

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT DE COMPOSITES THERMOÉLECTRIQUES  $\text{Mg}_2\text{Si}$  /  $\text{MoS}_2$  EXTRUDÉS  
À CHAUD

ADRIEN BERCEGOL

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

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

DÉCEMBRE 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉVELOPPEMENT DE COMPOSITES THERMOÉLECTRIQUES  $Mg_2Si$  /  $MoS_2$  EXTRUDÉS  
À CHAUD

présenté par : BERCEGOL Adrien

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

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

M. TEYSSEDOU Alberto, Ph. D., président

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

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

M. MARTINU Ludvik, Ph. D., membre

## DÉDICACE

*À ma famille*

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de recherche MM. Remo A. Masut et Sylvain Turenne, pour m'avoir accepté à la maîtrise et proposé un projet de recherche original et complet. Ils ont su me donner la motivation nécessaire aux longues manipulations expérimentales, m'ont apporté une précieuse aide dans le travail d'analyse des résultats, ainsi que de synthèse lors de l'écriture de l'article et de ce présent mémoire.

Ma profonde reconnaissance va aussi à Dimitri Vasilevskiy, qui m'a toujours guidé, me transmettant de précieux savoir-faire dès mes premiers jours au laboratoire de thermoélectricité, et m'assistant dans la préparation du talk à la conférence internationale de Wuhan. Je tiens aussi à remercier tout particulièrement Mohsen K. Keshavarz, qui m'a appris toutes les méthodes de production et de caractérisation du  $\text{Mg}_2\text{Si}$  mises en œuvre au cours de cette maîtrise, mais surtout qui a su me transmettre la rigueur et l'abnégation nécessaires pour mener à bien un projet de recherche à dominante expérimentale.

J'aimerais aussi exprimer ma gratitude envers Vianney Christophe, Paul Verdier, Anna Steiner, et Étienne Doiron avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler au quotidien au laboratoire. Grâce à nos longues discussions, de nombreuses idées ont pu germer et être expérimentées. Je remercie d'ailleurs tout particulièrement Paul d'incarner l'avenir du projet de recherche.

Ensuite, j'aimerais remercier mes collègues de bureau pour l'ambiance de travail détendue et agréable, ainsi que Nima Nateghi, Arslane Bouchemit, Philippe Plamondon, Josée Laviolette, et tous les autres personnels de Polytechnique Montréal que j'oublie pour leurs conseils toujours avisés.

Enfin, je pense à mes amis à Montréal, les colocataires, le Boréal Madrid, et aussi à ceux que je retrouverai bientôt en France, notamment la Croue. Ils sont une grande source de motivation et m'ont soutenu au quotidien. Je leur en suis reconnaissant. Enfin, je termine ces remerciements avec ma chère famille, Pauline, Luc, Papa et Maman, à laquelle je dédicace ce mémoire.

## RÉSUMÉ

Les modules thermoélectriques (TE) permettent la conversion directe d'énergie thermique en énergie électrique. Leur utilisation dans la récupération de chaleur résiduelle sur les sites industriels, ou dans le secteur automobile, conduirait à de précieuses économies d'énergies, à une heure où la rationalisation de la consommation énergétique est sur toutes les lèvres. On se focalise ici sur le siliciure de magnésium ( $Mg_2Si$ ), un semi-conducteur aux propriétés prometteuses pour les applications TE dans la gamme de température 500 K – 800 K. Il est particulièrement populaire grâce à la relative abondance, au caractère peu onéreux et à la non-toxicité des éléments qui le composent. Dans le cadre de cette étude, il est produit pour la première fois par extrusion à chaud, un procédé facilement adaptable à la production industrielle à grande échelle. Les matériaux de base ( $Mg_2Si$  et  $MoS_2$ ) sont broyés dans un pot scellé, avant que la fine poudre ne soit chargée dans le cylindre d'extrusion. Elle est ensuite poussée à travers la filière à 788 K, sous une pression garantissant une vitesse de sortie constante, fixée entre 0.1 et 1 mm/min. Les flocons de  $MoS_2$  agissent comme lubrifiant solide lors de l'extrusion, facilitant la densification, avec une concentration optimale de 2 at. %. Uniformément répartis dans la matrice de  $Mg_2Si$ , ils agissent probablement comme centres de diffusions pour les phonons, provoquant une réduction de la conductivité thermique des composites produits. Cette interprétation n'a toutefois pas été confirmée par l'utilisation de flocons de  $WS_2$ , aux propriétés analogues. L'oxydation est un enjeu majeur pour les composés à base de  $Mg_2Si$ , et en particulier pour nos échantillons extrudés à chaud. Les résultats d'analyse dispersive en énergie (EDS) ont montré qu'on trouve l'oxygène préférentiellement aux joints de grains. Un séquençage du procédé de production a montré qu'il était incorporé à la suite du broyage. Notre étude désigne la résistivité à température ambiante  $\rho_{RT}$  comme caractéristique du taux d'oxydation d'un échantillon, et un recuit sous atmosphère protectrice comme une manière de diminuer sa valeur, ainsi que de chasser l'oxygène des composites extrudés à chaud. L'application du traitement thermique permet d'obtenir une valeur maximale de  $zT = 0.29$  à 700 K, qui reste toutefois inférieure à celle de 0.39 à 700 K mesurée pour un thermoélément commercial. L'étude présentée valide l'approche de l'extrusion à chaud pour la production de  $Mg_2Si$  avec inclusions de  $MoS_2$ , et appelle à une optimisation des paramètres de fabrication pour cette classe de composites TE.

## ABSTRACT

Thermoelectric (TE) modules allow to directly convert thermal energy into electrical energy. Their use to recover waste heat from the industrial and automotive sector would lead to precious energy savings, as every public policy tends to rationalize our energetic use. This study focuses on magnesium silicide ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ), which is attractive for TE applications in the 500 K – 800 K temperature range. It is of particular interest due to its abundant, inexpensive and non-toxic constituent elements. In this work, we propose a hot extrusion method favourable for large-scale industrial production, where the starting materials ( $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{MoS}_2$ ) are milled together in a sealed vial. The resulting powder is then loaded into the extrusion cylinder and pushed through the die at a constant extrusion speed fixed between 0.1 and 1 mm/min. The  $\text{MoS}_2$  flakes act as solid lubricant during the extrusion process, thus facilitating material densification, with an optimal concentration of 2 at. %. Uniformly dispersed throughout the  $\text{Mg}_2\text{Si}$  matrix, they might act as phonon scattering centers, thus reducing the thermal conductivity of the produced composites. This interpretation could not be confirmed by using  $\text{WS}_2$  flakes, despite their similar electronic and structural properties. Oxidation is a major issue for  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -based composites, and in particular for our hot extruded samples. Electron dispersive spectroscopy (EDS) has shown high oxygen concentrations, especially at the grain boundaries. By sequencing the production process, we could point out that it forms after the milling step. Our study designates the room temperature resistivity  $\rho_{RT}$  as a signature of the oxidation level of a sample, and the annealing under protective atmosphere as a way to remove the oxygen from our composites and lower the  $\rho_{RT}$  value. Applying this thermal treatment leads to  $zT = 0.29$  at 700 K, a value that remains lower than  $zT = 0.39$  at 700 K, which was measured for a commercial  $\text{Mg}_2\text{Si}$  leg. These results validate the hot extrusion approach and open the way for further investigation to optimize the processing parameters for the  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MoS}_2$  composites.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE .....	III
REMERCIEMENTS.....	IV
RÉSUMÉ .....	V
ABSTRACT.....	VI
TABLE DES MATIÈRES .....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES .....	XI
LISTE DES SIGLES, ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES.....	XV
CHAPITRE 1     CONTEXTE SCIENTIFIQUE, TECHNOLOGIQUE ET REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	1
1.1     Principes généraux .....	1
1.1.1     Des effets thermoélectriques.....	1
1.1.2     Efficacité théorique et figure de mérite .....	2
1.1.3     Feuille de route thermoélectrique .....	5
1.2     Défis actuels de la thermoélectricité .....	6
1.2.1     Différentes classes de matériaux thermoélectriques .....	6
1.2.2     Conductivité électrique $\sigma$ et thermique $\lambda$ .....	7
1.2.3     Méthodes de réduction de la conductivité thermique .....	8
1.3     Le siliciure de magnésium .....	9
1.3.1     Généralités .....	9
1.3.2     Structure cristalline .....	10
1.3.3     Procédés de fabrication .....	11
1.3.4     Propriétés électroniques .....	11

1.3.5	Oxydation.....	12
1.4	Le disulfure de molybdène et le disulfure de tungstène .....	14
CHAPITRE 2 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL .....		16
2.1	Production des échantillons .....	16
2.1.1	Matériaux de base .....	16
2.1.2	Broyage .....	18
2.1.3	Extrusion.....	18
2.1.4	Recuit sous atmosphère inerte .....	21
2.1.5	Densité apparente.....	21
2.2	Caractérisation des échantillons.....	23
2.2.1	Propriétés thermoélectriques.....	23
2.2.2	Propriétés électroniques .....	28
2.2.3	Diffraction par rayons X (XRD).....	32
2.2.4	Microscopie électronique à balayage (SEM).....	35
CHAPITRE 3 ARTICLE 1 « HOT EXTRUDED POLYCRISTALLINE Mg <sub>2</sub> Si WITH EMBEDDED XS <sub>2</sub> NANO-PARTICLES (X : Mo, W) ».....		39
3.1	Abstract .....	40
3.2	Introduction.....	40
3.3	Experimental methods .....	42
3.4	Results.....	43
3.4.1	Production steps.....	43
3.4.2	Crystalline and chemical properties.....	45
3.4.3	Transport and TE properties .....	47
3.5	Discussion .....	49
3.6	Conclusion .....	52



3.7	Acknowledgements.....	53
CHAPITRE 4 RESULTATS COMPLEMENTAIRES.....		54
4.1	Résistivité et recuit.....	54
4.1.1	Montage à effet Hall .....	54
4.1.2	zT-Scanner .....	56
4.2	Composition chimique des échantillons .....	60
4.2.1	Homogénéité des échantillons .....	61
4.2.2	Oxydation superficielle et oxydation en profondeur .....	62
4.2.3	Influence du recuit .....	63
4.2.4	Type d'oxyde obtenu .....	66
4.3	Séquençage du procédé de production.....	69
4.3.1	Protocole expérimental .....	69
4.3.2	Caractérisation des échantillons produits.....	71
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE.....		74
5.1	Oxydation.....	74
5.1.1	Source et répartition de l'oxygène .....	74
5.1.2	Effet de l'attaque chimique.....	75
5.2	Résistivité à température ambiante $\rho_{RT}$ .....	76
5.2.1	Durée et température du recuit.....	76
5.2.2	Un phénomène thermiquement activé ?.....	77
5.2.3	Modélisation du recuit .....	79
5.3	Performances TE des composites produits .....	80
CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....		82
BIBLIOGRAPHIE .....		84

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 Masse volumique théorique des composites $Mg_2Si:Sb$ (0.5 at. %) + $XS_2$ (X=Mo,W). Le Sb se substitue au Si et le paramètre de maille est $a = 6.39 \text{ \AA}$ . .....	10
Tableau 1-2 Propriétés électroniques d'alliages de $Mg_2Si$ dopé avec Sb, produit par une méthode de densification traditionnelle SPS <sup>24</sup> ou par une méthode issue de la métallurgie des poudres : le pressage à chaud (HP) <sup>22</sup> . .....	12
Tableau 2-1 Pics d'intensité de diffraction du $Mg_2Si$ pour $2\theta$ variant de $35^\circ$ à $70^\circ$ , selon la fiche PDF 00-034-0458. ....	34
Tableau 2-2 Résolution spatiale pour l'analyse EDS des échantillons de $Mg_2Si$ , pour l'élément le plus léger observé (C) et le plus lourd (W). .....	37
Table 3-1 Theoretical density for $Mg_2Si$ -based alloys with various concentrations of $XS_2$ . .....	43
Table 3-2 Calculated values of the electronic contribution to the thermal conductivity using Wiedemann-Franz law. ....	50
Tableau 4-1 Influence d'un recuit de 12h à la température $T_{recuit}$ <i>in situ</i> sur la résistivité à 300 K des échantillons de $Mg_2Si$ extrudé. Le lot d'extrusion 88 correspond à l'expérience présentée en Figure 4-1. ....	56
Tableau 4-2 Résistivité mesurée par le zT-Scanner à température ambiante et passé thermique au moment de la mesure d'un échantillon de $Mg_2Si$ (lot d'extrusion 1702). Ces données complètent celles représentées sur la Figure 4-3. ....	60
Tableau 4-3 Concentrations massiques réduites en Mg, Si, O mesurées par EDS pour des échantillons de $Mg_2Si$ (après attaque chimique à l'acide picrique) contenant 4 % poids de $MoS_2$ . L'écart-type $\sigma_0$ sur les mesures est dû à l'inhomogénéité des échantillons. La lettre à la suite du numéro de lot d'extrusion indique si l'échantillon mesuré a été recuit (a) ou non (b). ....	62

