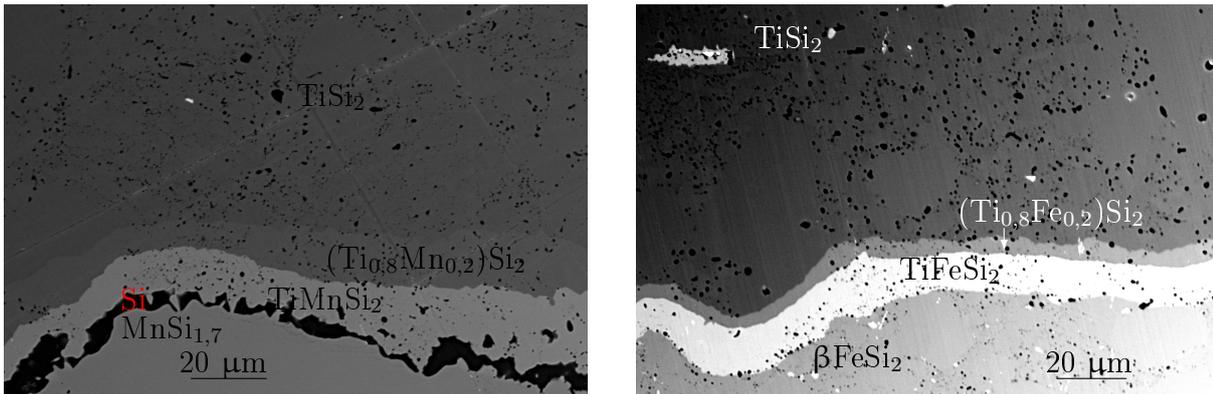


FIGURE V.5 – Interfaces de $\text{TiSi}_2/\text{MnSi}_{1,7}$ (à gauche) et $\text{TiSi}_2/\text{FeSi}_2$ (à droite) après frittage

V.2.2 $\text{TiFeSi}_2/\text{TiMnSi}_2$

Après avoir été étudié à partir de massifs dans la partie IV.3.3.2, le couple de diffusion $\text{TiFeSi}_2/\text{TiMnSi}_2$ est réalisé à partir de poudres.

Le diffractogramme des rayons X présenté Figure V.6 ne permet pas la détection de phase supplémentaire. Il n'y a pas de transformation de phase entre les deux matériaux. De plus, une porosité importante était présente dans le matériau malgré une température de frittage élevée de 1250 °C pendant 4 h. Le frittage par « hot pressing » permet de réaliser des interfaces facilement et de meilleure qualité que les couples de diffusion simples.

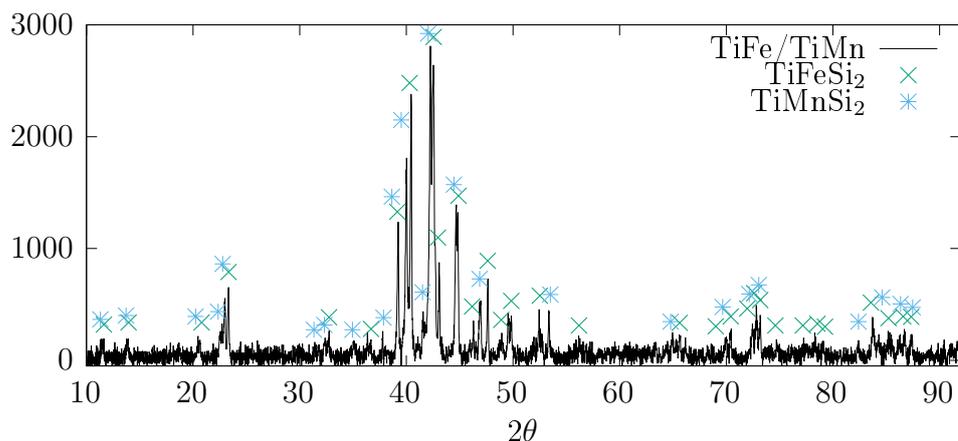


FIGURE V.6 – Diffractogramme des rayons X de TiFe/TiMn fritté à 1250 °C pendant 4h

Les mêmes matériaux sont mis en contact avec les deux matériaux de jonctions à une

V.2. Résultats de synthèse d'interfaces par frittage

température de 1050 °C. Les coupes MEB sont présentées Figure V.7. Elles montrent des résultats très proches des couples de diffusion réalisés dans le chapitre précédent. Du côté de FeSi_2 beaucoup d'impuretés de FeSi sont visibles ce qui n'est pas une surprise puisque le matériau n'a pas été recuit. D'autre part, c'est $\alpha\text{-FeSi}_2$ qui est présent, ce qui confirme la nécessité d'un recuit postérieur. Du côté de $\text{MnSi}_{1,7}$, l'équilibre est atteint directement et il n'y a aucune transformation de phase ou impureté visible.

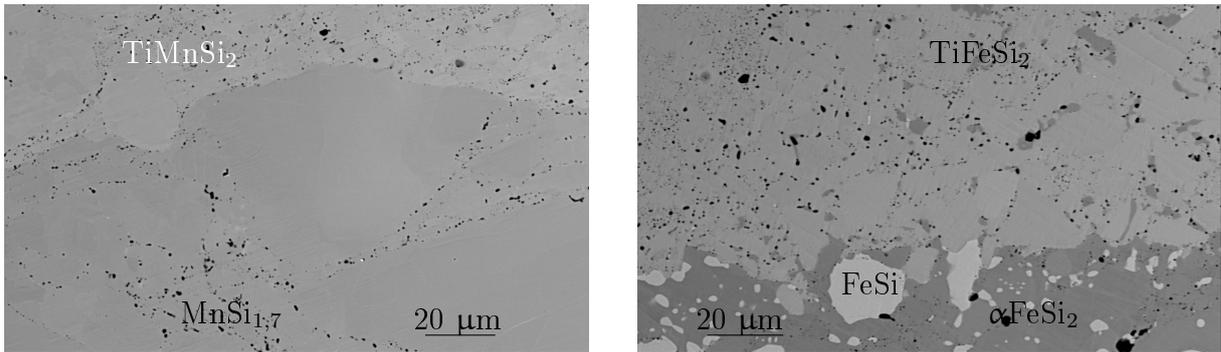


FIGURE V.7 – coupe MEB des interfaces $\text{TiMnSi}_2/\text{MnSi}_{1,7}$ (à gauche) et $\text{TiFeSi}_2/\text{FeSi}_2$ (à droite) après frittage

V.2.3 $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$ avec FeSi_2 ou $\text{MnSi}_{1,7}$

Bien qu'il ne fut pas possible de synthétiser $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$ pur, le composé en équilibre avec TiFeSi_2 a été mis en contact avec FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$ pour créer une interface par frittage. La coupe *post mortem* de cette interface est présentée Figure V.8. Les résultats montrent que $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$ n'est pas en équilibre avec les jonctions. Après un vieillissement de 50 h, une zone biphasée d'environ 150 μm apparaît des suites de la diffusion de Mn ou Fe dans $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$. Les compositions moyennes des deux phases des domaines biphasés des interfaces sont présentées Tableau V.1. Du côté de FeSi_2 , $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$ s'y trouve en équilibre avec TiFeSi_2 . Cette phase est donc issue de la diminution de la teneur en manganèse dans $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$. Du côté de $\text{MnSi}_{1,7}$ il s'agit de $\text{Ti}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_4\text{Si}_5$. Ainsi, $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$ n'est ni en équilibre avec FeSi_2 , ni avec $\text{MnSi}_{1,7}$. La mise en contact de ce composé avec les jonctions déstabilise fortement cette structure.

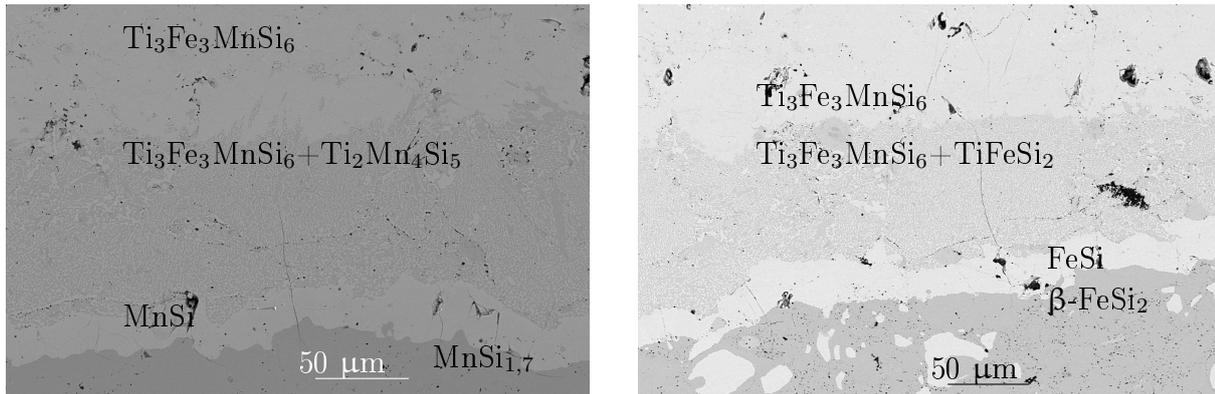


FIGURE V.8 – Interfaces $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6/\text{MnSi}_{1,7}$ (à gauche) et $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6/\text{FeSi}_2$ (à droite) vieilles 50h à 900 °C

Tableau V.1 – Compositions chimiques moyennes des deux phases des domaines biphasés des deux interfaces

élément % (at)	Ti	Fe	Mn	Si
Interface $\text{MnSi}_{1,7}/\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$				
$\text{Ti}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_4\text{Si}_5$	19	26	10	45
$\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$	25	24	5	46
Interface $\text{FeSi}_2/\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$				
TiFeSi_2	25	23	3	49
$\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$	25	24	5	46

V.3 Fabrication d'un module par frittage

Les siliciures étant difficiles à usiner à cause de leur dureté et leur fragilité, il est préférable de pouvoir élaborer le module en évitant les étapes d'usinage. Shi *et al.* [4] ont montré que la création d'interfaces par SPS à partir de poudres (notamment entre TiSi_2 ou MnSi avec $\text{MnSi}_{1,7}$) permet d'obtenir des interfaces de faibles résistances de contact.

Le principe de synthétiser un module thermoélectriques en une seule étape a déjà été explorée et fait l'objet notamment d'un dépôt de brevet pour des jonctions du type CoSb_3 (US 20100167444 A1) [5]. Le schéma de montage utilisé dans le dépôt de brevet est représenté Figure V.9. Il s'agit dans ce cas de presser individuellement sur chaque jonction pour optimiser la compacité.

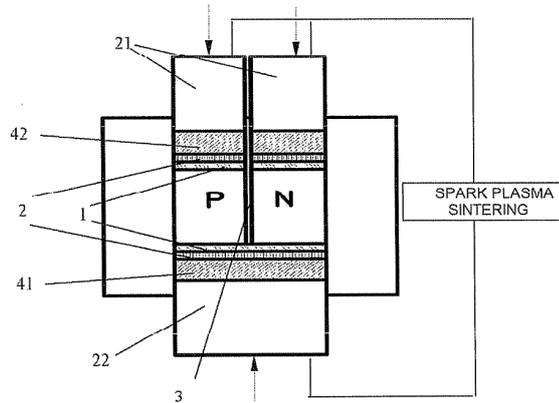


FIGURE V.9 – Schéma du principe de frittage déposé en brevet par Chen *et al.* [5]

V.3.1 Premier essai de fabrication avec alumine massive

Un dispositif de frittage similaire a été envisagé afin d'être adapté à la réalisation d'un module en une seule étape à partir des matériaux choisis dans les parties précédentes. Le principe de ce procédé est d'assembler le module dans une matrice identique à celles utilisées dans les chapitres précédents. Un schéma de la matrice est présenté Figure V.10. Les jonctions sont séparées par une cale en alumine massive. Les siliciures sont synthétisés au four à induction au préalable puis réduits en poudre.

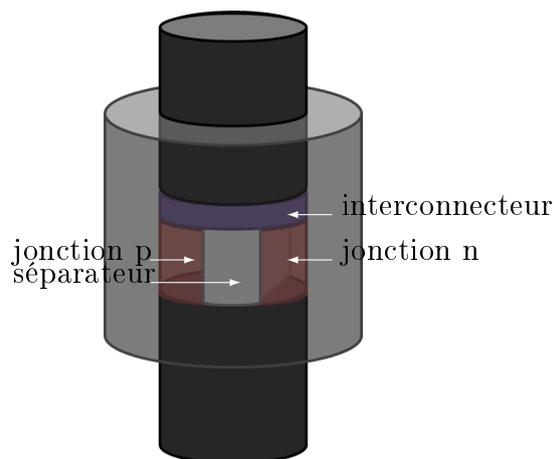


FIGURE V.10 – Schéma d'une matrice de frittage pour réaliser un module en une étape

Un premier essai de fabrication a été mené en mettant en contact trois poudres, FeSi_2 , TiSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$, densifiées à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h sous 27 MPa c'est-à-dire, les conditions

Chapitre V. Fabrication d'un module thermoélectrique

de frittage identifiées pour $\text{MnSi}_{1,7}$ dans le chapitre IV. Les étapes de montage de la matrice de frittage sont présentées Figure V.11. La cale est disposée dans la matrice et les deux poudres des matériaux de jonctions n et p sont disposées de part et d'autre. Elles sont pré-compactées individuellement à froid à l'aide d'un piston constitué de trois parties amovibles épousant la forme de la cale centrale. Enfin, les poudres d'interconnecteur sont disposées par-dessus et la matrice est fermée par les pistons de graphite.

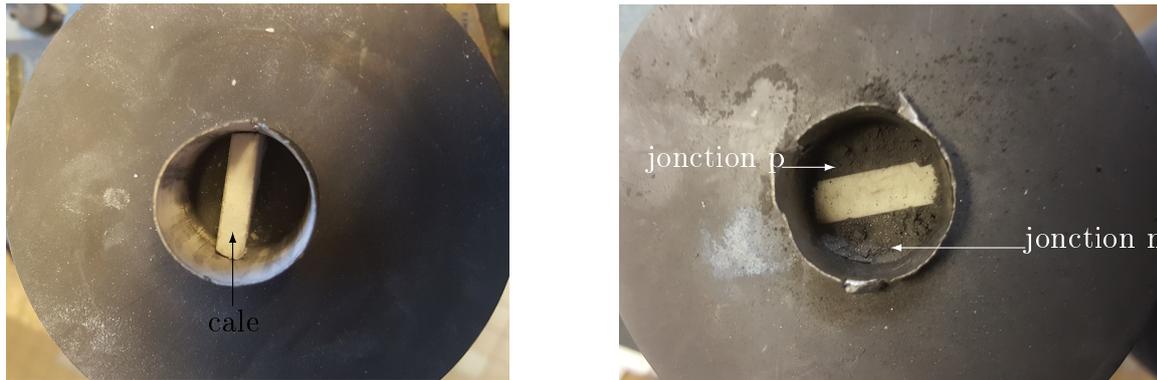


FIGURE V.11 – Macrographies de la méthode fabrication du module avec séparateur en alumine massive cale seule (à gauche) et avec poudres (à droite)

Le module réalisé est présenté Figure V.12. Bien que complet, ce module présente une fissuration importante ce qui le rend inutilisable.



FIGURE V.12 – Macrographie d'un module thermoélectrique réalisé avec cale en alumine massive

La modélisation mécanique des contraintes dans le module thermoélectrique au cours du refroidissement est réalisée par méthode des éléments finis. Les coefficients de dilatation thermiques des différents matériaux utilisés sont ceux déterminés en partie V.1. Les modules d'Young des matériaux sont fixés à 360 GPa pour l'alumine [6] et sont calculés

V.3. Fabrication d'un module par frittage

par DFT pour les siliciures à partir des propriétés vibrationnelles, les tenseurs élastiques utilisés sont présentés en Annexe C. Afin de résoudre le problème, le point inférieur droit de la cale en alumine est considéré comme immobile et le solide est modélisé par un solide infini selon une direction et simplifié par un modèle en deux dimensions. Les contraintes sur le modèle sont présentées Figure V.13 en code couleur.

Les différences de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux induisent des contraintes importantes (de l'ordre de 650 MPa dans l'interconnecteur) lors du refroidissement et expliquent la fissuration observée sur le premier module. Les contraintes maximales sont concentrées aux coins de la cale où trois matériaux sont en contact et correspondent à la fissure observée Figure V.12. Les contraintes sont également importantes dans la cale d'alumine massive. Cependant, sa grande résistance à la compression, comprise entre 2000 et 4000 MPa [7], lui permet de conserver son intégrité. D'autre part les contraintes compressives qui s'accumulent autour de la cale empêchent son extraction sans fissuration de l'ensemble.

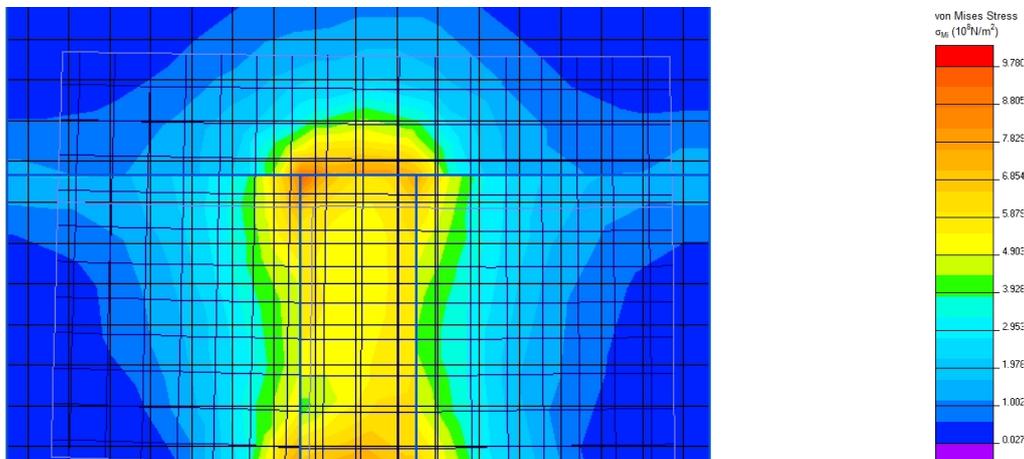


FIGURE V.13 – Modélisation des contraintes lors du refroidissement du module par méthode des éléments finis

Ainsi, l'utilisation d'un séparateur massif ne semble pas adaptée à la réalisation d'un module thermoélectrique. L'autre possibilité de réalisation est de séparer les composés à l'aide d'une poudre.

V.3.2 Réalisation d'un module n'associant que des poudres

V.3.2.1 Principe

Le principal problème identifié précédemment provient de l'utilisation d'une cale en alumine massive qui conduit à une fissuration systématique au cours du refroidissement. Dans la suite de ce travail, la cale est remplacée par différentes poudres. Ce dispositif présente le risque de mélanger les différents composés ce qui le rend plus délicat à réaliser. Cependant, l'utilisation de séparateurs en poudres permet l'application de contraintes plus homogènes que dans le cas de l'utilisation d'un matériau massif. D'autre part, la dissolution éventuelle du séparateur par un procédé chimique pourrait permettre une extraction sans destruction du module ce qui n'est pas réalisable avec l'alumine massive. Deux dispositifs sont réalisés ici, il s'agit d'un dispositif vertical proche de celui réalisé précédent et un dispositif horizontal présenté Figure V.14.

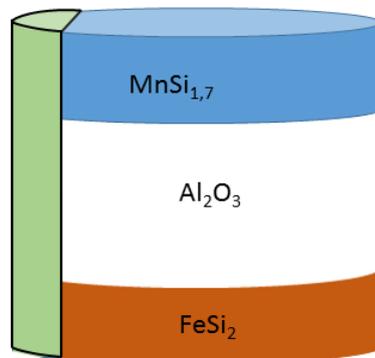


FIGURE V.14 – Schéma de disposition du montage poudre/poudre horizontal

V.3.2.2 Choix du séparateur pour module horizontal

Le premier essai avec de l'alumine en poudre est présenté Figure V.15, il montre l'apparition de fissures au refroidissement aussi bien en position verticale qu'horizontale.



FIGURE V.15 – Macrographie d'un module thermoélectrique fritté en dispositif horizontal avec séparateur en poudre d'alumine

L'utilisation de poudres permet de faciliter l'extraction du séparateur néanmoins mais la différence de coefficient de dilatation thermique est toujours présente. Il est donc nécessaire de sélectionner un matériau séparateur dont le coefficient de dilatation thermique se rapproche au maximum des matériaux à assembler. À partir des coefficients de dilatations déterminés partie V.1, il apparaît que le graphite ou l'alumine ont des coefficients de dilatation trop différents des siliciures utilisés. Il n'est pas possible d'identifier un séparateur possédant un coefficient de dilatation thermique parfaitement adapté aux siliciures utilisés dans le module puisqu'ils possèdent eux-mêmes, des coefficients de dilatation thermiques différents. Cependant, MgO semble le plus approprié des oxydes. D'autre part, ce composé est soluble en milieu acide, permettant d'envisager son extraction. Les essais en montage horizontal en Figure V.16 confirment l'amélioration des propriétés du module avec l'utilisation de MgO en tant que séparateur. Néanmoins les résultats montrent régulièrement de petites fissures dans ce dispositif ainsi qu'une région où les grains initiaux sont visibles à l'œil nu indiquant l'hétérogénéité de la pression lors du frittage.

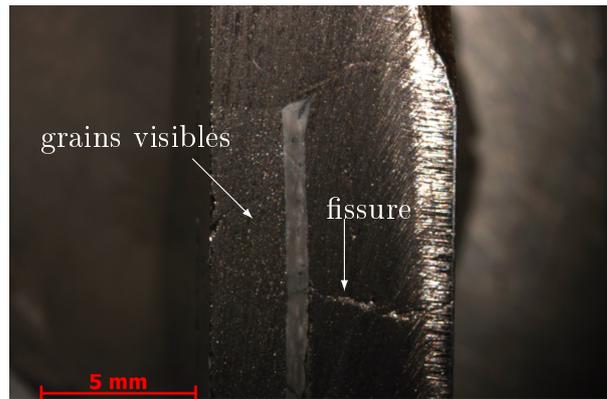


FIGURE V.16 – Macrographie d'un module thermoélectrique réalisé par dispositif horizontal avec séparateur en poudre MgO

La réalisation de ces modules dans une position verticale améliore l'homogénéité du frittage du matériau et permet de diminuer largement le nombre de fissures présentes. Ce dispositif semble être le plus prometteur ; néanmoins, la macrographie d'un module réalisé dans ce dispositif présenté Figure V.17 montre encore une zone où le frittage est incomplet et où les grains initiaux sont encore visibles à l'œil nu. Dans la suite de ce travail, le moyen employé pour améliorer la qualité du frittage est d'optimiser les paramètres de frittage. En effet, il a été montré en partie IV.1.1 que les siliciures interconnecteurs employés (et notamment TiFeSi_2) nécessitent des conditions de frittage plus élevées (en température ou en pression). Dans la partie suivante, les conditions de frittage sont optimisées afin de réaliser un frittage satisfaisant.

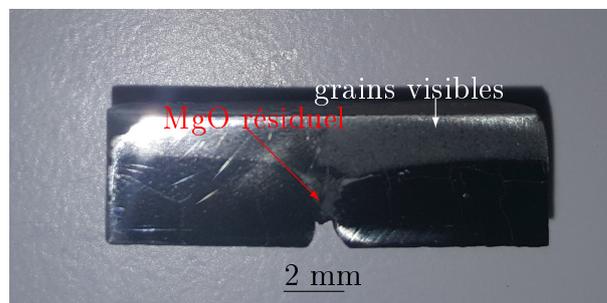


FIGURE V.17 – Macrographie d'un module thermoélectrique réalisé par dispositif vertical avec séparateur en poudre MgO

V.3.2.3 Optimisation des conditions de frittage

Plusieurs paramètres (température de frittage, durée de frittage et pression) ont été pris en compte. Les premiers modules élaborés sous une pression de 27 MPa pendant 4 h montrent une porosité importante du composé interconnecteur TiFeSi_2 , avec FeSi_2 dont la coupe *post mortem* est présentée Figure V.18.

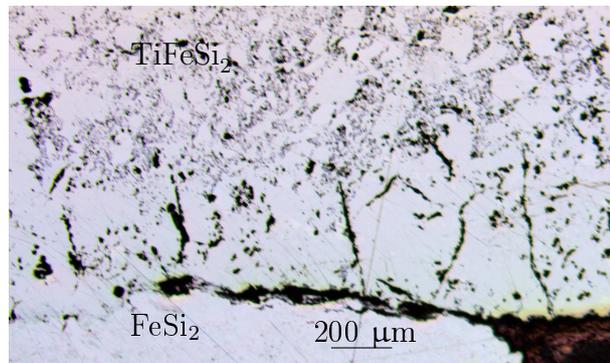


FIGURE V.18 – Interface d'un module TiFeSi_2 avec FeSi_2 fritté à 1050 °C à 27 MPa

V.3.2.3.1 Détermination de la pression La température de frittage ne peut pas être augmentée sans conduire à la fusion de $\text{MnSi}_{1.7}$. En conséquence, la pression est augmentée à 60 MPa. Le temps choisi reste fixé à 4 h et la micrographie d'une interface du module réalisé est présentée Figure V.19. Le frittage, effectué dans cette condition de pression semble satisfaisant et ce paramètre de pression est conservé pour la suite des synthèses.

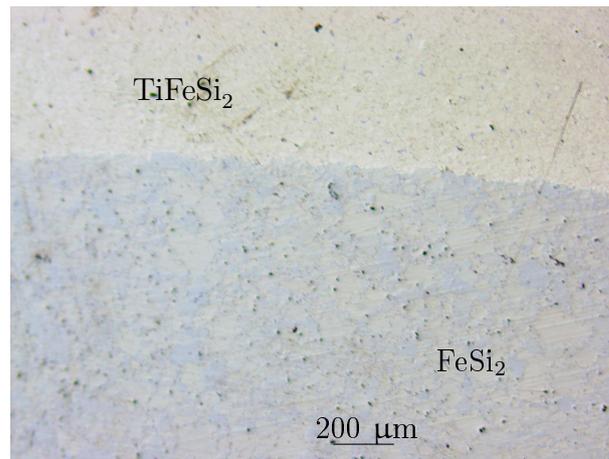


FIGURE V.19 – Micrographie d'une interface TiFeSi_2 avec FeSi_2 fritté à 1050°C à 60 MPa pendant 4 h

V.3.2.3.2 Détermination du temps optimal de frittage Le temps de frittage optimal est déterminé au moyen de la courbe de frittage sur un module dont un exemple est représenté Figure V.20. La courbe de frittage permet d'estimer le temps nécessaire à l'élimination de la porosité ouverte. Au-delà de 2 h , la courbe de frittage atteint un palier à ces conditions de température et de pression. Pour la suite, les modules sont donc réalisés avec un temps de $2\text{ h }30\text{ min}$. Ce temps permet d'obtenir des modules résistants ne présentant pas de porosité ouverte délétère pour la tenue à l'oxydation.