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 Représentation schématique d'un thermocouple entre les matériaux a et b <sup>1</sup> .....	1
Figure 1-2 Module TE à effet Seebeck Powercard- $\gamma$ commercialisé par Alphabet Energy <sup>2</sup> .....	2
Figure 1-3 Schéma d'un module thermoélectrique idéal où l'on néglige les résistance électriques et thermiques de contact, ainsi que toutes les pertes de chaleur par radiation et convection. ....	3
Figure 1-4 Efficacité d'un module TE avec $T_f = 300\text{K}$ et $T_c$ variable, pour plusieurs valeurs de $z$ . 5	5
Figure 1-5 Feuille de route présentée par Ctirad Uher en introduction de la conférence ICT 2016, pour le développement des applications thermoélectriques. COP désigne le rapport de la chaleur extraite sur le travail fourni. ....	6
Figure 1-6 Contribution phononique au transfert thermique, en fonction de la stœchiométrie du composé ternaire $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ <sup>13</sup> .....	8
Figure 1-7 Structure cristalline du $\text{Mg}_2\text{Si}$ <sup>17</sup> .....	10
Figure 1-8 Propriétés thermoélectriques de $\text{Mg}_2\text{Si}$ produit par SPS, pour diverses concentrations en oxyde de magnésium <sup>31</sup> .....	14
Figure 1-9 Structure cristalline du $\text{WS}_2$ , avec les atomes de W en gris et de S en jaune <sup>37</sup> .....	15
Figure 2-1 – Photographie de chunks de $\text{Mg}_2\text{Si}$ . ....	17
Figure 2-2 Diffractogrammes d'un chunk de $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Les deux zones correspondent à deux pointages différents du faisceau. L'échelle utilisée pour l'intensité diffractée est arbitraire.....	17
Figure 2-3 Cliché SEM montrant la morphologie des flocons de $\text{MoS}_2$ <sup>40</sup> .....	18
Figure 2-4 Représentation schématique du cylindre d'extrusion avant le chauffage.....	20
Figure 2-5 Montage à recuit sous atmosphère inerte d'argon.....	21
Figure 2-6 Schéma de la mesure de la masse immergée d'un échantillon de $\text{Mg}_2\text{Si}$ . ....	23
Figure 2-7 Réponse en tension d'un échantillon mesuré par la méthode de Harman. Deux échelons de courant $I_0$ (en phase 1) et $-I_0$ (en phase 3) sont appliqués, chacun suivi d'une phase de relaxation (phases 2 et 4). ....	25

- Figure 2-8 Installation d'un échantillon de  $Mg_2Si$  dans le zT-Scanner : vue schématique de face (A) et photographie (B). Un courant  $I$  traverse l'échantillon, et les deux plaques de cuivre servent de porte-échantillon. .... 27
- Figure 2-9 Apparition de la tension de Hall  $V_h$  dans un semi-conducteur d'épaisseur  $L_0$  parcouru par un courant  $I$ , en présence d'un champ  $B$ . .... 29
- Figure 2-10 Pavé de semi-conducteur d'épaisseur  $L_0$  avec quatre contacts avec des fils de cuivre en A,B,C et D dans la configuration de mesure par effet Hall, respectant les conditions de Van der Pauw (citées p. 30). .... 30
- Figure 2-11 Pavé de  $Mg_2Si$  avec les dépôts d'or préalables à la réalisation de contacts électriques. .... 31
- Figure 2-12 Pavé de  $Mg_2Si$  mis en place sur le porte-échantillon pour la mesure à effet Hall. .... 31
- Figure 2-13 Trajet optique d'un rayon diffracté, associé au demi-angle de déviation  $\theta$ , dans la configuration de Bragg-Bentano. .... 33
- Figure 2-14 Représentation de 1000 trajectoires d'électron d'énergie 5 keV à l'intérieur d'une matrice de  $Mg_2Si$ , simulées par la méthode de Monte-Carlo. Les trajectoires des électrons rétrodiffusés sont représentées en rouge, celles des électrons absorbés en bleu. .... 36
- Figure 3-1 Pressure applied on the extrusion cylinder during the extrusion process, at a constant extrusion velocity of 0.1 mm/min. Maximum attainable pressure for our system was 125 MPa (red dotted line). Samples with  $WS_2$  nano-particles (circles and dotted line) and  $MoS_2$  nano-particles (cross and continuous line) are represented. .... 44
- Figure 3-2 Relation between the apparent density and the velocity of extrusion at a temperature of 788 K. Red squares stand for samples with  $WS_2$  and blue circle stand for samples with  $MoS_2$ . .... 44
- Figure 3-3 Diffractogram for  $Mg_2Si$  leg (a) and for extruded  $Mg_2Si$  samples containing 0.5 at. % (b) and 2 at. % (c) of  $MoS_2$ . (h k l) identification obtained from PDF file #00-034-0458 for  $Mg_2Si$  with cubic crystalline structure ( $a = 6.35 \text{ \AA}$ ). .... 45

- Figure 3-4 Secondary electron SEM images revealing: (a) the microstructure, EDS map of (b) magnesium (c) oxygen and (d) tungsten for a sample with 1 at. %  $WS_2$ , extruded at a velocity of 0.1 mm/min. The observed surface is orthogonal to the extrusion direction. .... 46
- Figure 3-5 Secondary electron SEM images revealing: (a) the microstructure, and (b) EDS map of molybdenum for a sample with 0.5 at. %  $MoS_2$ , extruded at a velocity of 0.4 mm/min. The observed surface is orthogonal to the extrusion direction. .... 46
- Figure 3-6 Temperature scan results for a series of five hot-extruded  $Mg_2Si$  samples, measured along the extrusion direction, and for a  $Mg_2Si$  leg. Plots displayed correspond to (a) thermal conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) resistivity & (d) figure of merit ( $zT$ )..... 48
- Figure 4-1 Évolution de la résistivité avec la température, avant et après recuit de 12 h à 360 K, sous hélium. .... 55
- Figure 4-2 Évolution de  $\rho$  pour plusieurs recuits *in situ* sous vide ( $P = 0.3$  Pa) successifs à 400 K, 500 K, 600 K, 700 K d'un échantillon de  $Mg_2Si$  (lot d'extrusion 1688) contacté et installé dans le zT-Scanner. Comme expliqué en section 2.2.1, une heure se déroule entre chaque mesure de  $\rho$ ..... 58
- Figure 4-3 Résistivité d'un échantillon de  $Mg_2Si$  (lot d'extrusion 1702) contacté et installé dans le zT-Scanner. Chaque scan correspond à une nouvelle application du protocole de préparation des échantillons expliqué en section 2.2.1. .... 59
- Figure 4-4 Cliché SEM de l'échantillon 1702a, avec des rayons X d'énergie 5 keV (A), et carte EDS de l'oxygène présent dans ce même échantillon (B). .... 64
- Figure 4-5 Image par électron secondaire (énergie 5 keV) au SEM de l'échantillon 1701a. Chaque croix représente le centre d'une analyse EDS ponctuelle, donnant accès aux valeurs de  $w_o^*$  présentées à la Figure 4-6. .... 65
- Figure 4-6 Influence de la distance à un joint de grains sur la concentration réduite en oxygène (énergie des rayons X : 5keV), pour deux échantillons de  $Mg_2Si$  issus du lot 1701 non recuit (triangle bleu) et recuit 2 heures à 800 K sous argon (losange brun). .... 65
- Figure 4-7 Influence de  $w_o^*$  sur  $w_{Mg}^*$  et  $w_{Si}^*$  pour les échantillons 1701a, 1701b, 1702a, et 1702b avec des rayons X d'énergie 5 keV (A) et pour l'échantillon 1702b avec des rayons X d'énergie variable (B). En pointillés fins est représentée la tendance obtenue pour un composé

$\text{Mg}_2\text{Si} + \text{SiO}_2$  ; en pointillés larges est représentée la tendance obtenue pour un composé  $\text{Mg}_2\text{Si} + \text{SiO}$  ; en trait plein est représentée la tendance obtenue pour un composé  $\text{Mg}_2\text{Si} + \text{MgO}$ . ..... 68

Figure 4-8 Propriétés thermoélectriques des composés produits dans le cadre du séquençage de la méthode d'extrusion, mesurées dans le zT-Scanner après un recuit à 700 K. La conductivité thermique (A), le coefficient de Seebeck (B), la résistivité (C, échelle semilog) et la figure de mérite (D) sont représentés. .... 72

Figure 4-9 Photographie montrant des fragments issus de l'extrusion 1699 (en bas de l'image) et d'autres issus d'une extrusion de référence (en haut de l'image). .... 73

Figure 5-1 Évolution de  $\ln(\rho_{RT})$  en fonction de l'inverse de  $T_{recuit}$ . Les données sont tirées de la Figure 4-2 ..... 78

## LISTE DES SIGLES, ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

### • Sigles et abréviations

BSE	Électrons rétrodiffusés (Backscattered electrons)
COP	Coefficient de performance
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
EDS	Analyse dispersive en énergie (Energy dispersive spectroscopy)
FAPAS	Frittage activé par champ et assisté par pressage (Field activated and press assisted sintering)
HP	Pressage à chaud (Hot press)
ICT	Conférence internationale de TE (International Conference on Thermoelectrics)
SE	Électrons secondaires (Secondary electrons)
SEM	Microscopie électronique à balayage (Scanning electron microscopy)
SPS	Frittage flash (Spark plasma sintering)
RTG	Générateur TE à radioisotope (Radioelectric thermoelectric generator)
TE	Thermoélectricité
XRD	Diffraction par rayons X (X-ray diffractometry)

### • Grandeurs physiques

$a$	Paramètre de maille
$\alpha$	Coefficient de Seebeck
$d_{GB}$	Distance au joint de grains le plus proche
$\eta$	Efficacité du générateur TE
$\eta_c$	Efficacité de Carnot
$\eta_{max}$	Efficacité maximale du générateur TE
$I$	Intensité du courant

$K$	Conductance thermique idéale de deux pattes en série
$\lambda$	Conductivité thermique
$\lambda_e$	Contribution électronique à la conductivité thermique
$\lambda_{ph}$	Contribution phononique à la conductivité thermique
$\mu$	Mobilité des porteurs de charge
$n$	Concentration de porteurs de charge
$\nu$	Masse volumique
$Q$	Flux de chaleur
$\rho$	Résistivité électrique
$\rho_{RT}$	Résistivité électrique à température ambiante
$\rho_{700 K}$	Résistivité électrique à 700 K
$\rho_{RT-zT}$	Résistivité électrique à température ambiante, mesurée par le zT-Scanner
$\Delta\rho_{RT}$	Écart de résistivité dans la mesure du zT-Scanner
$R$	Résistance idéale de deux pattes en série
$R_c$	Résistance de la charge
$\sigma$	Conductivité électrique
$\sigma_0$	Écart-type
$T$	Température absolue
$T_f$	Température absolue de la source froide
$T_c$	Température absolue de la source chaude
$T_m$	Température absolue moyenne
$w_X$	Concentration massique en l'espèce X, mesurée par EDS
$w_X^*$	Concentration massique réduite en l'espèce X (X : Mg, Si, O)
$zT$	Figure de mérite thermoélectrique (adimensionnelle)



# CHAPITRE 1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE, TECHNOLOGIQUE ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

## 1.1 Principes généraux

### 1.1.1 Des effets thermoélectriques

Le premier effet thermoélectrique fut découvert par Thomas J. Seebeck en 1821. Il apparaît dans un thermocouple formé par deux matériaux conducteurs a et b, en contact aux jonctions A et B, représenté schématiquement sur la Figure 1-1. Si les contacts A et B se trouvent à des températures différentes  $T_A$  et  $T_B$ , on constate l'apparition d'une différence de potentiel entre C et D, proportionnelle à la différence de température  $T_A - T_B$ . On peut observer les conséquences de l'effet Seebeck en chauffant une des deux jonctions entre un fil de fer et deux fils de cuivre, dont les extrémités des fils de cuivre sont reliées à un voltmètre.

Le second effet thermoélectrique se nomme l'effet Peltier: on l'observe en installant une force électromotrice entre C et D. Une émission de chaleur  $q$  a alors lieu à une jonction, et un refroidissement  $-q$  se produit à l'autre. Cet effet est toutefois plus difficile à observer en raison de l'effet Joule. À la différence des deux effets présentés précédemment, l'effet Thomson peut se définir dans un simple matériau sans jonction. Lors de l'application d'un courant et d'un gradient de température simultanément, une conversion d'énergie électrique en énergie thermique a lieu en chaque point du matériau. La génération (ou l'absorption) d'énergie thermique s'ajoute à la chaleur de Joule, qui ne varie pas localement dans un conducteur homogène.

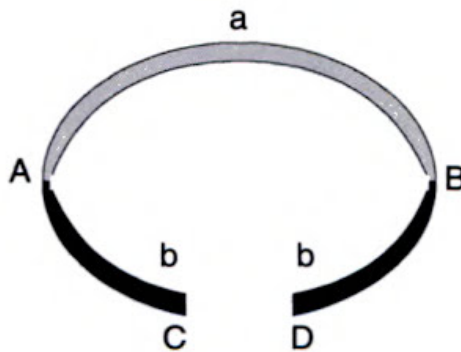


Figure 1-1 Représentation schématique d'un thermocouple entre les matériaux a et b<sup>1</sup>.

Pour le  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , les applications envisagées correspondent à une récupération de chaleur résiduelle, et on s'intéressera ainsi à l'effet Seebeck. Tout matériau est caractérisé par un coefficient de Seebeck absolu  $\alpha$ , généralement exprimé en  $\mu\text{V}/\text{K}$ . En pratique, on mesure la différence de potentiel  $\Delta V$  qui apparaît à la jonction entre deux matériaux a et b formant un thermocouple. En connaissant la différence de température  $\Delta T = T_a - T_b$  on a accès au coefficient de Seebeck relatif  $\alpha_{ab} = \alpha_a - \alpha_b$  avec la formule suivante :

$$\Delta V = \alpha_{ab} \Delta T \quad (1)$$

Dans la suite de ce mémoire, on parlera du coefficient de Seebeck d'un alliage produit, qui sera défini relativement à un matériau ayant un coefficient de Seebeck absolu connu.

### 1.1.2 Efficacité théorique et figure de mérite

Un module TE est un dispositif thermique qui peut être conçu dans le but de réfrigérer par l'effet Peltier, ou bien de générer de l'énergie par récupération de chaleur résiduelle par l'effet Seebeck. Dans cette section, nous allons nous intéresser au cas d'un module TE générateur et mettre en valeur les caractéristiques essentielles à l'optimisation de son efficacité énergétique. Sur la Figure 1-2, on peut voir une photographie d'un module à effet Seebeck typique. Des couples  $p:n$  électriquement en série le composent et on va ainsi pouvoir se limiter à l'étude théorique d'un couple de pattes.

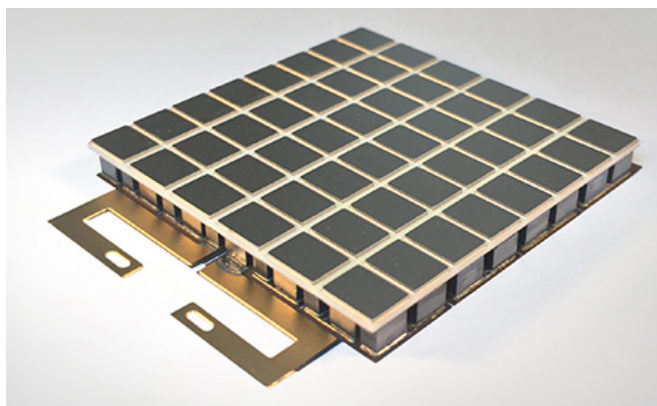


Figure 1-2 Module TE à effet Seebeck Powercard- $\gamma$  commercialisé par Alphabet Energy<sup>2</sup>.

Le module théorique étudié dans cette section est composé de deux pattes  $P_n$  et  $P_p$ , respectivement de type  $n$  et  $p$ , de même longueur  $L$ , de section  $A_n$  et  $A_p$ . Elles sont montées en série

électriquement, et en parallèle thermiquement, comme illustré sur la Figure 1-3, entre une température chaude  $T_c$  et une température froide  $T_f$ , ce qui implique un flux de chaleur  $Q$  en permanence. On suppose que les contacts entre les pattes et le circuit sont parfaits (couple idéal), et que les caractéristiques TE du matériau ne dépendent pas de la température.

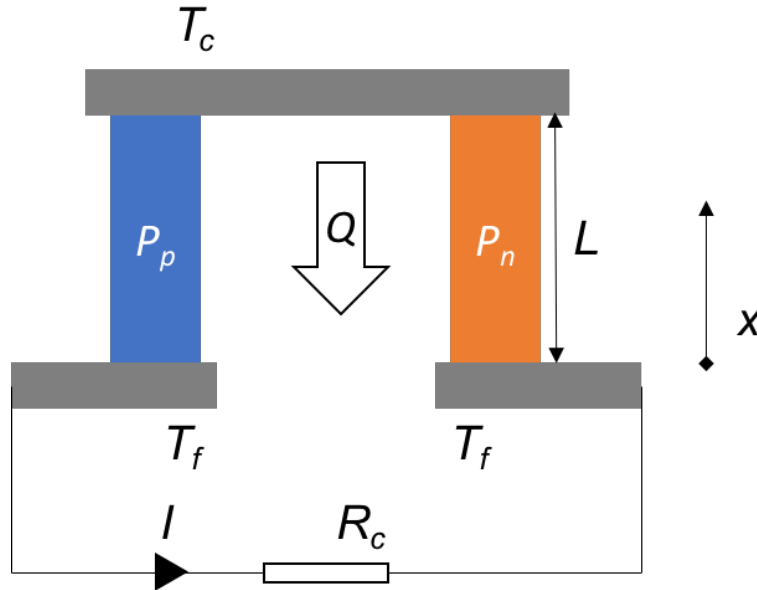


Figure 1-3 Schéma d'un module thermoélectrique idéal où l'on néglige les résistance électrique et thermiques de contact, ainsi que toutes les pertes de chaleur par radiation et convection.

En état stationnaire, à travers chaque patte de ce module thermoélectrique, circulent un flux de chaleur  $Q$  dans le sens opposé à l'axe  $x$ , avec  $T_c > T_f$ , et un courant  $I$ . On peut relier ces grandeurs avec les équations suivantes, qui découlent d'un bilan énergétique local tenant compte de l'effet Seebeck, de l'effet Joule, et du gradient de température <sup>1</sup>:

$$\begin{cases} Q_n = \lambda_n \frac{A_n}{L} \Delta T - \alpha_n T I - \frac{1}{2} I^2 \rho_n \frac{L}{A_n} \\ Q_p = \lambda_p \frac{A_p}{L} \Delta T + \alpha_p T I - \frac{1}{2} I^2 \rho_p \frac{L}{A_p} \end{cases} \quad (2)$$

$\lambda_{n,p}$ ,  $\alpha_{n,p}$  et  $\rho_{n,p}$  désignent la conductivité thermique, le coefficient de Seebeck et la résistivité des pattes  $P_n$  et  $P_p$ . Le changement de signe est dû au fait que le courant électrique et le flux de chaleur ont des sens opposés dans la patte  $P_n$ . Il est à noter que les matériaux de type  $n$  ont un coefficient de Seebeck négatif, au contraire des matériaux de type  $p$ , ce qui fait que l'effet Seebeck est propice

à la production de courant dans les deux pattes. On peut exprimer la conductance thermique (idéale)  $K$  des deux pattes en parallèle, la résistance (idéale)  $R$  des deux pattes en série, et la température moyenne  $T_m$  :

$$K = \frac{A_n}{L} \lambda_n + \frac{A_p}{L} \lambda_p ; R = \frac{L}{A_n} \rho_n + \frac{L}{A_p} \rho_p \quad (3)$$

Alors, si l'on néglige tout autre moyen de conduction de chaleur, on a que le flux total de chaleur  $Q$  injecté dans les pattes à  $T_c$  peut s'écrire :

$$Q = Q_{n,T_c} + Q_{p,T_c} = K \Delta T + (\alpha_p - \alpha_n) T_c I - \frac{1}{2} R I^2 \quad (4)$$

Dès lors, l'efficacité  $\eta$  du générateur, définie comme le rapport entre la puissance électrique délivrée à la charge  $R_c$  et la chaleur injectée à  $T_c$ , s'écrit :

$$\eta = \frac{I^2 R_c}{K \Delta T + (\alpha_p - \alpha_n) T_c I - \frac{1}{2} R I^2} \quad (5)$$

On peut ensuite déterminer l'intensité de courant optimale menant à l'efficacité maximale  $\eta_{max}$ . Sous la condition géométrique exprimée dans l'équation (6), celui-ci s'exprime relativement à l'efficacité de Carnot  $\eta_c = (T_c - T_f)/T_f$  et à la figure de mérite du thermocouple  $z T_m$  :

$$\frac{A_p}{A_n} = \left( \frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p} \right)^2 \quad (6)$$

$$\eta_{max} = \eta_c \frac{\sqrt{1 + z T_m} - 1}{\sqrt{1 + z T_m} + T_c / T_f} \quad \text{où } z = \frac{[\alpha_p - \alpha_n]^2}{[\sqrt{\rho_n \lambda_n} + \sqrt{\rho_p \lambda_p}]^2} \quad (7)$$

On rappelle ici que  $T_m$  est la température moyenne définie comme  $2T_m = T_f + T_c$ . Dans un module réel, les paramètres intervenant dans la définition de  $z$  dépendent de la température et on pourra considérer leur valeur moyennée dans chaque patte pour appliquer cette équation.

On peut remarquer que le rendement maximal d'un thermocouple est toujours inférieur au rendement de Carnot. Après avoir fixé  $T_f$  et  $T_c$ , c'est en accroissant la valeur du facteur  $z T_m$  que

l'on peut augmenter le rendement du module. La Figure 1-4 illustre cette assertion, en décrivant l'évolution du rendement en fonction de  $\Delta T$ , pour plusieurs valeurs de  $z$ .

En vue des grandes variations de température auxquelles un module TE peut être soumis, les coefficients de dilatation thermique des deux pattes doivent être proches. Ainsi, il est préférable que celles-ci soient constituées du même matériau, avec des dopages différents. Dans ce cas idéal, on peut écrire la figure de mérite  $zT_m$ , ou plus simplement  $zT$ , du matériau sous une forme plus simple :

$$zT = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} T \quad (8)$$

Cette figure de mérite est choisie comme propriété fondamentale caractérisant le comportement TE d'un matériau, et toutes les recherches présentées dans ce mémoire ont pour objectif d'améliorer sa valeur.

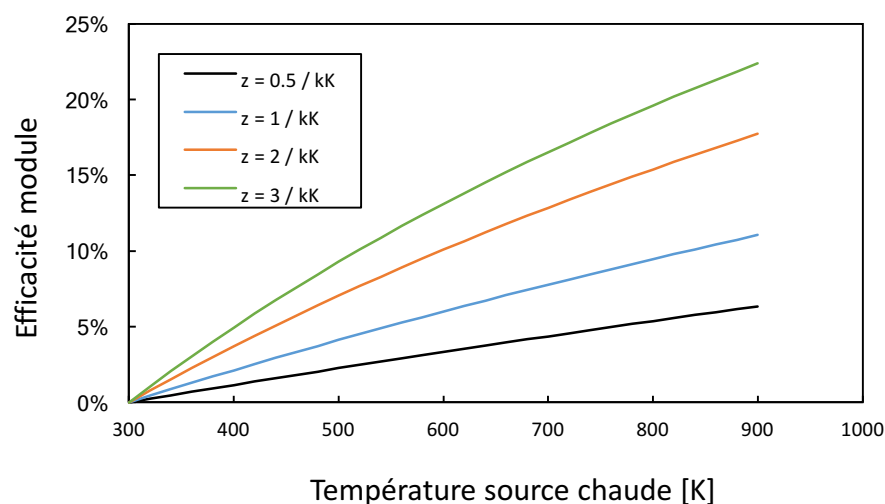


Figure 1-4 Efficacité d'un module TE avec  $T_f = 300\text{K}$  et  $T_c$  variable, pour plusieurs valeurs de  $z$ .