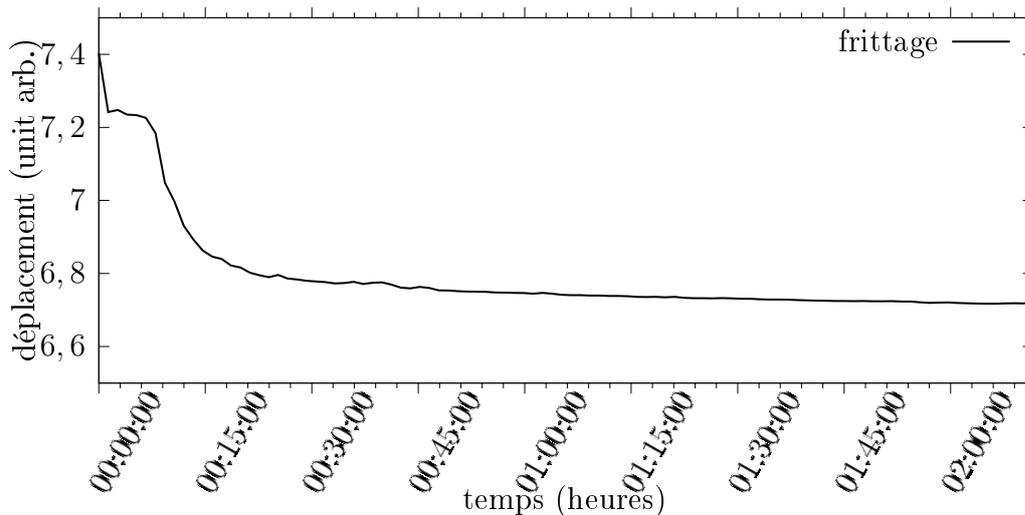


FIGURE V.20 – Courbe de frittage d'un module thermoélectrique fritté à 1050°C sous 60 MPa

À la suite des optimisations notamment avec les nouvelles conditions de frittage, il devient possible de réaliser des modules sans fissure rédhibitoire (c'est-à-dire qui nuirait à la fonction thermoélectrique) dans un dispositif de montage vertical dont un exemple de module est représenté Figure V.21. Même si des fissures peuvent toujours apparaître au cours de la réalisation de ce type de module du fait de la grande fragilité des siliciures, cette méthode de réalisation permet d'éliminer les étapes d'usinage qui présentent également le risque de détériorer les matériaux.

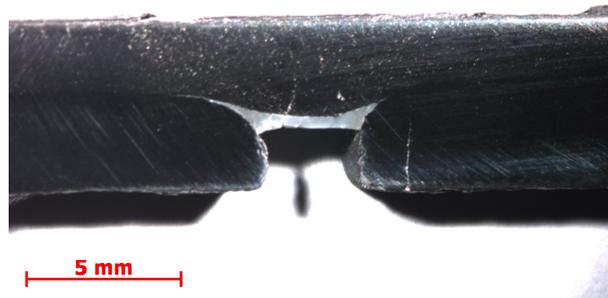


FIGURE V.21 – Module thermoélectrique vertical avec séparateur en poudre MgO fritté pendant 2 h 30 à 1050 °C sous 60 MPa

V.4 Étude des modules réalisés

V.4.1 Vieillessement des modules

V.4.1.1 Vieillessement structural

Après synthèse, les modules sont systématiquement recuits à 900 °C pendant 24 h sous air. Ce recuit permet l'élimination du graphite résiduel ainsi que de réaliser la transition α -FeSi₂ en β -FeSi₂. La plupart des modules réalisés ne présentent qu'une oxydation superficielle. La Macrographie d'un échantillon vieilli en condition cyclique Figure V.22 ne présente pas de fissures apparaissant au cours du traitement.



FIGURE V.22 – Macrographie d'un module vieilli en condition cyclique à 900 °C pendant 60 cycles de 1 jour

V.4.1.2 Vieillessement des interfaces

Les interfaces des modules ont été expertisées après le traitement de vieillissement. En contact avec TiSi_2 , deux nouvelles phases apparaissent confirmant ainsi les interfaces réalisées précédemment par frittage. La micrographie MEB, Figure V.23, montre un liseré de silicium et de TiMnSi_2 . La phase intermédiaire issue de la diffusion de Fe dans TiSi_2 formée après le frittage n'est plus visible. L'interface $\text{FeSi}_2/\text{TiSi}_2$ montre également l'apparition de Si pur dans FeSi_2 . Si est sous forme de petits grains dans une matrice FeSi_2 . Cette microstructure rappelle celle élaborée par Rajaseka *et al.* [8, 9] qui ont montré qu'elle permet de diminuer la conductivité thermique de FeSi_2 .

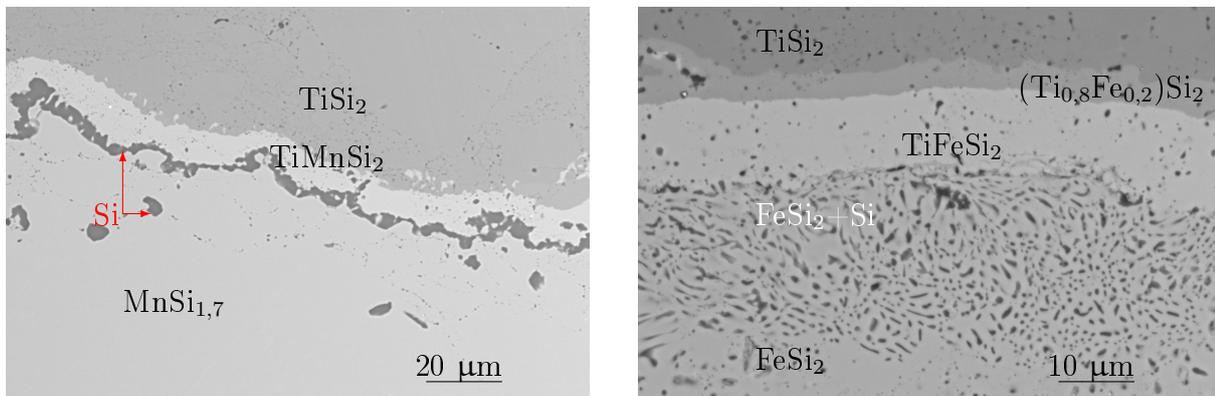


FIGURE V.23 – Coupes MEB des interfaces $\text{TiSi}_2/\text{MnSi}_{1,7}$ (à gauche) et $\text{TiSi}_2/\text{FeSi}_2$ d'un module vieilli 50 h à 900 °C

La coupe MEB du module vieilli réalisé avec TiMnSi_2 et TiFeSi_2 en tant qu'interconnecteurs est présentée Figure V.24. Cette disposition est la seule à ne présenter aucune transformation de phase particulière même après vieillissement. Des grains de FeSi sont présents en tant qu'impureté résiduelle mais il n'y a pas de nouveau liseré même après

vieillessement contrairement à tous les autres interconnecteurs identifiés. Les résultats observés sur des modules réalisés sont identiques aux couples de diffusion précédemment réalisés à partir de matériaux massifs. Cette disposition est donc celle minimisant le nombre d'interfaces différentes et réduit potentiellement les résistances de contact entre matériaux qui peuvent diminuer fortement le rendement d'un module [10].

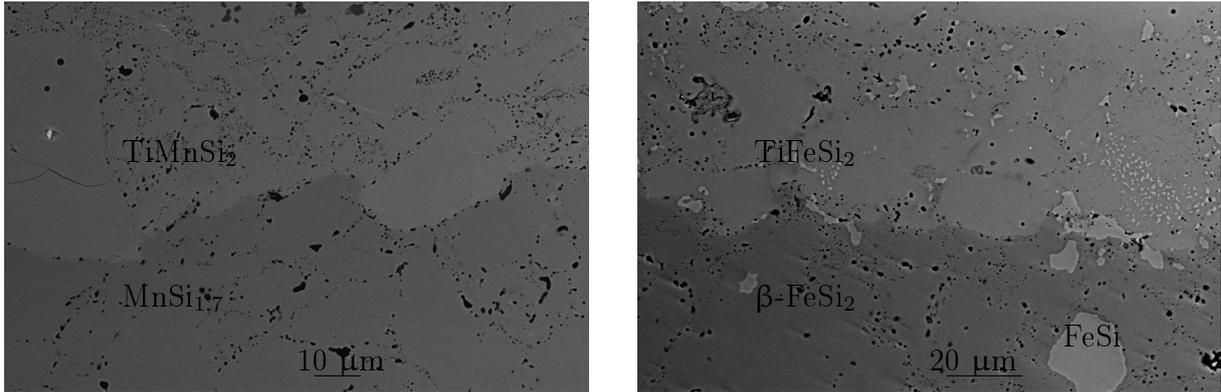


FIGURE V.24 – Coupes MEB des interfaces $\text{TiMnSi}_2/\text{MnSi}_{1,7}$ (à gauche) et $\text{TiFeSi}_2/\text{FeSi}_2$ d'un module vieilli 50 h à 900 °C

V.4.2 Étude de la résistivité des interfaces des modules

Il est intéressant de mesurer la résistivité des interfaces pour juger de la qualité du module en retirant les contributions respectives des différents matériaux présents. L'interface $\text{MnSi}_{1,7}/\text{TiMnSi}_2$ a pu être mesurée à température ambiante au cours de ce travail sur un module. Elle donne une valeur de $3,24 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, un ordre de grandeur inférieure aux $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ obtenus par Shi *et al.* [4] sur l'interface $\text{MnSi}_{1,7}/\text{TiSi}_2$ réalisée par frittage SPS. L'interface $\text{MnSi}_{1,7}/\text{TiMnSi}_2$ possède donc une faible résistance de contact.

Pour $\text{FeSi}_2/\text{TiFeSi}_2$, la résistance de contact est également faible, de l'ordre de $7,93 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Les deux résultats permettent de conclure que TiMnSi_2 et TiFeSi_2 remplaceraient avantageusement TiSi_2 probablement en raison de l'équilibre entre les différentes phases. Cependant, la reproductibilité de ces résultats n'a pas été testée. Il apparaît néanmoins que les résistances de contact sont acceptables, car environ un ordre de grandeur en dessous de la résistance des jonctions (de l'ordre de $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 1mm de $\text{MnSi}_{1,7}$ [4]).

V.4.3 Discussion

Les séquences d'empilement observées au cours de ce travail donnent de nombreuses informations sur les diagrammes d'équilibres. Les diagrammes ternaires issus des constatations des couples de diffusion à 900 °C sont présentés Figure V.25. Les lignes oranges y représentent les équilibres entre les différents composés. Ces équilibres ont été déterminés à l'aide des différentes séquences d'empilement et de la littérature [11] :

- $\text{MnSi}_{1,7}$ est en équilibre avec TiMnSi_2 (50 % at) qui est un composé très stable et apparaît facilement suite à la diffusion de Ti dans $\text{MnSi}_{1,7}$. Cette transformation de phase laisse apparaître une structure admettant moins de Si, ce qui conduit à du Si excédentaire.
- Le Si disponible ségrège à l'interface sous forme d'un liseré indiquant un équilibre entre Si et $\text{MnSi}_{1,7}$ déjà connu dans le diagramme binaire.
- À l'approche de TiSi_2 , une réaction de diffusion se fait produisant un nouveau composé $(\text{Ti}_{0,82}\text{Mn}_{0,18})\text{Si}_2$ qui disparaît après l'oxydation à 900 °C ce qui indique qu'il n'est pas stable à cette température.

La principale différence entre ces deux diagrammes de phases est la présence de $\text{Ti}_2\text{Mn}_4\text{Si}_5$.

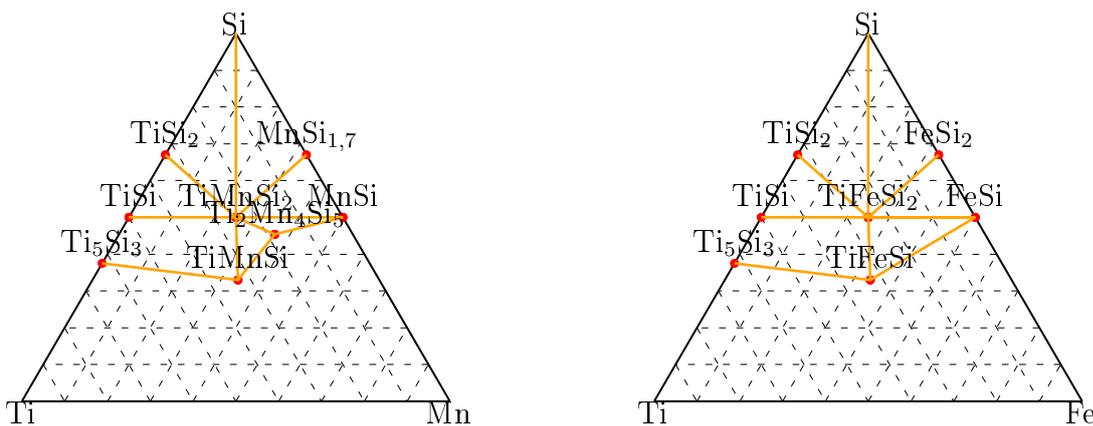


FIGURE V.25 – Diagrammes de phases des systèmes Ti-Fe-Si et Ti-Mn-Si à 900 °C

La Figure V.26 représente en vert le chemin de diffusion emprunté par le couple TiSi_2 - $\text{MnSi}_{1,7}$ à 900 °C. Ce chemin permet de mettre en contact des composés en équilibres en

conservant une composition globale proche de celle représentée par la ligne bleue. La flèche jaune représente le chemin initial menant à l'apparition du composé $(\text{Ti}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})\text{Si}_2$ qui est présent après élaboration par frittage et n'apparaît plus après vieillissement du matériau. La présence de ce composé s'explique probablement par le coefficient de diffusion de Mn dans TiSi_2 qui serait trop faible pour suivre directement le chemin en vert.

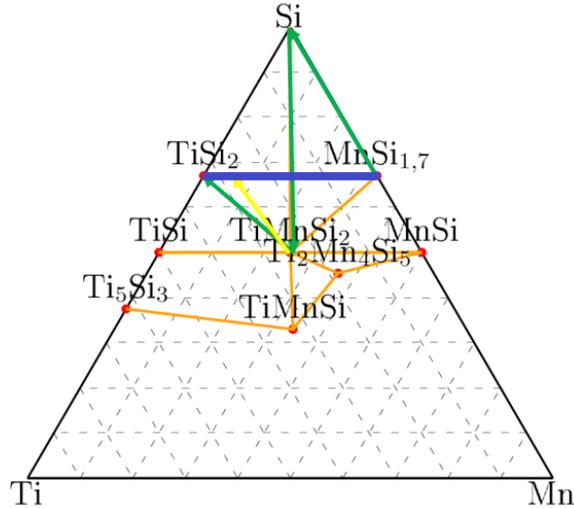


FIGURE V.26 – Représentation du chemin de diffusion de la diagramme Ti-Mn-Si

Bien qu'étant similaires d'un point de vue thermodynamique, les interfaces $\text{TiSi}_2/\text{MnSi}_{1,7}$ et $\text{TiSi}_2/\text{TiFeSi}_2$ conduisent à des résultats différents. Dans le cas du manganèse, Si germe sous forme d'un liseré pur alors que dans le cas de FeSi_2 , Si germe principalement sous forme de petits grains dans une matrice de FeSi_2 .