### 1.1.3 Feuille de route thermoélectrique

La feuille de route présentée ci-dessous en Figure 1-5 a été présentée par Ctirad Uher lors d'un des discours d'ouverture de la conférence ICT 2016. Elle préfigure les avancées des recherches en TE et des divers secteurs d'applications dans les années à venir. La récupération de

chaleur résiduelle y est présente pour les secteurs automobile et sidérurgique. Le sigle RTG désigne la combinaison d'un générateur TE à un radioisotope pour les applications spatiales. La réfrigération par effet Peltier y tient de même un rôle important.

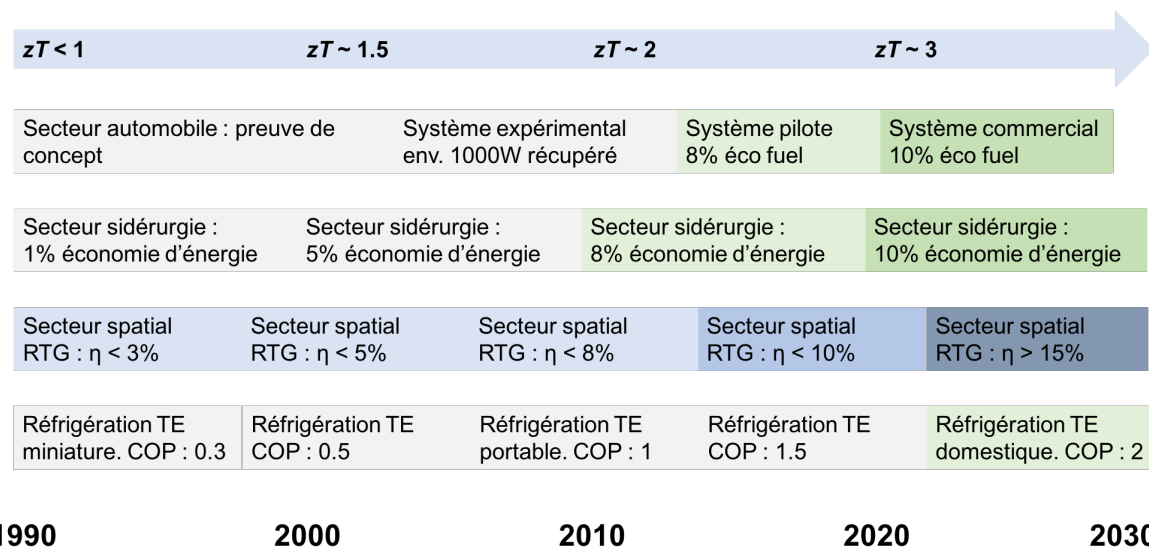


Figure 1-5 Feuille de route présentée par Ctirad Uher en introduction de la conférence ICT 2016, pour le développement des applications thermoélectriques. COP désigne le rapport de la chaleur extraite sur le travail fourni.

## 1.2 Défis actuels de la thermoélectricité

La génération d'énergie par thermoélectricité concentre l'attention de nombreux groupes de recherche à travers le monde. On va ici détailler les axes de recherche principaux, en commençant par décrire les différentes classes de matériaux TE. Les différentes voies d'amélioration que représentent la diminution de  $\lambda$  et l'amélioration de  $\sigma$  seront ensuite évoquées.

### 1.2.1 Différentes classes de matériaux thermoélectriques

Les recherches actuelles développent de nombreuses classes de matériaux thermoélectriques. Les alliages binaire et ternaire formés à partir du groupement d'atomes (Sn,Bi,Te) ont attiré beaucoup d'attention dans les dernières années. Les figures de mérite obtenus à température ambiante dépassent l'unité <sup>3</sup>, et l'utilisation du Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> dans des modules réfrigérants constitue l'application la plus importante quantitativement des matériaux TE. Un autre tellurure a fait florès dans le domaine des applications à haute température (entre 500 et 800 K) : le PbTe qui

démontre aussi des figures de mérite supérieures à l'unité <sup>4</sup>. La toxicité du plomb est cependant un obstacle majeur au développement de ce matériau, de même que la présence faible du tellure dans le manteau terrestre barre la voie de l'industrialisation massive. Ces deux derniers matériaux ont été à l'étude ces dernières années au laboratoire de TE de Polytechnique Montréal.

La meilleure figure de mérite pour un matériau massif a été obtenue avec un mono-cristal de SnSe, dans une publication qui clame un  $zT$  de 2.62 à 923 K <sup>5</sup>. L'obtention d'un tel mono-cristal est complexe, et le même matériau polycristallin mène à des performances bien plus faibles, avec un  $zT$  de l'ordre de 0.5 <sup>6</sup>. Il convient aussi de citer dans cette section les skuttérudites, qui dérivent de la famille atomique (Co,Ni,Fe)As<sub>3</sub> et qui ont attiré l'attention avec des  $zT$  avoisinant la valeur de 2 <sup>7</sup>. Ils devraient prochainement être inclus dans des modules thermoélectriques à radioisotope utilisés comme source d'énergie pour les missions spatiales lointaines <sup>8,9</sup>.

Enfin, les siliciures constituent aussi une classe de matériaux prometteuse pour les applications thermoélectriques, comme nous le verrons dans la section 1.3.

## 1.2.2 Conductivité électrique $\sigma$ et thermique $\lambda$

Deux paramètres clés importent pour la maîtrise de la conductivité électrique : la concentration en électrons de conduction (ou libres)  $n$  (ou  $p$  quand les trous sont les porteurs de charge majoritaires), et la mobilité  $\mu$ . En effet, la conductivité électrique  $\sigma$  peut s'écrire:

$$\sigma = ne\mu \text{ où } e = 1.6 * 10^{-19} \text{ C} \quad (9)$$

D'après la formule de la figure de mérite, un matériau TE performant présente une forte conductivité électrique et une conductivité thermique faible. Ceci fut longtemps un obstacle à l'obtention de matériaux TE performants, car ces deux grandeurs sont partiellement liées. En effet, la conductivité thermique comporte deux composantes qui s'additionnent : l'une liée aux vibrations de la maille cristalline, soit au transport d'énergie thermique par les phonons  $\lambda_{ph}$ , et l'autre liée au transport d'énergie thermique par les porteurs de charge  $\lambda_e$ . Cette dernière est étroitement liée à la conductivité électrique  $\sigma$ , comme le montre la loi de Wiedemann-Franz <sup>10</sup> :

$$\lambda_e = L\sigma T, \text{ où } L = 2.45 * 10^{-8} \text{ V}^2.K^{-2} \quad (10)$$

Cette loi est valide pour les métaux et constitue une bonne approximation pour les semi-conducteurs fortement dopés <sup>11</sup>. Elle montre que toute réduction de  $\lambda_e$  s'accompagne d'une réduction proportionnelle de  $\sigma$ , qui interdit toute progression de la figure de mérite. Dès lors, une des voies de recherche principale pour l'obtention de matériaux TE performants consiste en la réduction de  $\lambda_{ph}$  par des moyens ayant un impact minimal sur la conductivité électrique.

### 1.2.3 Méthodes de réduction de la conductivité thermique

La contribution du réseau cristallin à la conductivité thermique est proportionnelle au libre parcours moyen des phonons. Les vibrations du réseau se propagent d'autant mieux que la maille cristalline est homogène. Ainsi, une première méthode pour enrayer leur propagation est d'utiliser une solution solide <sup>12</sup>; par exemple le  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ . En effet,  $Mg_2Si$  et  $Mg_2Sn$  possèdent une structure cristalline similaire, ce qui garantit le maintien de la conductivité électrique dans la solution solide. En revanche, les modes de vibration préférentiels de leur maille cristalline ont des pulsations qui diffèrent. Comme on peut le voir sur la Figure 1-6, des interférences destructives apparaissent et  $\lambda_{ph}$  décroît quand  $x$  prend des valeurs différentes de 0 et 1.

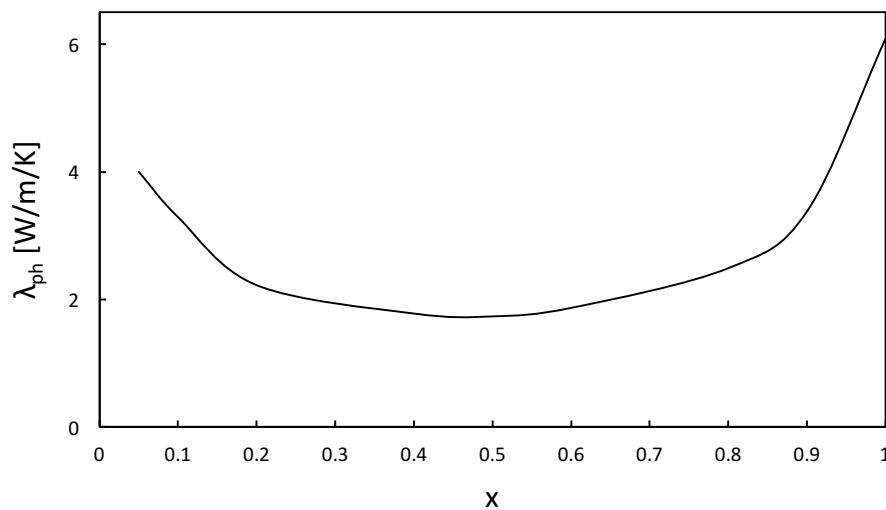


Figure 1-6 Contribution phononique au transfert thermique, en fonction de la stœchiométrie du composé ternaire  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  <sup>13</sup>.

Le rôle des joints de grains dans la diffusion des phonons est aussi primordial, et le contrôle de la micro-structure cristalline peut mener à une amélioration de la performance liée à une chute



de  $\lambda_{ph}$ . Cette idée a été premièrement exploitée avec le SiGe de type  $n$ <sup>14</sup>. Satyala et al.<sup>15</sup> l'ont ensuite exploitée pour le cas du  $Mg_2Si$  par le calcul numérique de l'influence de la taille moyenne des grains (dans une gamme allant de 10 à 90  $\mu m$ ) sur les caractéristiques thermoélectriques, concluant à une amélioration du  $zT$  de 0.8 jusqu'à 1.1 quand cette taille est réduite. L'inclusion de nano-bandelettes de  $MoS_2$  aux joints de grains dans du  $Bi_2Te_3$  produit par extrusion à chaud, expérience effectuée au laboratoire de TE de Polytechnique Montréal, a aussi pu mener à une réduction de  $\lambda_{ph}$ <sup>16</sup>.

Enfin, les défauts dans la maille cristalline dus à la présence d'éléments dopants ou d'autres impuretés participent aussi à la réduction de la conductivité thermique. Malheureusement, ces défauts peuvent potentiellement avoir aussi un impact sur la conductivité électrique.

## 1.3 Le siliciure de magnésium

### 1.3.1 Généralités

Le matériau à l'étude au cours de cette maîtrise appartient au groupe  $Mg_2B^{IV}$  ( $B^{IV} = Si, Ge, Sn$ ). Des études ont indiqué dès la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle le potentiel prometteur de ces semi-conducteurs dans le domaine TE. De plus, en dehors du germanium, les éléments chimiques constituant ces alliages présentent l'avantage d'être abondants dans la croûte terrestre, non toxiques, et peu dispendieux. Leur figure de mérite est optimale dans une gamme de température s'étalant de 500 à 900 K, ce qui rend leur utilisation intéressante pour la récupération de chaleur perdue dans un contexte de modules générateurs. Comme expliqué dans la section précédente, les composés ternaires permettent d'obtenir des performances améliorées par la chute du transfert thermique. Ceux-ci tendent néanmoins à former plusieurs phases, ce qui justifie le choix de s'intéresser à un composé binaire possédant une plus grande stabilité chimique et structurelle tel que le  $Mg_2Si$ . Le silicium est l'élément le plus abondant et économique de toute la famille (Si, Ge, Sn), et des compagnies produisent la poudre déjà alliée nécessaire à l'extrusion. Après avoir optimisé les paramètres du procédé de production pour ce composé plus simple, l'extrusion d'un alliage ternaire ou quaternaire aboutissant à de meilleures performances TE sera envisageable.