D'un point de vue thermoélectrique, les résultats sont potentiellement intéressants parce que le liseré de silicium formé suite à l'interdiffusion élémentaire entre TiSi_2 et TiMnSi_2 est également un semi-conducteur. Les modules segmentés présentés partie I.3.2.4 sont des jonctions assemblant différents matériaux thermoélectriques afin de profiter de leurs propriétés optimales dans des gammes de températures différentes, ce qui permet d'optimiser le rendement total. La position de chaque matériau dépend de ses propriétés. Dans le cas présent, Si-Ge possède un facteur de mérite supérieur à $\text{MnSi}_{1,7}$ à haute température. Cette situation permettrait donc d'optimiser le rendement en partie chaude.

En conséquence, une perspective intéressante serait d'introduire Ge dans ce système afin d'utiliser ses bonnes propriétés de réduction de conductivité thermique à la fois pour

BIBLIOGRAPHIE

MnSi_{1,7} et Si. Fe se comporte un peu différemment mais fait également apparaître Si dans un matériau qui rappelle fortement les matériaux étudiés par Usenko *et al.* [12] ou Nozariasbmarz *et al.* [13]. Ge permettrait aussi de réduire la conductivité thermique de ce matériau [14]. Mohebalı *et al.* ont montré que des grains de Si-Ge dans une matrice de FeSi₂ peut atteindre des zT de 0,55 soit un rendement proche de MnSi_{1,7} [15].

V.5 Conclusion

Le principal objectif de ce chapitre était la fabrication de modules par un procédé de frittage en une seule étape partant du constat que la fragilité des siliciures rendait difficile tout assemblage. L'étude préliminaire des coefficients de dilatation de matériaux a permis d'étudier l'effet des éléments chimiques sur la dilatation des matériaux. D'autre part MgO a été identifié comme étant l'oxyde ayant le coefficient le plus proche de ceux des siliciures étudiés.

Cette constatation a permis de le choisir en tant que séparateur dans le procédé de frittage étudié. Bien que n'étant pas idéal (certaines fissures apparaissent en disposition horizontale), il a permis de réaliser simplement et de manière reproductible des modules sans fissure en une seule étape.

Les modules réalisés ont permis de réaliser et de vieillir simplement des interfaces réalisées par frittage. Il a ainsi principalement confirmé que les matériaux identifiés dans les chapitres précédents, TiSi₂, TiFeSi₂ et TiMnSi₂ étaient des interconnecteurs potentiels d'intérêts permettant de réaliser des modules très stables dans le temps y compris sous air à 900°C.

Bibliographie

- [1] M. Imai, Y. Isoda, and H. Udono. Thermal expansion of semiconducting silicides β -FeSi₂ and Mg₂Si. *Intermetallics*, 67 :75–80, December 2015.
- [2] N. Soga and O. L. ANDERSON. High-temperature elastic properties of polycrystalline MgO and Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 49(7) :355–359, 1966.

- [3] Y. Okada and Y. Tokumaru. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. *J. Appl. Phys.*, 56(2) :314–320, 1984.
- [4] X. Shi, Z. Zamanipour, J. S. Krasinski, A. Tree, and D. Vashaee. An Investigation of Electrical Contacts for Higher Manganese Silicide. *J. Electron. Mater.*, 41(9) :2331–2337, September 2012.
- [5] L. Chen, M. Backhaus-Ricoult, L. He, X. Li, X. Xia, and D. Zhao. Fabrication method for thermoelectric device, July 2010. U.S. Classification 438/54, 136/201; International Classification H01L35/34; Cooperative Classification H01L35/32, H01L35/34; European Classification H01L35/32, H01L35/34.
- [6] J. Wachtman Jr and D. Lam Jr. Young’s modulus of various refractory materials as a function of temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(5) :254–260, 1959.
- [7] H. Heard and C. Cline. Mechanical behaviour of polycrystalline beo, al₂o₃ and aln at high pressure. *Journal of Mater. Sci.*, 15(8) :1889–1897, 1980.
- [8] P. Rajasekar and A. M. Umarji. Effect of al-doping on suppression of thermal conductivity in si dispersed β -FeSi₂. *Intermetallics*, 89 :57–64, 2017.
- [9] P. Rajasekar, W. Yunhui, J. Ordonez, A. M. Umarji, and S. Volz. Particle size effect on thermal conductivity reduction of silicon based thermoelectric composites. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018.
- [10] M. Riffel, E. Groß, and U. Stöhrer. Electrical contacts for FeSi₂ and higher manganese silicide thermoelectric elements. *Journal of Mater. Sci. : Materials in Electronics*, 6(3) :182–185, July 1995.
- [11] V. Raghavan. Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys. I. *ASM International*, 1987,, page 226, 1987.
- [12] A. Usenko, D. Moskovskikh, A. Korotitskiy, M. Gorshenkov, A. Voronin, D. Arkhipov, M. Lyange, G. Isachenko, and V. Khovaylo. Thermoelectric properties of n-type Si_{0,8}Ge_{0,2}-FeSi₂ multiphase nanostructures. *J. Electron. Mater.*, 45(7) :3427–3432, 2016.
- [13] A. Nozariasbmarz, P. Roy, Z. Zamanipour, J. H. Dycus, M. J. Cabral, J. M. LeBeau, J. S. Krasinski, and D. Vashaee. Comparison of thermoelectric properties of nano-

BIBLIOGRAPHIE

- structured Mg_2Si , FeSi_2 , SiGe , and nanocomposites of $\text{SiGe-Mg}_2\text{Si}$, SiGe-FeSi_2 . *APL Mater.*, 4(10) :104814, October 2016.
- [14] N. Liu, W. A. Jensen, M. Zebarjadi, and J. A. Floro. Tunable $\beta\text{-FeSi}_2\text{-Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ nanocomposites by a novel react/transform spark plasma sintering approach for thermoelectric applications. *Mater. Today Physics*, 4 :19–27, 2018.
- [15] M. Mohebbali, Y. Liu, L. Tayebi, J. S. Krasinski, and D. Vashaee. Thermoelectric figure of merit of bulk $\text{FeSi}_2\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ nanocomposite and a comparison with $\beta\text{-FeSi}_2$. *Renew. Energy*, 74 :940–947, February 2015.

Conclusion générale

1 Conclusion du travail de thèse

Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus en partenariat avec l'entreprise Safran Tech dans le but d'explorer les possibilités de concevoir un module thermoélectrique résistant à haute température. Ce travail s'est principalement orienté vers trois voies :

- La première a reposé sur l'exploration des propriétés de transport de siliciures connus pour leurs résistances à l'oxydation sous air afin de découvrir d'éventuels matériaux à même d'être utilisés en thermoélectricité mais surtout pour sélectionner ceux pouvant être utilisés dans de tels modules.
- La deuxième a consisté à vérifier la résistance à l'oxydation des composants d'intérêt au regard de leur microstructure,
- La troisième nous a conduits à réaliser un premier module stable en températures à partir de ces matériaux et à en déterminer les caractéristiques thermoélectriques.

L'étude de matériaux de jonctions déjà connus a permis de tirer quelques enseignements préliminaires et de valider l'approche DFT mise en œuvre. Concernant les matériaux de jonctions résistants à haute température : $\text{MnSi}_{1,7}$ possède des propriétés de conduction thermique basses qui en font un matériau performant d'un point de vue thermoélectrique. Il a été montré par calcul que les propriétés optimales étaient atteintes pour ce matériau, à savoir que les valeurs expérimentales de zT approchent les valeurs théoriques (obtenues par calcul). Ce matériau ne présente donc pas de potentiel important d'amélioration de ses propriétés thermoélectriques. FeSi_2 au contraire, présente une conductivité thermique très élevée qui doit pouvoir être abaissée pour améliorer le rendement de cette jonction. Ce potentiel est confirmé par les progrès récents présentés dans la littérature [1] et peuvent probablement être poursuivis par l'introduction d'éléments lourds afin de diminuer la

Conclusion générale

contribution des phonons à la conductivité thermique.

Ce travail a également permis de montrer que de nombreux siliciures ternaires peuvent être utilisés en tant qu'interconnecteurs entre les jonctions envisagées, FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$. En effet ces composés ternaires présentent tous un caractère métallique marqué.

La mise en contact de ces composés avec les matériaux de jonction a montré que la plupart forme une phase intermédiaire au contact des jonctions qui présente des conductivités inférieures aux siliciures ternaires étudiés. La présence de cette phase est donc défavorable pour les propriétés électriques mais sans doute aussi mécaniques puisque cette interface est en constante évolution. Par contre il a été montré que deux composés particuliers sont en équilibre avec les jonctions étudiées et ont des compositions proches de ces dernières. Il s'agit de TiFeSi_2 et TiMnSi_2 qui permettent de créer des modules dont les interfaces ont une résistivité très faible et une stabilité élevée jusqu'à 900 °C.

À la suite de leur identification, ces matériaux ont été mis en œuvre via divers procédés pour fabriquer un module thermoélectrique. À la suite de l'optimisation de la géométrie des dispositifs et des paramètres de frittage, un procédé en une seule étape de frittage sur poudres a été mis au point et a permis de réaliser des modules thermoélectriques mettant en œuvre des interconnecteurs à gradient de composition pour les rendre compatibles avec les jonctions.

Ainsi, différents modules ont été produits et vieillies. Ces modules ont confirmé la grande stabilité en température des interconnecteurs formés à partir de TiFeSi_2 et TiMnSi_2 et ainsi la viabilité du concept de module thermoélectrique stable à haute température sous air. Le matériau TiSi_2 , étudié dans la littérature en tant qu'interconnecteurs entre jonction de siliciures a également permis de réaliser des modules thermoélectriques complets. Son emploi a révélé un comportement qui n'est pas vu dans la littérature : en contact avec FeSi_2 et $\text{MnSi}_{1,7}$ il conduit respectivement à la formation de TiFeSi_2 et TiMnSi_2 aux interfaces ainsi qu'à la germination de grains de silicium pur à l'interface sous forme de liseré pour $\text{MnSi}_{1,7}$ ou de précipités dans une matrice de FeSi_2 . Ces transformations de phase créent des interfaces supplémentaires dont les résistances de contact présentent le risque de diminuer le rendement des modules.

2 Perspectives

La première perspective de poursuite de ce travail serait l'étude électrique approfondie des modules réalisés pour estimer les rendements atteints avec ce procédé d'assemblage. Il conviendrait notamment de reproduire les mesures des résistances aux interfaces.

Par la suite, à partir des propriétés mesurées, il devrait être possible d'étendre le procédé de fabrication du module thermoélectrique à partir de poudres. Il s'agirait désormais d'utiliser la méthode de frittage SPS et des matériaux dopés afin de former des modules optimisés à mêmes d'atteindre des rendements supérieurs.

Une des premières optimisations pourrait être d'utiliser les matériaux de jonctions réalisés par Mohebbali *et al.* [1] incluant une légère quantité de germanium et permettant d'atteindre des zT de l'ordre de ceux atteints par $\text{MnSi}_{1.7}$. Cette voie ouvre également la possibilité d'utiliser des compositions d'interconnecteurs pour créer des modules segmentés constitués de FeSi_2 près de la source froide et de FeSi_2+Si ou Si-Ge près de la zone chaude.

Bibliographie

- [1] M. Mohebbali, Y. Liu, L. Tayebi, J. S. Krasinski, and D. Vashaee. Thermoelectric figure of merit of bulk $\text{FeSi}_2\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ nanocomposite and a comparison with $\beta\text{-FeSi}_2$. *Renew. Energy*, 74 :940–947, February 2015.

BIBLIOGRAPHIE

Table des figures

I.1	Schéma représentant un module thermoélectrique	8
I.2	Rendement théorique en fonction de zT pour différents ΔT et une température T_h de 300 K	11
I.3	Schéma représentant les constantes thermoélectriques pour différents types de matériaux en fonction de la concentration de porteurs de charges [7]	12
I.4	Facteurs de mérite des meilleurs matériaux thermoélectriques [15]	16
I.5	Effet de la dimensionnalité sur la densité d'état [21]	18
I.6	Schéma d'un module segmenté composé de deux matériaux de type n et 3 matériaux de type p	19
I.7	Structure de bande de Si [51, p. 53].	21
I.8	Structure de bande de Ge [51, p. 64].	21
I.9	Conductivité thermique de SiGe en fonction de la composition [51].	22
I.10	Diagramme de phases binaire Mn-Si [57]	23
I.11	Structure de Mn_4Si_7 [63] (à droite est représentée la vision «échelle de cheminée»)	24
I.12	Schéma représentant la structure cristallographique de β -FeSi ₂ [78]	27
I.13	Schéma représentant la densité d'états de FeSi (à gauche) et α -FeSi ₂ [80] (à droite)	28
I.14	Diagramme de phases binaire Fe-Si [83]	28
I.15	Facteurs de mérite de quelques siliciures thermoélectriques [28]	30
I.16	Quelques résistivités des disiliciures métalliques [94]	31
I.17	Schéma représentant le diagramme de phases du système Mn-Fe-Si [95]	32
I.18	Schéma représentant le diagramme de phases du système Ti-Fe-Si [100]	33
I.19	Diagramme d'Ellingham [110]	36
I.20	Schéma représentant les chemins d'oxydation possibles selon Kurokawa et Yamauchi [121]	39
II.1	Schéma (à gauche) et macrographie (à droite) du four à induction haute fréquence	55
II.2	Schéma représentant l'évolution de la densité relative d'un matériau au cours de la densification [1].	56
II.3	Schéma d'une matrice de frittage carbone	57
II.4	Appareil nanotom de tomographie des rayons X	59
II.5	Schéma (à gauche) et macrographie (à droite) d'une thermobalance symétrique	60

Table des figures

II.6	Énergie totale calculée en fonction du maillage de l'espace réciproque pour les composés $Ti_4Co_4Si_7$ (à gauche) et $Ti_3Co_3CrSi_6$ (à droite)	68
II.7	Énergie totale calculée en fonction de l'énergie de coupure	70
II.8	Exemple de courbe de dispersion des phonons	75
II.9	Diffractionogrammes des rayons X obtenus à plusieurs énergies pour $Ti_3Co_3CrSi_6$	77
II.10	Affinement Rietveld du diffractionogramme de rayons X de Ti-Co mesuré au rayonnement synchrotron	79
III.1	Paramètre «a» en fonction de la teneur en Cr de $X_3T_3CrSi_6$	89
III.2	Paramètre «c» en fonction de la teneur en Cr de $X_3T_3CrSi_6$	89
III.3	$\Delta_r H$ calculée pour $Nb_4Fe_4Si_7$	91
III.4	Enthalpies de réaction des six composés étudiés de formule $X_3T_3CrSi_6$	92
III.5	$\Delta_r H$ avec interaction de van der Waals pour le système Nb-Co	92
III.6	Diffractionogramme des rayons X du composé affiné par méthode de Rietveld	94
III.7	Diffractionogrammes des rayons X reconstruits à partir de l'affinement Rietveld de $Ti_3Fe_3MnSi_6$, $Ti_2Fe_3MnSi_5$ et $TiFeSi_2$	95
III.8	Courbe d'analyse thermodifférentielle de $Ti_3Fe_3MnSi_6$	96
III.9	Structure de bande de Si calculée avec la fonctionnelle PBE	98
III.10	Structure de bande de Si calculée avec la fonctionnelle HSE06	98
III.11	zT_e calculé pour SiGe pour une teneur de 12,5 % de Ge	99
III.12	zT_e calculé pour SiGe pour une teneur de 15,5 % de Ge	99
III.13	zT_e calculé pour SiGe pour une teneur de 25 % de Ge	100
III.14	zT_e calculé pour SiGe pour une teneur de 31 % de Ge	100
III.15	Structure de bande (à gauche) et DOS (à droite) de Mn_4Si_7	100
III.16	Structure de bande de $\beta\text{-FeSi}_2$ calculée à l'aide de la fonctionnelle mBJ	101
III.17	Structure de bande (à gauche) et DOS (à droite) de $FeSi_2$	102
III.18	Coefficients Seebeck le long de l'axe c (à gauche) et dans le plan (a,b) (à droite) de Mn_4Si_7	103
III.19	ζ de Mn_4Si_7 en fonction du potentiel chimique des électrons	104
III.20	zT_e de Mn_4Si_7 en fonction du potentiel chimique des électrons	104
III.21	zT_e de Mn_4Si_7 en fonction de la température	104
III.22	ζ $FeSi_2$ en fonction de la température	105
III.23	zT_e $FeSi_2$ en fonction du potentiel chimique des électrons	106
III.24	zT_e $FeSi_2$ en fonction de la concentration de porteurs	106
III.25	zT $CrSi_2$	107
III.26	Coefficient Seebeck de $CrSi_2$ en fonction du potentiel chimique des électrons	107
III.27	Courbe de dispersion des phonons calculée pour $\beta\text{-FeSi}_2$	108
III.28	Courbe de dispersion des phonons calculée pour Mn_4Si_7	109
III.29	κ_p calculé pour $FeSi_2$ en fonction de la température	110
III.30	κ_p calculé pour $MnSi_{1,7}$ en fonction de la température	110
III.31	Densités d'états des composés de formule $XTSi_2$ (états/eV)	113
III.32	Densités d'états des composés de formule $Nb_4T_4Si_7$ (états/eV)	113
III.33	Densités d'états des composés de formule $Ti_3T_3CrSi_6$ (états/eV)	114
III.34	Densités d'états de des composés de formule $Nb_3T_3CrSi_6$ (états/eV)	114
III.35	Densité d'états de $Ti_3Fe_3MnSi_6$	114

III.36	Densité d'états de $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{Si}$ pour différentes teneurs en Mn	116
III.37	Densité d'états de $\text{Ti}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_2$ pour différentes teneurs en Mn	116
III.38	zT_e calculé pour $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$	117
III.39	zT_e calculé pour TiMnSi_2	117
III.40	$\zeta \uparrow$ et $\zeta \downarrow$ $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$	118
III.41	Résistivités calculées pour différents matériaux	120
IV.1	Diffractionogramme des rayons X de FeSi_2 fritté à 900 °C sous 27MPa	129
IV.2	Diffractionogrammes des rayons X de FeSi_2 post-frittage à 1100 °C sous 27 MPa et après 4 heures de recuit à 900°C	130
IV.3	Diffractionogrammes des rayons X de $\text{MnSi}_{1,7}$ (à gauche) et TiFeSi_2 (à droite) frittés à 1050 °C pendant 4 h	130
IV.4	Diffractionogrammes des rayons X de TiMnSi_2 (à gauche) et TiSi_2 (à droite) frittés aux conditions présentées au Tableau IV.1	131
IV.5	Tomographies de $\text{MnSi}_{1,7}$ fritté par méthode SPS d'une compacité finale de 82% (à gauche) et de 86% (à droite)	134
IV.6	Tomographies de $\text{MnSi}_{1,7}$ fritté par méthode SPS d'une compacité finale de 90% (à gauche) et de 94% (à droite)	134
IV.7	C_p MnSi calculée par approximation quasi-harmonique	135
IV.8	Coefficients Seebeck mesurés de $\text{MnSi}_{1,7}$ frittés par SPS à différentes compacité	135
IV.9	Facteurs de mérite de $\text{MnSi}_{1,7}$ frittés SPS à différentes compacités	135
IV.10	Prises de masses de $\text{MnSi}_{1,7}$ oxydés à 900 °C pendant 100 h	136
IV.11	Coupe MEB <i>post mortem</i> de $\text{MnSi}_{1,7}$ SPS 82% de compacité pendant 100 h à 900 °C	137
IV.12	Diffractionogrammes des rayons X de $\text{MnSi}_{1,7}$ d'une compacité de 90% (à gauche) et de 82% (à droite) oxydés à 900 °C pendant 100h	138
IV.13	Diffractionogrammes des rayons X de FeSi_2 (à gauche) et $\text{MnSi}_{1,7}$ (à droite) oxydés à 900 °C pendant 750 h	138
IV.14	Diffractionogrammes des rayons X de TiFeSi_2 (à gauche) TiMnSi_2 (à droite) oxydés à 900 °C pendant 750 h	139
IV.15	Diffractionogramme des rayons X de CrSi_2 oxydé à 900 °C pendant 750 h	140
IV.16	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Si}$ oxydé à 900 °C pendant 100 h	140
IV.17	Coupes MEB des différents siliciures oxydés à 900 °C pendant 750 h sous air	140
IV.18	Prises de masse par thermogravimétrie des siliciures étudiés à 900 °C pendant 100 h	142
IV.19	Prises de masse à 900 °C en fonction de \sqrt{t}	143
IV.20	Prises de masse en oxydation cyclique des siliciures à 900 °C pendant 500 cycles d'une heure	144
IV.21	Coupes MEB TiMnSi_2 après oxydation isotherme 900 °C 750 h (à gauche) et après oxydation cyclique 900 °C 500 cycles (à droite)	145
IV.22	Coupe MEB de TiFeSi_2 après oxydation cyclique 900°C 500 cycles	145
IV.23	Coupe MEB d'un couple de diffusion $\text{MnSi}_{1,7}/\text{FeSi}_2$ sous vide pendant 85 h à 900 °C	147

Table des figures

IV.24	MnSi _{1,7} / (Mn _{0,5} Fe _{0,5})Si/ FeSi ₂ mis en contact dans un couple de diffusion sous vide pendant 85 h à 900 °C	148
IV.25	Diffractionogramme des rayons X réalisé sur la face TiSi ₂ du couple de diffusion TiSi ₂ /MnSi _{1,7} porté à 900 °C pendant 48 h	149
IV.26	Coupe MEB (à gauche) et profil de composition chimique EDS (à droite) du couple MnSi _{1,7} et TiMnSi ₂ élaboré sous vide à 900 °C pendant 600 h	150
IV.27	Coupe MEB (à gauche) et profil de composition chimique EDS (à droite) du couple FeSi ₂ et TiFeSi ₂ élaboré sous vide à 900 °C pendant 600 h	151
IV.28	Coupe MEB en électrons rétrodiffusés du couple de diffusion TiMnSi ₂ /TiFeSi ₂ élaboré sous vide à 900 °C pendant 600 h	152
IV.29	Profil de concentration des éléments du couple de diffusion TiFeSi ₂ /TiMnSi ₂ réalisé à 900 °C pendant 600 h	153
V.1	Coefficients de dilatations des siliciures mesurés par dilatométrie	159
V.2	Comparaison des coefficients de dilatation de plusieurs types de matériaux	159
V.3	Comparaison des coefficients de dilatation calculés et mesurés	161
V.4	Comparaison des coefficients de dilatations calculés de FeSi MnSi TiFeSi ₂ et TiMnSi ₂	162
V.5	Interfaces de TiSi ₂ /MnSi _{1,7} (à gauche) et TiSi ₂ /FeSi ₂ (à droite) après frittage	164
V.6	Diffractionogramme des rayons X de TiFe/TiMn fritté à 1250 °C pendant 4h	164
V.7	coupe MEB des interfaces TiMnSi ₂ / MnSi _{1,7} (à gauche) et TiFeSi ₂ /FeSi ₂ (à droite) après frittage	165
V.8	Interfaces Ti ₃ Fe ₃ MnSi ₆ /MnSi _{1,7} (à gauche) et Ti ₃ Fe ₃ MnSi ₆ /FeSi ₂ (à droite) vieilles 50h à 900 °C	166
V.9	Schéma du principe de frittage déposé en brevet par Chen <i>et al.</i> [5]	167
V.10	Schéma d'une matrice de frittage pour réaliser un module en une étape	167
V.11	Marcographies de la méthode fabrication du module avec séparateur en alumine massive cale seule (à gauche) et avec poudres (à droite)	168
V.12	Macrographie d'un module thermoélectrique réalisé avec cale en alumine massive	168
V.13	Modélisation des contraintes lors du refroidissement du module par méthode des éléments finis	169
V.14	Schéma de disposition du montage poudre/poudre horizontal	170
V.15	Macrographie d'un module thermoélectrique fritté en dispositif horizontal avec séparateur en poudre d'alumine	171
V.16	Macrographie d'un module thermoélectrique réalisé par dispositif horizontal avec séparateur en poudre MgO	172
V.17	Macrographie d'un module thermoélectrique réalisé par dispositif vertical avec séparateur en poudre MgO	172
V.18	Interface d'un module TiFeSi ₂ avec FeSi ₂ fritté à 1050 °C à 27 MPa	173
V.19	Micrographie d'une interface TiFeSi ₂ avec FeSi ₂ fritté à 1050°C à 60 MPa pendant 4 h	174
V.20	Courbe de frittage d'un module thermoélectrique fritté à 1050 °C sous 60 MPa	174

V.21	Module thermoélectrique vertical avec séparateur en poudre MgO fritté pendant 2 h 30 à 1050 °C sous 60 MPa	175
V.22	Macrographie d'un module vieilli en condition cyclique à 900 °C pendant 60 cycles de 1 jour	176
V.23	Coupes MEB des interfaces $\text{TiSi}_2/\text{MnSi}_{1,7}$ (à gauche) et $\text{TiSi}_2/\text{FeSi}_2$ d'un module vieilli 50 h à 900 °C	176
V.24	Coupes MEB des interfaces $\text{TiMnSi}_2/\text{MnSi}_{1,7}$ (à gauche) et $\text{TiFeSi}_2/\text{FeSi}_2$ d'un module vieilli 50 h à 900 °C	177
V.25	Diagrammes de phases des systèmes Ti-Fe-Si et Ti-Mn-Si à 900 °C	178
V.26	Représentation du chemin de diffusion de la diagramme Ti-Mn-Si	179
B.1	Schéma représentant la structure cristallographique de TiFeSi_2 [1]	197

Table des figures

Liste des tableaux

I.1	Résumé des propriétés thermoélectriques des disiliciures [28]	20
I.2	Résumé des paramètres de frittage SPS issus de la littérature	26
II.1	Maillages des espaces réciproques de quelques composés étudiés dans ce travail	69
II.2	Énergies de cohésion des éléments purs calculées à l'aide de la fonctionnelle PBE et comparées à la littérature	71
III.1	Paramètres des affinements par méthode Rietveld des 6 composés étudiés	88
III.2	Paramètres de maille de $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$, $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Mn}_4\text{Si}_5$ obtenus par affinement Rietveld	94
III.3	Paramètre de maille de $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{MnSi}_6$	96
III.4	Gaps calculés sur Si-Ge pour les fonctionnelles PBE et HSE06	99
III.5	paramètres de maille de la structure relaxée de Mn_4Si_7	100
III.6	Paramètres de maille de la structure relaxée de FeSi_2	102
III.7	Vitesses de groupe à partir des branches acoustiques de FeSi_2	111
III.8	Résumé des temps de relaxations calculés	119
III.9	Résumé des temps de relaxations calculés	119
IV.1	Tableau récapitulatif des conditions de frittage mise en oeuvre pour les siliciures de l'étude	132
IV.2	Paramètres de frittage SPS utilisés sur $\text{MnSi}_{1,7}$	133
IV.3	Résumés des constantes paraboliques de vitesse pour les différents régimes observés à 900 °C pendant 100 h	142
V.1	Compositions chimiques moyennes des deux phases des domaines biphasés des deux interfaces	166
B.1	Enthalpies de migration des différents éléments	198

Liste des tableaux

Annexe A

Fichiers INCAR

A.1 Relaxation

```
ISTART = 0
IBRION = 2
("conjugate-gradient" algorithme)
ISIF = 2
(uniquement positions ions qui sont optimisées, volume et géométrie inchangés l'optimi-
sation de tous les paramètres nécessite ISIF = 3 ISIF=4 fixe le volume mais relaxe la
géométrie)
ENCUT = 450
(précision)
ISPIN = 2
(spin considéré)
ALGO = VeryFast
LREAL = Auto
PREC = High
(algorithme)
SIGMA = 0.2
ISMEAR = 1
(smearing)
NSW = 100
(itérations ioniques)
EDIFF = 1.e-6
(précision système massif + surfaces)
EDIFF = 1.e-4
(précision réactivité)
EDIFFG = -0.02
(critère convergence, forces < 0.02 eV/Å pour itérations ioniques)
```

A.2 Fonctionnelles meta ou hybrides

A.2.1 mBJ

METAGGA = MBJ

A.2.2 HSE06

LHFCALC = .TRUE.
HFSCREEN = 0.2
PRECFOCK = Normal
ALGO = Damped
TIME = 0.4

A.2.3 DFT-D3

IVDW = 11

A.3 DOS

ISTART = 1
IBRION = -1
ISMEAR = -5
NEDOS = 3000
LORBIT = 11

A.4 Méthode DFPT pour le calcul vibrationnel

ISMEAR = 0
SIGMA = 0.05
IBRION = 8
EDIFF = 1E-08
PREC = Accurate
ENCUT = 450
IALGO = 38
LREAL = .FALSE.
LWAVE = .FLASE.
LCHARG = .FLASE.
ADDGRID = .TRUE.