### 1.3.2 Structure cristalline

Le  $\text{Mg}_2\text{Si}$  cristallise selon une structure cubique de type  $\text{CaF}_2$  (groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ ), qui est représentée sur la Figure 1-7. Les atomes de Mg y occupent la place du fluor, alors que le silicium prend la place du calcium <sup>18</sup>.

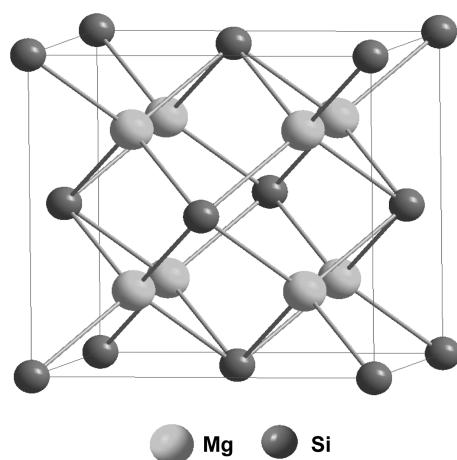


Figure 1-7 Structure cristalline du  $\text{Mg}_2\text{Si}$  <sup>17</sup>.

Les valeurs rapportées pour le paramètre de maille varient entre 6.34 et 6.39 Å. Cette structure cristalline hautement symétrique indique une isotropie parfaite des composés à base de  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . La densité du  $\text{Mg}_2\text{Si}$  dans les conditions standard de température et de pression varie entre 1.95 et 2.00  $\text{g/cm}^3$ , selon la valeur du paramètre de maille. Dans la suite de ce mémoire, on étudiera des composés à base de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  auxquels s'ajouteront l'élément dopant Sb et les éléments d'addition  $\text{MoS}_2$  et  $\text{WS}_2$ . Les densités théoriques de ces composés sont présentées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 Masse volumique théorique des composites  $\text{Mg}_2\text{Si}:\text{Sb}$  (0.5 at. %) +  $\text{XS}_2$  (X=Mo,W).

Le Sb se substitue au Si et le paramètre de maille est  $a = 6.39$  Å.

Concentration en $\text{XS}_2$ [at. %]	$\text{Mg}_2\text{Si}:\text{Sb} + \text{MoS}_2$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	$\text{Mg}_2\text{Si}:\text{Sb} + \text{WS}_2$ [ $\text{g/cm}^3$ ]
0.5	2.000	2.010
1	2.012	2.034
2	2.037	2.082

### 1.3.3 Procédés de fabrication

Les procédés de fabrication de composés denses à base de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  sont nombreux. On peut faire la distinction entre les méthodes issues de la métallurgie des poudres et celles de solidification traditionnelle. Dans le cas de la métallurgie des poudres, la première étape consiste généralement en l'obtention d'une poudre de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  par des procédés comme la mécanosynthèse<sup>19</sup>, l'atomisation gazeuse<sup>20</sup>, ou la réaction en phase liquide<sup>21</sup>. La consolidation s'effectue alors généralement par pressage à chaud (HP), qui s'effectue dans une gamme de température allant de 1000 à 1200 K, pour des figures de mérite concentrées autour de 0.4 à 700 K<sup>21-23</sup>. Le « spark plasma sintering » SPS (ou frittage flash) constitue une autre méthode de production qui implique un chauffage rapide par un fort courant à travers un petit échantillon. Les matériaux de base sont les poudres de Mg, Si et Sb, et cette méthode est connue comme la méthode menant à la meilleure figure de mérite, avec un  $zT$  record de 0.56 à 700 K pour un frittage à 1050 K<sup>24</sup>. Cette haute température est nécessaire pour ce procédé, comme l'indiquent De Boor et al.<sup>25</sup> qui évoquent une densité apparente de 70 % pour une SPS à 927 K, à comparer à celle de 98 % pour une SPS à 1077 K.

Comme expliqué ci-dessus, la majorité des procédés de production permet d'obtenir des échantillons de volume limité, de l'ordre de  $1 \text{ cm}^3$ . L'extrusion à chaud permet quant à elle de produire des échantillons de section finie et de longueur de l'ordre du décimètre, tout en s'effectuant à une température avoisinant les 800 K dans notre étude. C'est un procédé adapté à la production de quantités industrielles de  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , qui optimise aussi les coûts de production et les propriétés mécaniques. Il n'existe à ce jour aucune étude sur l'extrusion du  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Une étude sur l'extrusion à 800 K du  $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$  effectuée dans notre laboratoire a ouvert la voie, malgré une figure de mérite de 0.07 à 700 K, dont la faible valeur est certainement due à la qualité intrinsèque de la poudre<sup>20</sup>. Le procédé précis utilisé pour la production des échantillons est décrit dans le Chapitre 2.

### 1.3.4 Propriétés électroniques

Les mesures de spectre d'absorption ainsi que celles de transport électrique montrent que le  $\text{Mg}_2\text{Si}$  est un semi-conducteur à gap indirect, avec  $E_g$  compris entre 0.78 et 0.8 eV<sup>18,26</sup>. Il est intrinsèquement de type  $n$ . La maîtrise du dopage du  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ou des alliages à base de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  est nécessaire et essentielle pour les applications TE. Ce procédé consiste en la substitution dans la

maille cristalline d'un atome de Mg ou Si par un atome possédant un électron de plus (ou de moins) dans le même site du réseau, ce qui aboutit à un dopage de type  $n$  (ou de type  $p$ ). Sb<sup>21,22,24</sup> et Bi<sup>27</sup> sont fréquemment utilisés pour le dopage  $n$  du Mg<sub>2</sub>Si, qui s'effectue par la substitution de Si<sup>28</sup>. Les calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que le dopage  $p$  peut s'effectuer par l'introduction de Ag ou Cu, mais leur solubilité limitée dans la matrice de Mg<sub>2</sub>Si complexifie grandement la réalisation de ces composés<sup>28</sup>.

La concentration en porteurs de charge et leur mobilité ont été mesurées pour des échantillons produits par SPS et HP. Les valeurs résultantes sont présentées à titre d'exemple dans le Tableau 1-2. On voit qu'une concentration de 0.5 at. % permet d'obtenir une croissance significative du nombre de porteurs de charge. On peut de même remarquer que la mobilité des porteurs de charge est significativement plus faible pour les échantillons produits par HP, alors que les concentrations en porteurs de charge sont du même ordre de grandeur pour HP et SPS. La difficulté inhérente à la production de Mg<sub>2</sub>Si par des méthodes issues de la métallurgie des poudres apparaît clairement à la lecture de ce tableau.

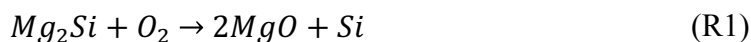
Tableau 1-2 Propriétés électroniques d'alliages de Mg<sub>2</sub>Si dopé avec Sb, produit par une méthode de densification traditionnelle SPS<sup>24</sup> ou par une méthode issue de la métallurgie des poudres : le pressage à chaud (HP)<sup>22</sup>.

HP	$n$	$\mu$	SPS	$n$	$\mu$
[Sb at. %]	[cm <sup>-3</sup> ]	[cm <sup>2</sup> /(V.s)]	[Sb at. %]	[cm <sup>-3</sup> ]	[cm <sup>2</sup> /(V.s)]
0	$3 \times 10^{16}$	104	0	$4.3 \times 10^{17}$	104
0.33	$2 \times 10^{20}$	3.8	0.5	$7.6 \times 10^{19}$	98
0.66	$2.4 \times 10^{20}$	4.2	1	$8.9 \times 10^{19}$	81

### 1.3.5 Oxydation

Le principal obstacle au développement des composés à base de Mg<sub>2</sub>Si réside dans sa réactivité avec l'oxygène, et ce pour les composés produits à base de poudre de Mg<sub>2</sub>Si déjà alliée<sup>29</sup> ou à base des poudres atomiques<sup>30,31</sup>. En effet, de nombreuses réactions d'oxydation peuvent survenir ; les trois réactions (R1), (R2) et (R3) en font partie. Selon Stathokostopoulos et al.<sup>32</sup>,

(R2) et (R3) n'adviennent que pour des températures supérieures respectivement à 1000 K et 1270 K. En revanche, la réaction (R1) est plus fréquemment observée. À température ambiante, il semblerait que la formation d'oxyde soit surfacique, avec la formation d'une couche de MgO limitée à une épaisseur de 100 Å<sup>33</sup>. De plus, 6h d'exposition à l'air ambiant à 828 K (resp. 988 K) conduisent à la formation d'une couche de MgO de 9 microns (resp. 27 microns)<sup>32</sup>.



De Boor et al.<sup>31</sup> ont mené une étude sur l'effet de l'oxydation sur les propriétés électroniques du Mg<sub>2</sub>Si. Pour des échantillons produits par SPS, ils ont mesuré des concentrations en MgO par la méthode de Rietveld<sup>34</sup>, qui variaient entre 1 et 4 % poids en fonction de la taille moyenne des particules de la poudre avant frittage. Ils ont ensuite mesuré les propriétés thermoélectriques des échantillons produits (présentées en Figure 1-8). Les conclusions suivantes ressortent de leur étude:

- La concentration en oxygène est significativement plus élevée aux joints de grains que dans les grains.
- La résistivité à température ambiante est accrue par l'oxydation, passant de 4 à 12 μΩm. Cette hausse est due à une réduction d'un facteur trois de la mobilité des électrons, qui est attribuée à la diffusion aux joints de grains, qu'ils relient à présence de MgO aux joints de grains.
- La résistivité à 700 K n'est accrue que de quelques pourcents par l'oxydation. Le  $zT$  ne décroît que de quelques pourcents également après oxydation.
- Le coefficient de Seebeck n'est pas affecté par l'oxydation.

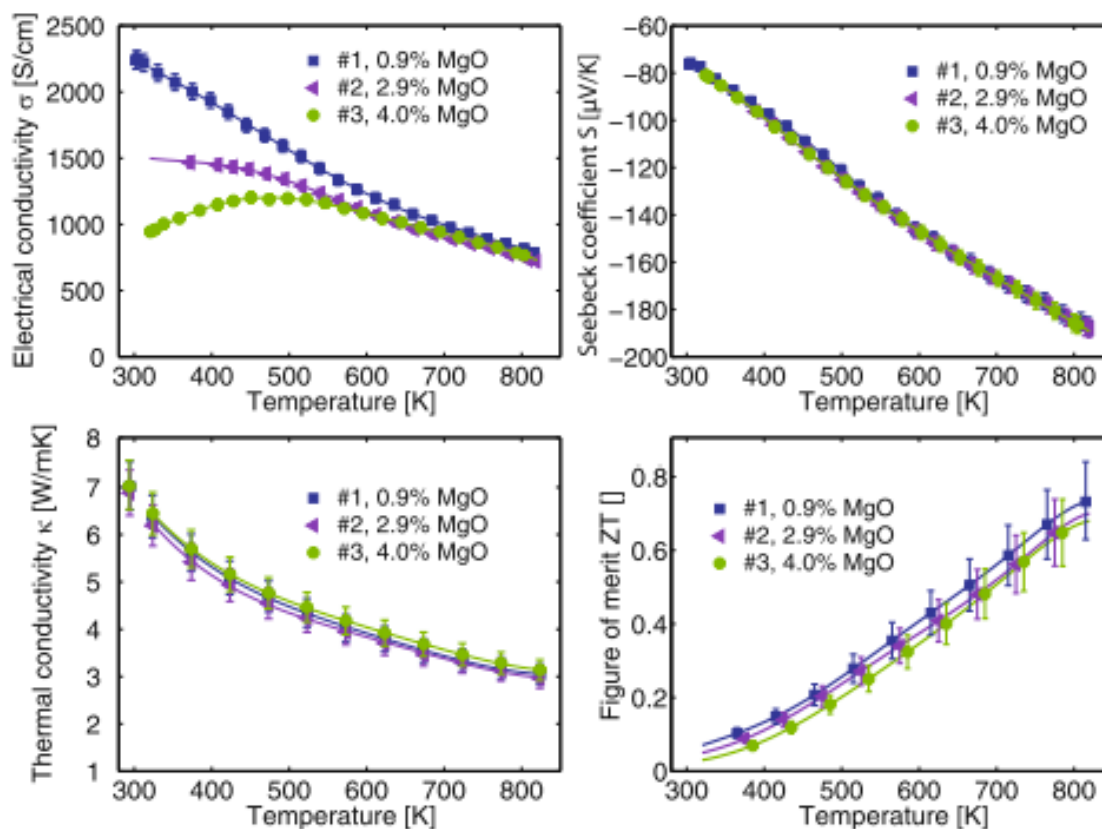


Figure 1-8 Propriétés thermoélectriques de Mg<sub>2</sub>Si produit par SPS, pour diverses concentrations en oxyde de magnésium <sup>31</sup>.