Annexe B

Étude des couples de diffusion par calcul

L'algorithme Nudged Elastic Band permet d'étudier la diffusion des éléments de manière approfondie. Les diffusions de Mn et Fe dans TiFeSi_2 et TiMnSi_2 sont étudiées afin d'identifier les mécanismes mis en jeu lors des couples de diffusion. La structure de TiFeSi_2 sur laquelle est appliquée le calcul est représentée Figure B.1. Cette structure peut être vue comme pseudolamellaire où Mn et Fe se disposent dans un feuillet matérialisé par les liaisons noires entre les atomes. Ils sont séparés par deux interfeuillets de compositions différentes. Soit trois petit feuillets composés exclusivement ou un feuillet composé de Ti et Si.

À titre d'exemple, l'atome représenté en feuillet qui est un atome de Mn ou Fe est considéré comme se déplaçant par mécanisme lacunaire selon les chemins matérialisés sur la figure par des flèches bleues²². Les chemins 1 et 2 représentent deux possibilités, la diffusion à travers les trois feuillets de Si ou le feuillet composé de Ti et Si (chemin 2).

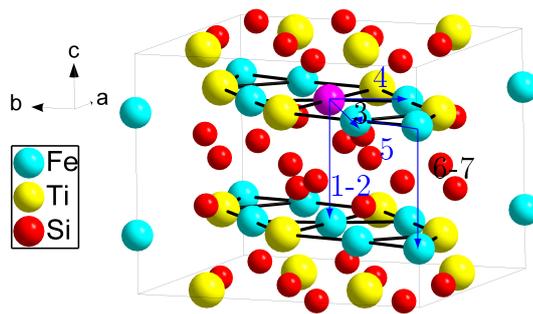


FIGURE B.1 – Schéma représentant la structure cristallographique de TiFeSi_2 [1]

Les résultats de ces chemins sont représentés dans le Tableau B.1. D'une part ils montrent que Fe ne semble pas diffuser plus facilement que Mn de manière significative. La diffusion à travers les trois petits feuillets composés de Si est plus favorable (de l'ordre

²². Les autres chemins sont équivalents par symétrie

Annexe B. Étude des couples de diffusion par calcul

de 1,5 eV) qu'à travers le feuillet composé de Ti et Si. Il semble donc que Ti limite la diffusion du fait de sa taille.

La différence la plus marquée entre les deux composés est dans la diffusion parallèlement à l'axe \vec{c} . Pour les deux chemins 1 et 2, la diffusion est plus favorable dans TiMnSi₂ que dans TiFeSi₂. Ce résultat rejoint à la fois les expériences en oxydation ainsi que les couples de diffusion. Ces deux expériences ont montré une diffusion plus importante dans TiMnSi₂ que dans TiFeSi₂.

Les calculs montrent également que la diffusion à travers les feuillets constitués exclusivement de Si est plus favorable (entre 1,2 et 2,15 eV) qu'à travers les feuillets contenant Ti (entre 4,81 et 6,2 eV) dans les deux structures. Dans ces structures pseudo-lamellaire, Ti agit donc comme un squelette limitant la diffusion dans ces structures expliquant le faible coefficient de diffusion des métaux de transition Mn et Fe dans le couple de diffusion TiMnSi₂/TiFeSi₂. La diffusion des éléments dans ces composés se fera ainsi préférentiellement suivant des canaux composés principalement de Si.

Tableau B.1 – Enthalpies de migration des différents éléments

chemin	1	2	3	4	5	6	7
position 1	(0,5 0,5 0,75)	//	//	//	(0,41 0,75 0,75)	//	//
position 2	(0,5 0,5 0,25)	//	(0,5 0,25 0,75)	(0,91 0,75 0,75)	(0,91 0,75 0,75)	(0,41 0,75 0,25)	//
structure				TiMnSi ₂			
élément diffusant				Mn			
ΔH_m (eV)	1,38	4,81	2,12	4,10	4,12	5,94	1,80
élément diffusant				Fe			
ΔH_m (eV)	1,22	4,64	2,13	3,63	3,50	5,37	1,89
structure				TiFeSi ₂			
élément diffusant				Mn			
ΔH_m (eV)	1,70	4,97	2,18	4,11	4,13	6,20	2,15
élément diffusant				Fe			
ΔH_m (eV)	1,84	4,97	2,20	3,77	3,58	5,63	2,09

Annexe C

Tenseurs élastiques des siliciures

TiSi₂

$$\begin{pmatrix} 309,93194 & 29,95312 & 101,81488 & 0 & 0 & 0 \\ 29,95312 & 318,49734 & 32,18050 & 0 & 0 & 0 \\ 101,81488 & 32,18050 & 402,24640 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 121,01468 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 68,07050 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 103,16956 \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

Mn₄Si₇

$$\begin{pmatrix} 425,59260 & 142,60360 & 119,48002 & 0 & 0 & 0 \\ 142,60360 & 425,59260 & 119,48002 & 0 & 0 & 0 \\ 119,48002 & 119,48002 & 431,17298 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 122,78229 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 159,02696 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 159,02704 \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

FeSi₂

$$\begin{pmatrix} 324,18411 & 94,91858 & 74,97037 & 0 & 0 & 0 \\ 94,91858 & 372,22101 & 115,57832 & 0 & 0 & 0 \\ 74,97037 & 115,57832 & 368,64938 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 126,13418 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 130,48273 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 120,89963 \end{pmatrix} \quad (\text{C.3})$$

TiFeSi₂

$$\begin{pmatrix} 322,42548 & 95,58784 & 105,17708 & 0 & 0 & 0 \\ 95,58784 & 327,17173 & 117,52316 & -0 & 0 & -0 \\ 105,17708 & 117,52316 & 375,98678 & 0 & -0 & -0 \\ 0 & -0 & -0 & 106,30241 & 0 & -0 \\ 0 & 0 & -0 & 0 & 114,86383 & -0 \\ 0 & -0 & 0 & 0 & -0 & 125,95870 \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

Annexe C. Tenseurs élastiques des siliciures

Annexe D

Publication

Crystallographic Features of Phases Involved in the Oxidation of $\text{Ti}_3\text{Ni}_3\text{CrSi}_6$

Florian Brix¹  · Léo Portebois¹ · Michel François¹ · Stéphane Mathieu¹ · Michel Vilasi¹

Received: 9 January 2017
© Springer Science+Business Media New York 2017

Abstract The oxidation behaviour of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ and $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ was studied in air both at 1000 and 1100 °C. The formation of the oxidation products and the phase transformation were characterized by in situ X-ray diffraction and SEM-FEG *post-mortem* observations. The crystal structure of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ was also determined using powder X-ray diffraction and Rietveld refinement in order to describe this phase as a pseudolamellar structure comparable to the one of $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$. Results evidenced that diffusion in solid state governs the oxidation rate of these silicides. $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ oxidation rate was assessed as being one order of magnitude lower than the one of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$, while this latter readily transformed into $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ during the first time of oxidation. The understanding of this particular behaviour in which the oxidation rate of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ was not affected by the phase transformation implied to consider the crystallographic lamellar features of these compounds that play a major role in the diffusion of the most oxidizable elements.

Keywords Silicides · Oxidation · Phase transformation · Crystal structure

✉ Florian Brix
florian.brix@univ-lorraine.fr

Léo Portebois
leo.portebois@univ-lorraine.fr

Michel François
michel.francois@univ-lorraine.fr

Stéphane Mathieu
stephane.mathieu@univ-lorraine.fr

Michel Vilasi
michel.vilasi@univ-lorraine.fr

¹ Institut Jean Lamour - UMR 7198, Université de Lorraine, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Introduction

Intermetallic compounds [1, 2] offer promising perspectives in the frame of the continuous demand for materials with improved properties. Among them, silicides have demonstrated their capability to protect various refractory alloys from aggressive environments at high operating temperatures. They constitute, for example, potential protective coatings for V-alloys envisaged as cladding material for sodium cooled IV generation of nuclear reactors [3, 4] but also for Nb [5, 6]- or Mo [7]-based substrates for new generations of structural materials for aero-engines.

Focusing on the protection of Nb alloys, silicides diffusion coatings [8–10] based on the complex X–X'–Cr–Si system (with X = Ti, Nb and X' = Fe, Co or Ni) currently provide the most efficient protection against high temperature degradation on a large range of conditions [11, 12]. They consist of multi-layered silicide systems combining an elevated thermal stability up to 1200 °C, and a high oxidation resistance attributed to the formation of a duplex silica and chromia scale. Several silicides, among which the $X_3X'_3CrSi_6$ (space group $P4_2/mbc$), were identified in these stacks of silicide layers as having suitable mechanical properties on a large range of temperature in contrast to many refractory intermetallics ($MoSi_2$, $NbSi_2$, $NbAl_3$, etc.) [13]. They are thus not susceptible to catastrophic damage (peeling) at moderate temperatures which is a great advantage regarding their potential application.

Portebois et al. [14] studied the oxidation behaviour at high temperature (1100–1300 °C) of pure $Ti_3X'_3CrSi_6$ compounds with X' = Fe, Co and Ni. They demonstrated that even if these compounds have the same crystal structure and equal Si content, their oxidation resistance was quite different according to the nature of X'. As an example, the Ni-containing phase presented a very high oxidation rate at 1300 °C in comparison with the Fe- and Co-containing samples. Authors also highlighted that depending on the testing temperature and on the nature of X', $Ti_3X'_3CrSi_6$ compounds underwent a phase transformation to $Ti_4X'_4Si_7$ (Eq. 1) or to TiX'_2Si_2 (Eq. 2) during the selective oxidation of silicon and chromium.



Despite these phase transformations, thermogravimetric measurements revealed that the oxidation rate of these materials did not change with time. This result was not the one expected since the oxidation rate of $Ti_4X'_4Si_7$ was reported to be smaller than the one of $Ti_3X'_3CrSi_6$ by an order of magnitude [15, 16].

In the present paper, we proposed to focus our attention on the oxidation behaviour of $Ti_3(Ni,Cr)_3CrSi_6$ and $Ti_4Ni_4Si_7$. The formation of the oxidation products and the successive phase transformation were characterized both by in situ X-ray diffraction and SEM *post-mortem* observations. The crystal structures of these compounds were also determined using powder X-ray diffraction, and the results were used to describe phase transformation observed during high temperature oxidation.

Experimental Procedures

For this study, two Ni-containing silicides with the formulations $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ were manufactured using the powder metallurgy route. The first step consisted of an inductive melting of stoichiometric mixtures of pure metals and silicon (high-purity Ni, Ti, Cr and Si) in a water-cooled copper crucible in 800 mbar of Ar pressure. Then, the ingots were hand-crushed into powder until a grain size of less than 80 μm was obtained. A sample of the powder was retained for X-ray characterization. The rest was densified by uniaxial hot pressing in an Ar atmosphere during 4 h at 1200 °C and under 27 MPa to produce dense samples ($\rho_{\text{exp}} > 97\% \rho_{\text{theo}}$).

SEM characterizations were performed with a SEM-FEG JEOL J7600F equipped with an energy-dispersive spectrometer (20 mm² SDD detector). Before observations and analyses, samples were ground on wet SiC paper starting from grade 1200 up to 4000 before final polishing with a tightly woven cloth and 1 μm diamond paste. EDS measurements were taken at a voltage of 15 kV and 20 nA. TiSi_2 , NiSi_2 and CrSi_2 were used for the calibration of Ti ($K\alpha$), Ni ($L\alpha$), Cr ($K\alpha$) and Si ($K\alpha$), respectively (Si was also calibrated with CrSi_2). Table 1 presents the average measured compositions of both as-pressed compounds.

The crystal structure of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ was studied by X-ray diffraction (XRD) on powder confined in a glass capillary using a Bruker D8 diffractometer with a θ – 2θ Bragg–Brentano geometry and monochromatic $\text{Mo } k\alpha_1$ radiation (0.7093 Å). The patterns were first used in the ‘profile matching’ mode of Fullprof using Le Bail decomposition [17] in order to refine the cell and profile parameters. The peak shape profile was fitted by using the Thomson–Cox–Hasting pseudo-Voigt function. Then taking into account the chemical composition of compound, the occupancy of atoms in the structure was determined.

Phase transformation and formation of oxidation products were also investigated in function of time and temperature using the Philips X’Pert Pro diffractometer with $\text{Cu } k\alpha_1$ radiation (1.5418 Å) equipped with a furnace. The oxidizing atmosphere was laboratory air. Measurements were taken at ambient, from 600 to 900 °C with a step of 100 °C, at 950 and 1000 °C. Once the temperature of the furnace reached 1000 °C, the measurement was continuously repeated during 9 h and each measurement lasted 30 min. The crystal structures of the detected phases were identified by matching the characteristic X-ray diffraction peaks with International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Isothermal oxidation tests were conducted at 1100 °C using a symmetric SETARAM TAG1750 device equipped with a double furnace system. The tested sample was hung in the first furnace, and an inert reference sample was suspended

Table 1 Measured chemical composition (EDS) of $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ (at.%)

Element	Ni	Ti	Si	Cr
$\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$	26.6	26.6	46.8	/
$\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$	17.7	24.9	45.7	11.7

in the second furnace to balance the system. Both were hung in the hot zones of the furnaces by platinum wires. Industrial dry air was introduced into the reaction chamber at a flow rate of 1.5 L h^{-1} . Each sample was heated at $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ up to the test temperature.

Results

Diffraction pattern of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ was first modelled (Fig. 1) in the ‘profile matching’ mode of Fullprof in order to refine the cell and profile parameters knowing that $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ crystallized in $P4_2/mbc$ space group.

The composition $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$, varied from that of the $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$ prototype [18]. Therefore, the Cr occupancy of Cr-containing crystallographic sites were optimized and the final Rietveld refinement parameters led to satisfactory confidence factors ($R_F = 4.2\%$, $R_B = 6.8\%$ and $\chi^2 = 2.52$). After the refinement, an uncertainty on occupancy ratios of chromium on disordered Ni/Cr sites remained due to the impossibility to discriminate two atoms with a close electronic structure like Ni and Cr with this method. However, the Rietveld refinement gave an estimated repartition of $\frac{3}{4}$ Cr and $\frac{1}{4}$ Ni on TT sites in good agreement with the compositions shown in Table 1. This estimation was necessary for the following crystallographic description.

Both $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ structures can be described as atomic planes stacking along the b-axis; they can therefore be considered as pseudolamellar structures (Fig. 2). Main features of these pseudolamellar structures are reported in

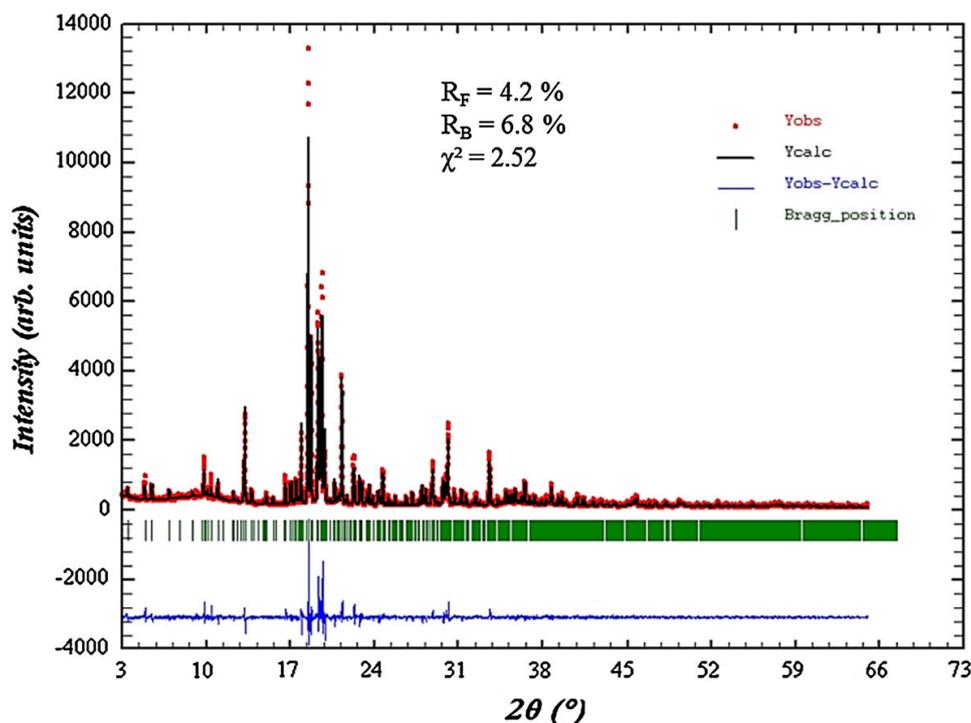


Fig. 1 Observed (red), Rietveld calculated (black) and difference (blue) XRD patterns for $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$). The vertical bars indicate the Bragg positions (Color figure online)

Table 2. Using this description, it is straightforward that the structures of the two compounds are very similar one of the other. Indeed, stacking period of both silicides is similar (4.9343 Å for $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ to compare with 4.9065 Å for $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$), and the layers and interlayers compositions are quite close, respectively, mainly occupied by Ti and Si or by Ni.

The isothermal oxidation of both samples was studied by thermogravimetry at 1100 °C for 45 h (Fig. 3). Both samples exhibited high oxidation resistance regarding their low final mass gains (respectively, 0.17 and 0.52 mg cm⁻² for $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$). Mass change curves followed continuous parabolic-like kinetic in function of time. The plot of weight changes $\Delta m/S$ versus the square root of time gave straight lines showing that diffusion in the solid state governed the overall oxidation mechanism at this temperature. This representation allowed the determination of parabolic constants of oxidation (k_p) of 1.96×10^{-13} and 1.80×10^{-12} g² cm⁻⁴ s⁻¹ for $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$, respectively. Then k_p values differed from a factor 9 between these two silicides.

The oxidation behaviour of the $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ compound was also studied using in situ XRD from 600 °C up to 1000 °C in air. Figure 4 presents X-ray diffraction patterns drawn with Bruker's software DiffracPlus at various temperatures. Below 900 °C, only the X-ray peaks of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ were observed. From 900 °C, peaks of $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and TiO_2 simultaneously appeared. Chromia was clearly detected after 2 h at 1000 °C. X-ray peaks of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ continuously decreased with time traducing an increase in both $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and oxide layer thicknesses. Then, the phase transformation of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ into $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ readily happened at the very beginning of the oxidation process.

The cross sections of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ after in situ XRD measurements and after 100 h of oxidation at 1100 °C are presented in Fig. 5a, b, respectively. Whatever the considered sample, the oxidation reaction led to the formation of a well adherent and convoluted oxide scale mainly composed of Cr_2O_3 and containing also TiO_2 , under which a $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ layer grew. The $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ /oxide layer interface presents numerous discontinuities with metallic protrusions towards the oxide scale.

In the case of the sample oxidized in the in situ XRD measurement conditions (Fig. 5a), the average oxide scale thickness reached 0.5 μm, and the $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ layer has grown on approximately 3 μm. Concerning the 100 h of exposition at 1100 °C (Fig. 5b), the oxide scale thickness was about 4 μm and the $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ layer was formed on 22 μm in average. The composition of the $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ layer, determined by

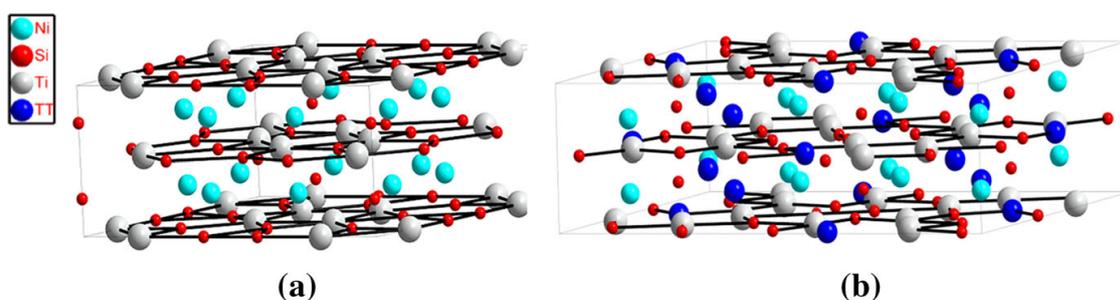
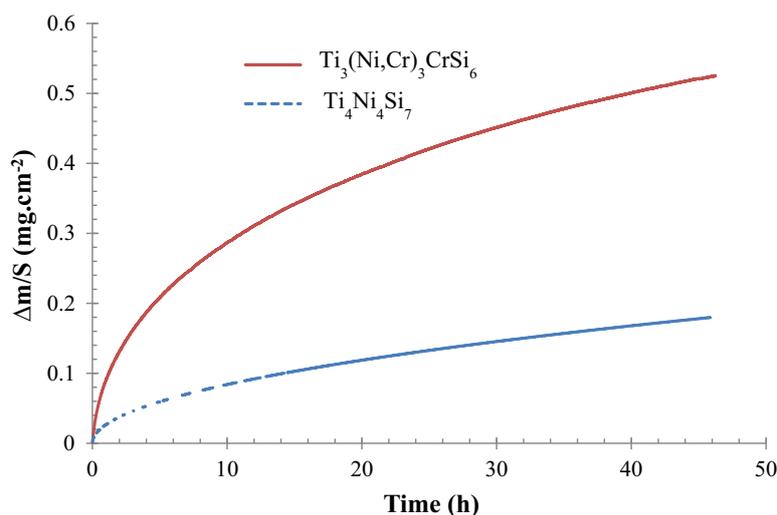
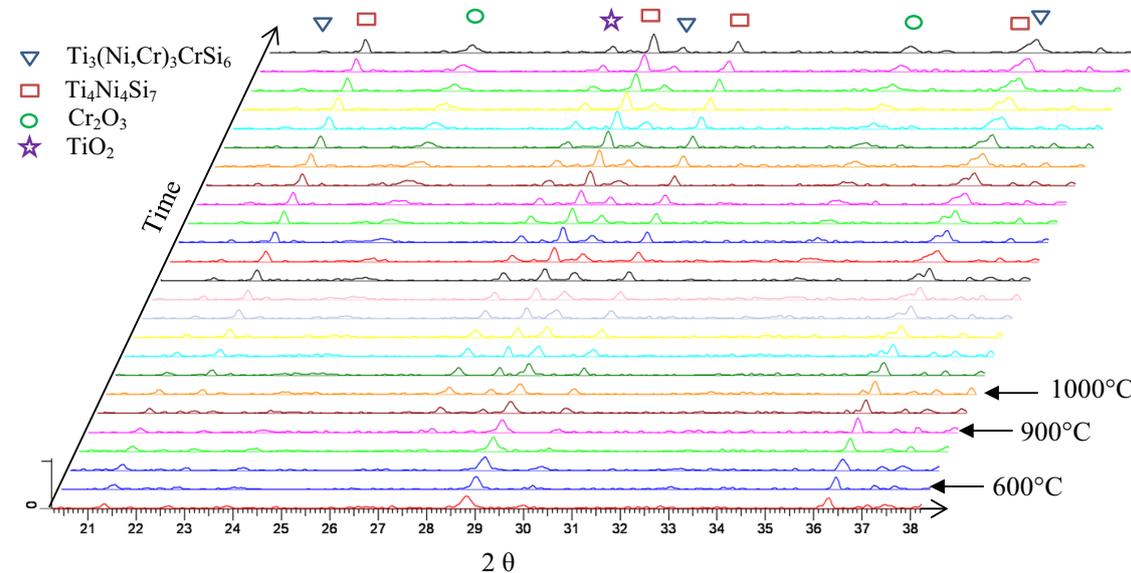


Fig. 2 a $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and b $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ described highlighting their pseudolamellar features (TT site is Ni/Cr site)

Table 2 Pseudolamellar description of $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$

Sample	$\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ [19]	$\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$
Stacking period (\AA)	4.9343	4.9065
Layer composition (at.%)	$\text{Ti}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$	$\text{Ti}_{0.33}\text{Si}_{0.55}\text{Cr}_{0.08}\text{Ni}_{0.03}$
Interlayer composition (at.%)	$\text{Ni}_{0.80}\text{Si}_{0.20}$	$\text{Ni}_{0.60}\text{Si}_{0.25}\text{Cr}_{0.15}$
Space group	$I4/mmm$	$P4_2/mbc$

**Fig. 3** Thermogravimetric curves recorded for $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ over 45 h at 1100 °C in air**Fig. 4** X-ray diffraction patterns recorded in situ during heating followed by the first hours of oxidation at 1000 °C in air of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$

EDS, remains the same whatever the oxidation treatment. No composition gradient was identified through the $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ layer in both cases. A few amount of dark grey precipitates were detected both in $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ and in $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ and EDS

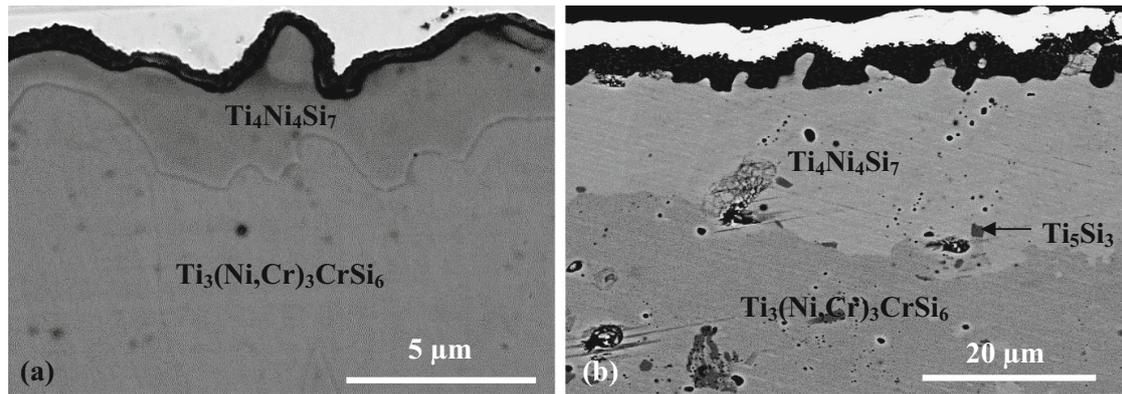


Fig. 5 Cross section of single phased $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ **a** after 9 h 30 at 1000 °C (in situ XRD measurements) and **b** after 100 h isothermal exposure at 1100 °C in air showing the phase transformation into $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$. The oxide layer in **b** is composed of Cr_2O_3 and TiO_2

analyses revealed that their compositions corresponded to the Ti_5Si_3 phase. Small pores were also observed in the sample oxidized at 1100 °C, but we cannot ascertain that they were not present in the as-sintered $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ sample.