La protection contre l'oxydation a été envisagée avec la déposition à température ambiante de films de 700 nm de  $\beta\text{-FeSi}_2$  par une méthode de pulvérisation cathodique magnétron, suivie d'une opération de recuit à 873 K. La diffusion de l'oxygène dans le matériau est alors très fortement ralentie <sup>35</sup>.

Toutefois, les matériaux thermoélectriques sont conçus pour être exposés à de grandes différences de température. Pour cette raison, la correspondance entre les coefficients de dilatation thermique doit être précisément étudiée. Par exemple, Battiston et al. <sup>36</sup> l'ont estimée satisfaisante pour des films de protection à base de MoSi<sub>2</sub>, pour des températures inférieures à 800 K.

## 1.4 Le disulfure de molybdène et le disulfure de tungstène

Le disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) et le disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) sont deux semi-conducteurs qui possèdent une structure cristalline commune, présentée en Figure 1-9. Celle-ci

peut être vue comme une série de couches, à l'intérieur desquelles une forte liaison covalente relie les atomes de S aux atomes de Mo ou W. Alors que l'interaction faible de van der Waals relie les couches entre elles, c'est l'apparition d'une charge surfacique positive sur chaque couche qui va leur permettre de facilement glisser l'une par rapport à l'autre. C'est ce comportement bidimensionnel qui fait que le MoS<sub>2</sub> est reconnu comme un lubrifiant solide efficace, même à haute température<sup>38</sup>, et que le WS<sub>2</sub> est aussi utilisé dans ce but dans cette étude.

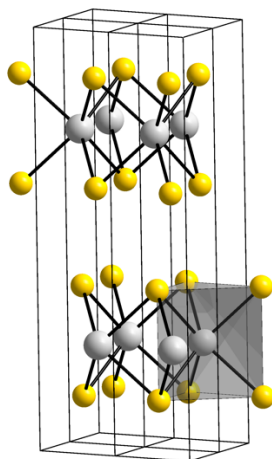


Figure 1-9 Structure cristalline du WS<sub>2</sub>, avec les atomes de W en gris et de S en jaune<sup>37</sup>.

Les propriétés électroniques de ces deux semi-conducteurs ont été simulées par la méthode du transport balistique bidimensionnel. Leur gap énergétique est évalué à 1.69 eV pour le MoS<sub>2</sub> et 1.82 eV pour le WS<sub>2</sub><sup>38</sup>. Ceci prévaut pour des monocouches de XS<sub>2</sub>, et une autre étude pointait l'influence du nombre de couches sur le gap du MoS<sub>2</sub>, qui passait de 1.8 eV pour une monocouche à 0.86 eV pour un volume<sup>39</sup>. Le type de conductivité (*n* ou *p*) des particules utilisées reste inconnu car ces études supposent des cellules parfaites, alors que la mobilité des porteurs de charge est affectée par les centres de diffusion des porteurs, principalement les défauts de la maille cristalline et les vibrations du réseau.

## CHAPITRE 2 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Cette section présente l'ensemble des manipulations destinées à la production, la préparation et la caractérisation des échantillons de siliciure de magnésium.

### 2.1 Production des échantillons

Dans cette section, on décrit la production des échantillons de  $Mg_2Si$  par extrusion à chaud. Les sous-sections correspondent aux différentes étapes de production, rangées chronologiquement.

#### 2.1.1 Matériaux de base

Des morceaux de  $Mg_2Si$  (appelés « chunks ») achetés auprès de l'entreprise japonaise Toyota Tsusho sont utilisés comme matériau de base. Le dopage de type  $n$  est réalisé par l'incorporation d'une concentration de 0.5 at. % d'antimoine (Sb). La photographie présentée en Figure 2-1 montre l'aspect de ce matériau de base, dont la porosité et la friabilité justifient à elles seules l'emploi d'une technique complémentaire de densification. Elle montre également la présence de grains millimétriques, qui est confirmée par l'allure du diffractomètre des chunks. Comme on peut le voir sur la Figure 2-2, les amplitudes relatives des pics varient selon la zone du chunk observée, ce qui montre le caractère texturé de ce matériau de base. Plus d'informations sur la diffractométrie par rayons X sont disponibles dans la section 2.2.3. Les chunks de  $Mg_2Si$  sont conservés sous atmosphère inerte (argon) pour éviter toute oxydation.



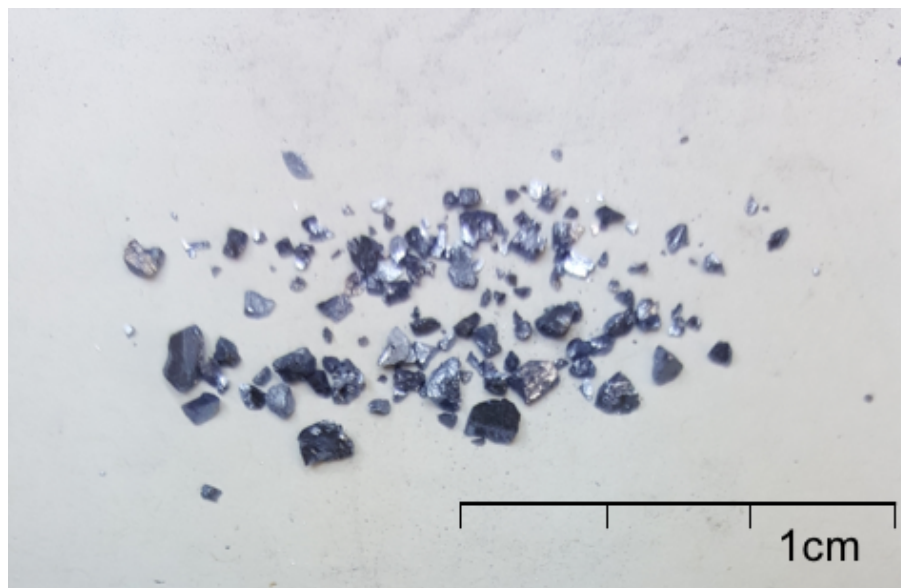


Figure 2-1 – Photographie de chunks de Mg<sub>2</sub>Si.

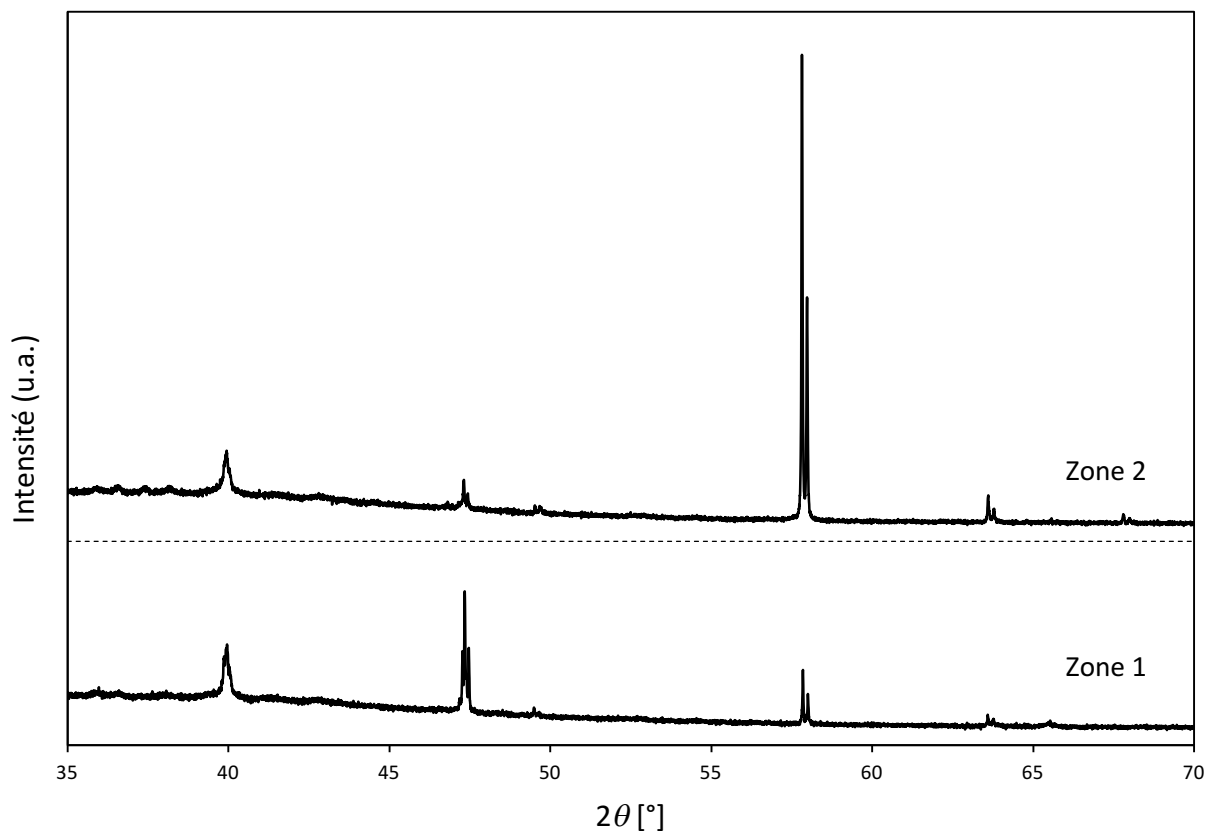


Figure 2-2 Diffractogrammes d'un chunk de Mg<sub>2</sub>Si. Les deux zones correspondent à deux pointages différents du faisceau. L'échelle utilisée pour l'intensité diffractée est arbitraire.

Les nano-particules de MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub> ont été acquises auprès de l'entreprise MKNano, filiale de M.K. Impex Corp. En ce qui concerne le MoS<sub>2</sub>, elles ont une taille nominale inférieure à 90 nm. Sur la Figure 2-3, on peut constater l'agglomération de flocons d'épaisseur avoisinant les 100 nm, sous la forme d'une particule de taille supérieure au micron. Ces nanoparticules sont aussi conservées sous atmosphère inerte.

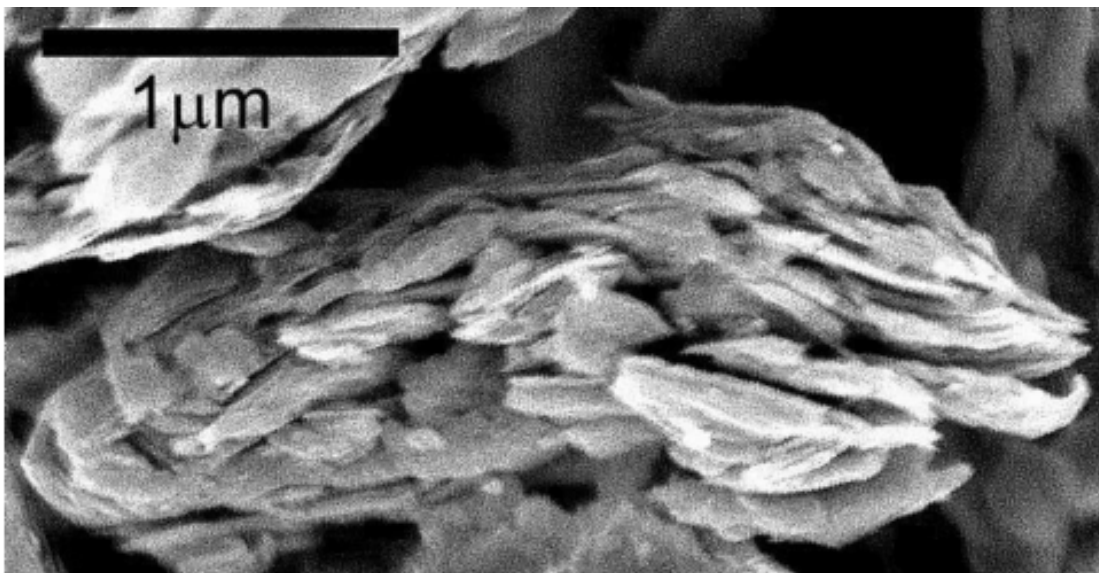


Figure 2-3 Cliché SEM montrant la morphologie des flocons de MoS<sub>2</sub><sup>40</sup>.

### 2.1.2 Broyage

La première étape du procédé de production consiste à introduire des quantités désirées de matériaux de base dans le pot d'attrition, auxquelles sont ajoutées 4 billes d'acier, de masse totale 18.1 g. Le pot est ensuite fermé manuellement dans la boîte à gants sous atmosphère inerte. Le broyage est effectué avec la machine SPEX SamplePrep 8000 Series, selon 3 cycles de 5 minutes, espacés de 3 minutes nécessaires au refroidissement. Après ces 3 cycles, le pot est réintroduit dans la boîte à gants, afin d'éviter toute oxydation de la poudre obtenue lors de son ouverture.

### 2.1.3 Extrusion

La Figure 2-4 schématise le montage d'extrusion complet. La poudre broyée (Mg<sub>2</sub>Si + XS<sub>2</sub>) est chargée dans le cylindre d'extrusion après le broyage, retenue par un bout cylindrique d'aluminium préalablement disposé, qui vient obstruer la sortie de la filière. L'ensemble est installé sur la presse hydraulique, dans un montage hermétique permettant de maintenir sous atmosphère

inerte le matériau déjà extrudé ainsi que la poudre contenue dans le cylindre. Le piston vient compresser cette poudre à température ambiante.

Le système d'extrusion est piloté par ordinateur, via lequel l'opérateur a le contrôle sur deux paramètres : la charge appliquée sur le piston et la température. Manuellement, on peut augmenter la charge appliquée par la presse hydraulique en serrant une manivelle. La température est contrôlée par un thermocouple inséré dans le cylindre d'extrusion, autour duquel se trouvent 6 cartouches chauffantes, de marque Watlow. Le protocole expérimental d'extrusion du  $Mg_2Si$  utilisé dans cette maîtrise comprend les 3 étapes suivantes:

- Une première étape de chauffage, sous une pression de 35 MPa, pendant laquelle la température croît jusqu'à 350°C. Cette étape dure environ une heure.
- Une seconde étape de chauffage sans pression, afin d'éviter tout départ précoce de l'extrusion, pendant laquelle la température croît jusqu'à 510°C. De même, cette étape dure environ une heure.
- Une troisième étape d'extrusion à température stabilisée, où la pression est contrôlée par l'opérateur de manière à obtenir une vitesse d'avancée du piston, dite vitesse d'extrusion, constante, qu'on prédéfinit entre 0.1 et 0.5 mm/min. Cette étape se termine quand le piston atteint le début de la filière, ou quand la pression maximale de 125 MPa est atteinte.

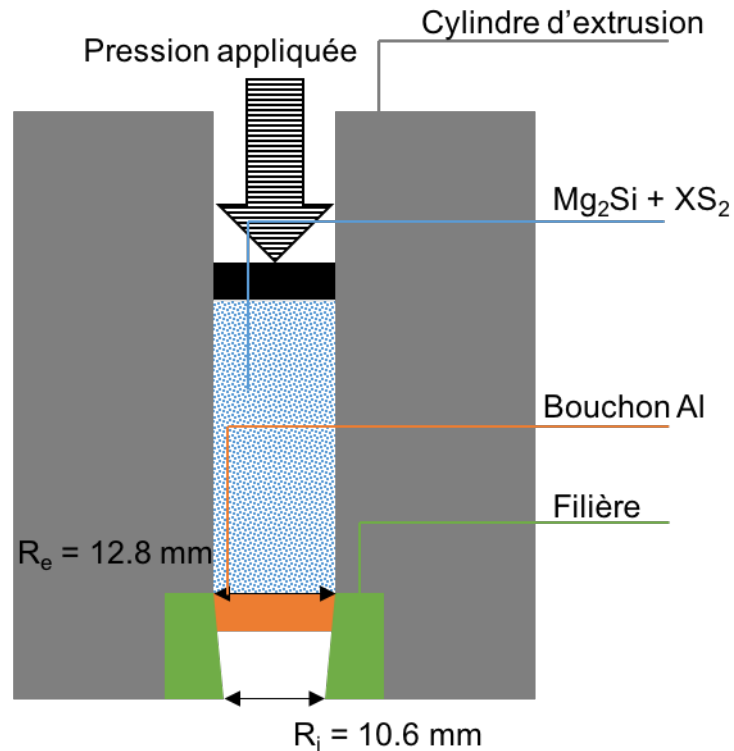


Figure 2-4 Représentation schématique du cylindre d'extrusion avant le chauffage.

Pendant la seconde et la troisième étape, la poudre est densifiée par frittage. Il s'agit d'un procédé de fabrication initialement appliqué à l'industrie de la céramique, qui consiste à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Concomitamment à ce phénomène thermique, un phénomène mécanique de compactage se produit. Les contraintes exercées, de cisaillement dans la filière et de compression dans le cylindre et la filière participent à la densification de l'alliage produit.

À l'issue de la troisième étape, le montage refroidit sous une pression minimale qui maintient l'étanchéité du montage. On peut alors récupérer le composé extrudé, ainsi que la partie du matériau encore coincée dans la filière. Bien que le cylindre extrudé présente généralement de nombreuses fissures perpendiculaires à la direction d'extrusion, le cône tronqué de  $Mg_2Si$  récupéré dans la filière est quant à lui suffisamment résistant pour permettre les opérations de découpe et de polissage nécessaires à la préparation des échantillons. C'est pourquoi dans le cadre de cette maîtrise, ce sont les échantillons récupérés dans la filière qui ont été analysés.

### 2.1.4 Recuit sous atmosphère inerte

Le recuit de l'échantillon peut améliorer ses propriétés thermoélectriques et électroniques. Toutefois, étant donné la capacité d'oxydation du  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , un contrôle accru de la teneur en oxygène de l'atmosphère du four est nécessaire. Plusieurs montages ont été utilisés pour recuire les échantillons, et je ferai ici la présentation du plus abouti.

Le montage est représenté schématiquement sur la Figure 2-5. L'échantillon est positionné à l'intérieur d'un tube en verre, qui lui-même est situé à l'intérieur d'un four tubulaire. Un écoulement d'argon minimal est injecté à une extrémité de ce tube. À son autre extrémité, une conduite coudée scellée hermétiquement au tube baigne dans un erlenmeyer rempli d'eau, ce qui évite tout reflux d'air ambiant à l'intérieur du tube. Pour toute manipulation impliquant une température supérieure à 400 K, de l'argon est injecté. Le four tubulaire permet de contrôler la température en son centre, qui est mesurée par un thermocouple. Le protocole utilisé comprend des paliers d'augmentation de la température cible de 100 K, entrecoupés d'un laps d'une heure, permettant d'éviter les chocs thermiques.

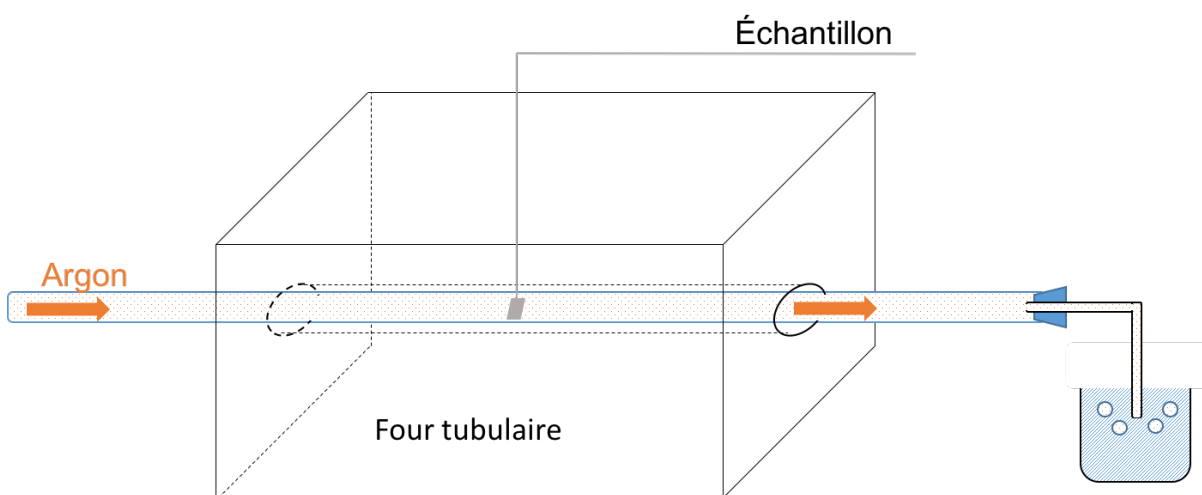


Figure 2-5 Montage à recuit sous atmosphère inerte d'argon.

### 2.1.5 Densité apparente

On s'intéresse d'abord aux phénomènes physiques impliqués dans la mesure de la densité apparente, avant de décrire la préparation des échantillons et le protocole de mesure appliqués au cours de cette maîtrise.

### 2.1.5.1 Principe de mesure

La masse volumique des échantillons est mesurée par la méthode d'Archimède. Pour l'expliquer, on va considérer un échantillon non poreux de masse  $m$  et de volume  $V$ . La méthode nécessite deux pesées de cet échantillon effectuées avec une balance : la première dans l'air ambiant ayant pour résultat  $\Pi_a$ , et la seconde dans un fluide à la température  $T$ , de masse volumique  $\nu_f$ , ayant pour résultat  $\Pi_f$ . En négligeant la poussée d'Archimède dans l'air, on a accès à la masse volumique de l'échantillon  $\nu_m$ :

$$0 = m - \Pi_a \quad \text{et} \quad \nu_f V = m - \Pi_f \quad (11)$$

$$(11) \Rightarrow \nu_m = \frac{\Pi_a \nu_f}{\Pi_a - \Pi_f} \quad (12)$$

On peut alors comparer cette valeur à la valeur théorique  $\nu_{th}$  et calculer la densité apparente de l'échantillon  $\delta_0$  :

$$\delta_0 = \frac{\nu_a}{\nu_{th}} \quad (13)$$

### 2.1.5.2 Préparation des échantillons

Tout échantillon polygonal peut voir sa densité apparente déterminée par cette méthode. La préparation inclut une étape de sablage qui permet d'enlever les couches surfaciques oxydées, ainsi qu'une étape de rinçage à l'acétone.

### 2.1.5.3 Protocole de mesure

La première pesée est effectuée dans l'air ambiant à l'aide de la balance de marque Sartorius YDK-01-LP. La deuxième pesée s'effectue dans une cuve de méthanol. Comme représenté sur la Figure 2-6, cette cuve de méthanol est située sur un trépied ne reposant pas sur la balance. Une structure courbée en métal permet de mettre en place le porte-échantillon, qui trempe dans le fluide et dont le poids est mesuré par la balance. On peut alors déposer délicatement l'échantillon sur le porte-échantillon en évitant la formation de bulles d'air, puis relever la mesure de poids et la température du fluide, qui donne accès à sa masse volumique<sup>41</sup>. Les masses volumiques théoriques des composés produits se trouvent dans le Tableau 1-1.

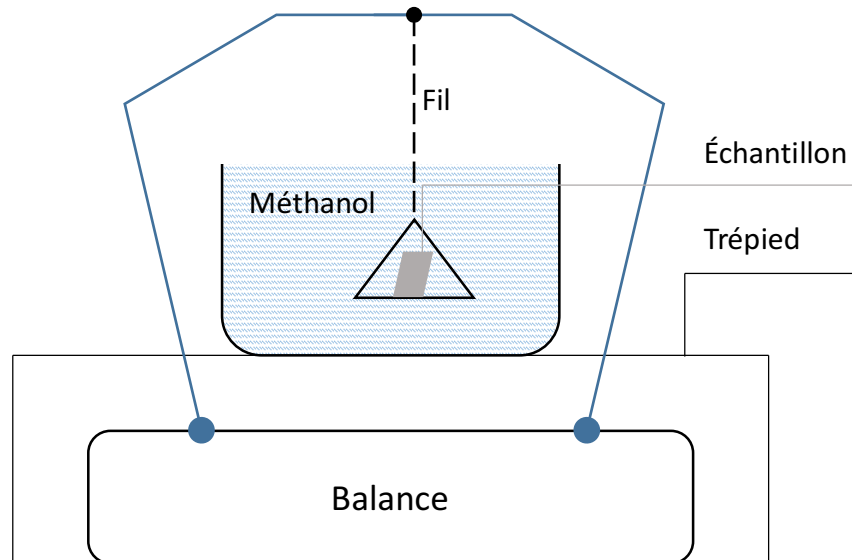


Figure 2-6 Schéma de la mesure de la masse immergée d'un échantillon de  $Mg_2Si$ .