Thermogravimetric tests for 45 h at 1100 °C followed by XRD measurements (not shown in this work) were also conducted on pure $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$. They revealed that oxidation products were SiO_2 and TiO_2 , and no phase transformation was observed.

Discussion

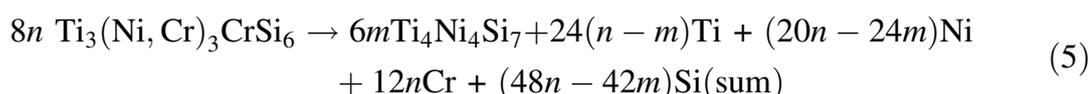
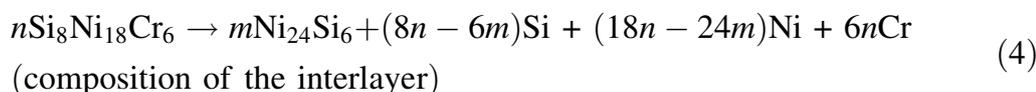
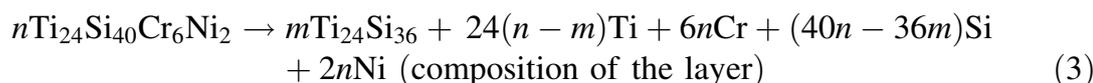
The characterization of the oxidation behaviour of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ at 1100 °C using thermogravimetry indicated that the mass change in function of time evolved according to a parabolic law. Consequently it can be assumed that the oxidation rate in such case is diffusion controlled. Considering now the results obtained during in situ XRD measurements, it was observed that the phase transformation underwent by $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ occurred readily in the earliest stage of the oxidation reaction. Regarding Eq. (1), this phase transformation was mainly induced by the selective oxidation of chromium.

As the oxidation rate of pure $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ was lower than that of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ by one order of magnitude, modifications in terms of kinetic of oxidation were expected measuring mass change versus time of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ (Fig. 3). However, such a behaviour was not observed and the oxidation rate of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ remained continuous and the oxidation products remains the same in function of time over the 45 h of exposure in air at 1100 °C. It is also important to highlight that a significant thickness of silicide was affected by the phase transformation as the transformation front was as deep as 13 μm after 45 h (not shown in this work) and 22 μm after 100 h of oxidation. These observations lead to the conclusion that the diffusion of chromium and silicon species from the $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6/\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ interface to the $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7/\text{oxide}$ scale interface is not a step controlling the oxidation rate of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$.

This particular behaviour can be understood regarding the common features of the crystal structures of both silicides. Rietveld refinement used in the present study allowed to describe the $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ and to determine occupancy ratios for all crystallographic positions in the cell. The location of reactive elements is highlighted using a pseudolamellar description of these structures. Figure 6 presents a layer-by-layer view of these lamellar compounds using the same direction.

The stacking period did not change to a large extent (4.9343 and 4.9065 Å resp.) during the phase transformation of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ into $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$, and it can be observed that it is mainly the Cr composition in the interlayer and in the layer which changed consequently. With such similarities in the structures, it can be suggested that the phase transformation did not affect chromium and silicon diffusions which can occur through the interlayer of the $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ compound. As a consequence, the oxidation rate of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ was not affected by the formation of $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$.

However, this view did not highlight the volume change occurring during oxidation. To obtain a complete description, the crystallographic data were used to perform an accurate atomic balance. Both the measured stoichiometries of phases and atomic densities in layers were considered to write Eqs. 3–5. Equations 3 and 4 correspond to the modifications undergone layer by layer when the $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ compound transforms into $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$. Equation 5 corresponds to the sum of Eqs. 3, 4 to outline the formula units of each phase.



As a working hypothesis, it was considered that the limiting element was Ni, i.e. it was assumed that Ni is not oxidized during oxidation, this hypothesis being in total agreement with nature of the oxidation products formed at the top of the $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ samples after oxidation. As a consequence, $(20n - 24m)\text{Ni} \leq 0$ or, using $n = 1$ the value of m should be inferior or equal to 0.833. Now, considering $m = 0.833$, it can be deduced that 4 atoms of Ti, 13 of Si and 12 of Cr

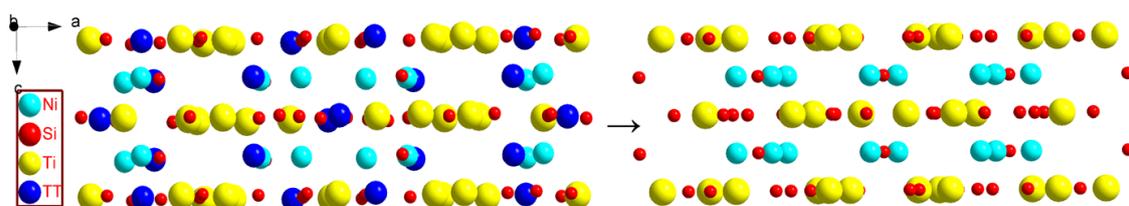


Fig. 6 Phase transformation of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ into $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ described highlighting their pseudolamellar structures

are released during the phase transformation and a part unknown of those atom will form the protective oxide layer.

Considering the maximum amount ($m = 0.833$) of $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$, formed during oxidation, the volume change for this phase transformation can be calculated. This volume contraction can be understood considering atomic densities of the limiting element Ni of $1.56 \times 10^{28} \text{ atom m}^{-3}$ in $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ and $2.046 \times 10^{28} \text{ atom m}^{-3}$ in $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$. Indeed, a given amount of Ni can form a limited volume of $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$. This result allows an estimation of a volume contraction as large as 24 vol.%. Then, a higher volume of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ is necessary to produce a given volume of $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$. This large volume change was not straightforward observing cross sections after oxidation although a few pores were evidenced (but their origin was not clear). It can be suggested that this volume change can explain the morphology of the $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ /oxide interface observed in this study. Indeed, formation of protrusion was observed either at 1000 and 1100 °C. Then, this sort of pegging of the oxide scale might be attributed to the volume change associated with this phase transformation.

This behaviour indirectly demonstrated the remarkable mechanical behaviour of the $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ and $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ compounds at high temperature since macroscopically, no cracks were observed in the cross sections after oxidation, whereas this transformation should be associated with high stress levels in the sublayer taking into account the volume contraction of 24 vol.%. Such a high mechanical resistance was already observed in the work of Knittel et al. [11] in which $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ coatings deposited on a Nb-based alloy exhibited lifetime limit greater than 2500 cycles at 1100 °C (1 h at 1100 °C–10 min at room temperature) without any brittle behaviour or oxide spalling.

Considering the previous results reported by Portebois et al. [14] obtained for $\text{Ti}_3(\text{X}',\text{Cr})_3\text{CrSi}_6$, the atomic concentration of X' (the less oxidizable element) was reported to be higher for $\text{X}' = \text{Fe}$ (24.2 at.%) and $\text{X}' = \text{Co}$ (21.3 at.%). As a consequence, the volume contraction is lower for these compounds. It was estimated at 6.2 vol.% and around 12 vol.% for $\text{X}' = \text{Fe}$ and Co , respectively. This could explain the difference of oxidation behaviour versus temperature observed by the authors at very high temperature. Indeed, the $\text{Ti}_3(\text{X}',\text{Cr})_3\text{CrSi}_6$ compound with $\text{X}' = \text{Ni}$ displayed high and linear oxidation rate at 1300 °C when the same compounds containing Fe and Co underwent parabolic oxidation.

Conclusions

The oxidation behaviour of intermetallic single phases $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ and $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ were considered in the present study. Results demonstrated that the phase transformation of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ into $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ readily occurs in the earliest step of oxidation in air. This phase transformation did not affect the oxidation rate of $\text{Ti}_3(\text{Ni,Cr})_3\text{CrSi}_6$ while the one of the $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ was one order of magnitude lower. This particular behaviour can be explained considering the crystallographic similarities of these compounds. Indeed, the description according a pseudolamellar view evidenced that stacking period did not change during transformation and this

could explain why chromium and silicon diffusion was not affected. The crystal structure determination also allowed to assess a volume change associated with the phase transformation of about 24 vol.%. This very significant volume contraction could not be deduced from simple cross-sectional observation and can explain the ‘rumpling’ observed at the $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ /oxide scale interface. It is expected that such data will help the design of protective coatings composition in the future.

Acknowledgements The authors wish to acknowledge the members of the common service of microscopy and microanalyses (SCMEM) of the Faculty of Sciences and Technologies of Nancy (France).

References

1. M. Yamaguchi, H. Inui and K. Ito, *Acta Mater.* **48**, 2000 (307–322).
2. G. W. Meetham and M. H. Van de Voorde, *Materials for High Temperature Engineering Applications*, (Springer, Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000).
3. N. Chaia, S. Mathieu, T. Cozzika, F. Rouillard, C. Desgranges, J. L. Courouau, C. Petitjean, N. David and M. Vilasi, *Corros. Sci.* **66**, 2013 (285–291).
4. S. Mathieu, N. Chaia, M. Le Flem and M. Vilasi, *Surf. Coat. Technol.* **206**, 2012 (4594–4600).
5. B. P. Bewlay, M. R. Jackson, P. R. Subramanian and J.-C. Zhao, *Metall. Mater. Trans. A* **34**, 2003 (2043–2052).
6. S. Priceman and L. Sama, *Electrochem. Technol.* **6**, 1968 (315–326).
7. A. Lange, R. Braun and M. Heilmaier, *Oxid. Metal.* **84**, 2015 (91–104).
8. S.-C. Kung and R. A. Rapp, *Oxid. Metals* **32**, 1989 (89–109).
9. S. C. Kung and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1988 (731–741).
10. M. A. Harper and R. A. Rapp, *Oxid. Metals* **42**, 1994 (303–333).
11. S. Knittel, S. Mathieu, L. Portebois, S. Drawin and M. Vilasi, *Surf. Coat. Technol.* **235**, 2013 (401–406).
12. L. Portebois, S. Mathieu, Y. Bouizi, M. Vilasi and S. Mathieu, *Surf. Coat. Technol.* **253**, 2014 (292–299).
13. H. J. Grabke and G. H. Meier, *Oxid. Metals* **44**, 1995 (147–176).
14. L. Portebois, S. Mathieu, S. Knittel, L. Aranda and M. Vilasi, *Oxid. Metals* **80**, 2013 (243–255).
15. F. Zamoum, PhD Thesis, Université Nancy 1, (2008).
16. F. Zamoum, T. Benlaharche, N. David, R. Podor and M. Vilasi, *Intermetallics* **16**, 2008 (498–507).
17. A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **23**, 1988 (447–452).
18. M. Vilasi, G. Venturini, J. Steinmetz and B. Malaman, *J. Alloys Compd.* **194**, 1993 (127–132).
19. W. Jeitschko, A. G. Jordan and P. A. Beck, *Trans. Metal. Soc. AIME* **245**, 1969 (335–339).

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] J. Steinmetz and B. Roques. Une famille de siliciures ternaires isotypes de V_6Si_5 : $(T, T')_6Si_5$ où $T = V, Cr, Mn$ et $T' = Ti, Nb, Ta$. *J. Less-Common Met.*, 52(2) :247–258, April 1977.

BIBLIOGRAPHIE

Résumé

Le déploiement constant de nouveaux réseaux de capteurs dans des endroits confinés des turbomachines ou difficilement accessibles nécessite l'apport d'énergie pour alimenter ces capteurs. De nombreuses recherches s'orientent donc sur une alimentation à demeure des capteurs afin de monitorer de nouveaux composants.

Une voie possible d'alimentation (à demeure) est l'utilisation de modules thermoélectriques afin de convertir l'énergie thermique issue de la combustion dans les turbines. Parmi les matériaux thermoélectriques utilisables dans ce genre d'applications (au-delà de 700 °C), les siliciures semblent constituer la famille la plus prometteuse.

Le sujet de cette thèse est l'étude de siliciures connus pour leurs résistances à l'environnement en température afin de réaliser des modules thermoélectriques pouvant fonctionner à des températures de l'ordre de 700 °C. À cette fin, différents représentants de la famille des siliciures ont été étudiés par calcul *ab initio* à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cet outil a permis de calculer leurs propriétés thermoélectriques potentielles et a montré que les deux meilleurs candidats à des applications bon marché étaient les disiliciures de manganèse et de fer. Le calcul a également permis de montrer le caractère métallique de nombreux siliciures ternaires.

Les siliciures prometteurs ont été élaborés par frittage et leur vieillissement ainsi que les coefficients de dilatation thermique ont été étudiés. Ces connaissances ont permis de mettre au point des modules thermoélectriques à base de siliciures résistants à 900 °C sous air. Bien que possédant des propriétés thermoélectriques modestes, leur résistance à l'oxydation à haute température permet d'envisager la fabrication de modules thermoélectriques.

Mots-clés: matériaux thermoélectriques, oxydation, siliciures, théorie de la fonctionnelle de la densité

Abstract

The constant deployment of new sensors networks in confined areas of turbomachines or difficult to access, requires the input of energy to power these sensors. Many researches are thus focused on a permanent power supply of sensors to monitor new components.

One possible way of permanent power supply is the use of thermoelectric modules to convert the thermal energy from combustion into the turbines. Among the thermoelectric materials, silicides seem to be the most promising family for high temperature applications (above 700 °C).

The subject of this thesis is the study of silicides known for their high temperature oxidation resistance in order to produce thermoelectric modules that can operate at optimal temperatures around 700 °C. To this end, different representatives of the silicide family have been studied by *ab initio* calculation using the density functional theory. This tool allowed to calculate their potential thermoelectric properties and showed that the two best candidates for cheap applications were the disilicides of manganese and iron. The calculation also showed the metallic character of many ternary silicides.

The promising silicides were developed by sintering method and their aging as well as their coefficients of thermal expansion were studied. This knowledge has made it possible to develop thermoelectric modules based on silicides resistant to 900 °C in air. Although possessing modest thermoelectric properties, their resistance to high temperature oxidation makes it possible to envisage the manufacture of thermoelectric modules.

Keywords: Thermoelectric materials, oxidation, silicides, density functional theory.