## 2.2 Caractérisation des échantillons

Cette section présente les différentes méthodes de caractérisations utilisées pour le  $Mg_2Si$  extrudé à chaud au cours de cette maîtrise.

### 2.2.1 Propriétés thermoélectriques

On décrira ici tout d'abord la méthode de Harman d'un point de vue théorique, avant s'intéresser à la préparation des échantillons et au protocole de mesure propres au  $zT$ -Scanner, instrument de mesure utilisé au cours de cette maîtrise..

#### 2.2.1.1 Principe

Les propriétés thermoélectriques des alliages produits sont les quatre paramètres suivants :

- Le coefficient de Seebeck  $\alpha$
- La résistivité électrique  $\rho$
- La conductivité thermique  $\lambda$
- La figure de mérite  $zT$

La mesure de trois d'entre eux est suffisante car ils sont liés par l'équation (8) définissant  $zT$ . Un contrôle précis des conditions de température ainsi que des transferts de chaleur est pour cela nécessaire. La méthode de Harman remplit ces objectifs, tout en permettant d'obtenir des mesures

simultanées de  $zT$ ,  $\rho$  et  $\alpha$ <sup>42,43</sup>. La théorie sous-jacente modélise cette méthode en considérant un échantillon en barreau cylindrique de longueur  $L$  et de section  $A$  d'un matériau thermoélectrique, à la température  $T$ , auquel on applique un échelon de courant  $I$ . Sa réponse en tension à cet échelon de courant est représentée dans la phase 1 à gauche de la Figure 2-7, et peut se décomposer comme suit :

- Une réponse ohmique instantanée  $V_o$ , directement liée à la résistance  $R$  de l'échantillon

$$V_o = V(t = 0^+) = RI = \frac{\rho L}{A} I \quad (14)$$

- Une réponse thermoélectrique  $V_s$  stabilisée après un laps de temps de quelques minutes (5 minutes dans la Figure 2-7). Pour l'expliquer, on doit considérer l'effet Peltier, qui fait que le passage du courant génère un dégagement de chaleur à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. On peut alors considérer l'effet Seebeck, qui fait qu'une différence de potentiel  $V_s$  lié au gradient de température résultant va apparaître.

$$V_s = V(t = 5 \text{ min}) - V_o = \alpha \Delta T \quad (15)$$



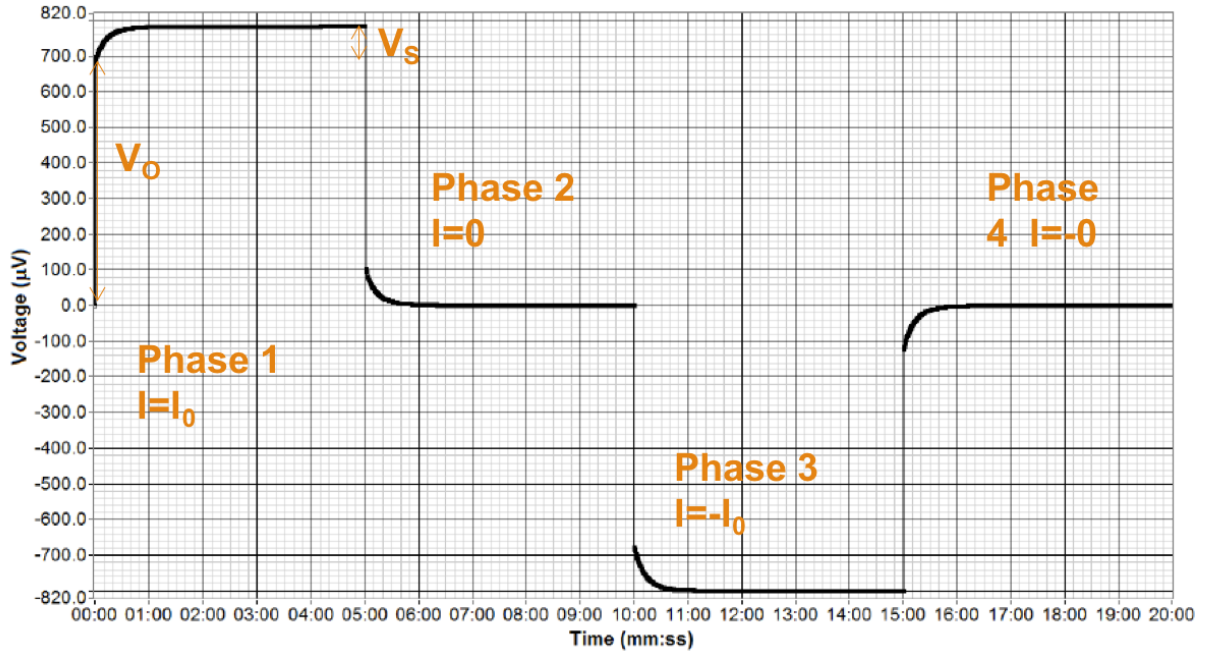


Figure 2-7 Réponse en tension d'un échantillon mesuré par la méthode de Harman. Deux échelons de courant  $I_0$  (en phase 1) et  $-I_0$  (en phase 3) sont appliqués, chacun suivi d'une phase de relaxation (phases 2 et 4).

De plus, si on néglige les pertes thermiques et qu'on suppose un régime stationnaire atteint, on a :

$$\alpha IT = \lambda \Delta T \frac{A}{L} \quad (16)$$

Alors, la figure de mérite s'exprime à partir des deux tensions mesurées précédemment :

$$V_0 + V_s = \frac{\rho L}{A} I + \alpha \Delta T = \frac{\rho L}{A} I \left( 1 + \frac{\alpha^2 T}{\rho \lambda} \right) = V_0 (1 + zT) \quad (17)$$

$$(17) \Leftrightarrow zT = \frac{V_s}{V_0} \quad (18)$$

La conductivité thermique est alors déterminée par un simple calcul :

$$\lambda = \frac{\alpha^2}{\rho z} \quad (19)$$

L'incertitude sur les différents paramètres calculés propre au système de mesure développé dans nos laboratoires est très faible, de l'ordre de 1 %. En revanche, il convient d'y ajouter l'incertitude sur les caractéristiques géométriques de l'échantillon ( $\approx 1\%$ ) ainsi que l'incertitude liée aux effets résultants de la préparation de l'échantillon, qui est difficilement quantifiable<sup>43</sup>. On peut noter que l'incertitude relative pour  $\lambda$  sera supérieure à celle des autres paramètres, étant donné qu'il est calculé à partir de toutes les autres valeurs mesurées.

### **2.2.1.2 Préparation des échantillons**

Dans notre laboratoire, la méthode d'Harman est appliquée à l'aide du zT-Scanner (TEMTE Inc.), qui se compose d'une cloche à vide à l'intérieur de laquelle se trouve un montage représenté schématiquement sur la Figure 2-8 A. On peut y observer un échantillon qui a été découpé selon des dimensions parallélépipédiques, à l'aide d'une scie à fil diamanté. Les longueurs des côtés varient normalement entre 3 et 5 mm parallèlement à la direction d'extrusion, et entre 4 et 6 mm perpendiculairement à la direction d'extrusion. À la suite de la découpe, l'échantillon est sablé puis rincé à l'acétone, avant qu'une couche d'or ne soit déposée par pulvérisation cathodique sur les deux faces perpendiculaires à la direction d'extrusion. Enfin, l'échantillon est installé à l'intérieur du porte-échantillon, qui se compose de deux plaques de cuivre.

Une pâte d'argent sert de contact électrique entre les plaques du porte-échantillon et les faces de l'échantillon. Un recuit de 2 heures à 472 K permet la consolidation de cette liaison. Enfin, une pâte thermique est déposée entre le porte-échantillon inférieur et la plaque chauffante du zT-Scanner, fixant l'ensemble au système de mesure.

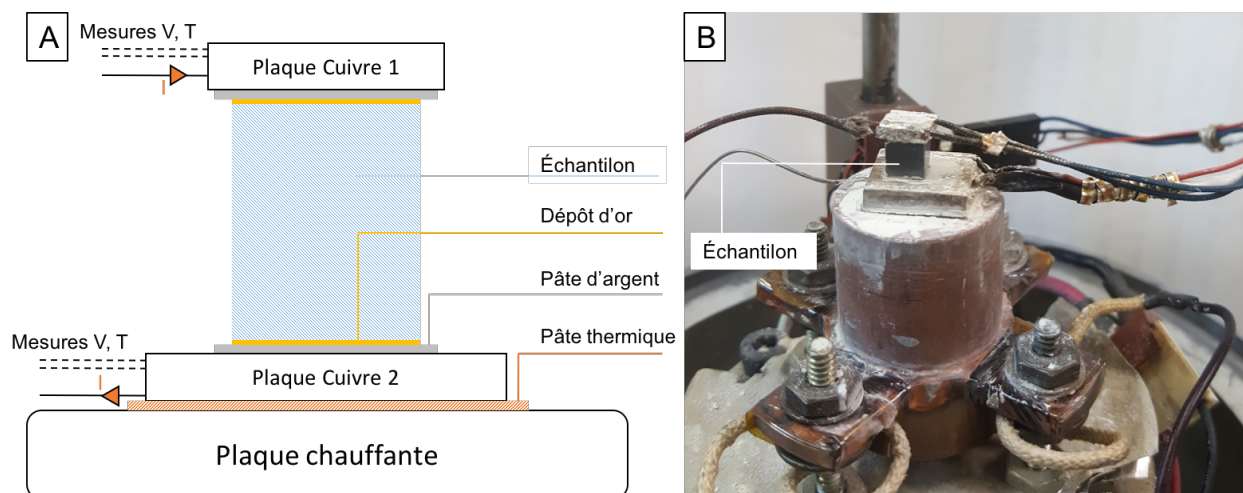


Figure 2-8 Installation d'un échantillon de  $Mg_2Si$  dans le zT-Scanner : vue schématique de face (A) et photographie (B). Un courant  $I$  traverse l'échantillon, et les deux plaques de cuivre servent de porte-échantillon.

### 2.2.1.3 Protocole de mesure

Le zT-Scanner permet de balayer une gamme de température allant de 300 à 700 K, sous une pression de 3 mTorr, soit 0.4 Pa. Ce vide relatif permet d'éviter toute oxydation des matériaux thermoélectriques à haute température et surtout de minimiser les pertes thermiques par convection. Celles-ci sont quantifiées a priori pour chaque porte-échantillon utilisé dans le zT-Scanner, et pour toutes les longueurs d'échantillon comprises entre 3 et 8 mm. Ceci contredit l'hypothèse de l'absence de pertes thermiques faite pour aboutir à l'équation (16), et l'application d'un facteur de correction a posteriori aux mesures de  $zT$  et  $\lambda$  garantit la validité des mesures.

Comme représenté sur la Figure 2-7, 4 périodes de 5 minutes chacune sont incluses dans le protocole de mesure. Il s'agit de deux échelons de courants de même intensité mais de sens opposés, à la suite desquels on observe aussi la phase de relaxation, qui obéit aux mêmes lois physiques que la phase d'excitation. On a alors 4 mesures de chacun des paramètres thermoélectriques qu'on peut moyenner.

Un cycle de mesure permet de déterminer le quadruplet  $(\rho, \alpha, \lambda, zT)$  à une température  $T$  donnée. Pour chaque matériau, le protocole expérimental original comprend un premier cycle de recuit de la pâte d'argent, avant d'effectuer un balayage de température allant de 300 à 700 K, par

paliers de 20 K. Il est ici important de noter que le raisonnement développé dans cette section s'appuie sur l'hypothèse que la résistance de contact  $\text{Mg}_2\text{Si}$ /porte-échantillon est négligeable. C'est dans le but de la minimiser que le recuit de la pâte d'argent avait initialement été ajouté au protocole expérimental. Cependant, on doit ici préciser que le recuit a aussi un effet notable sur les propriétés thermoélectriques du  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . On reviendra plus en détails sur ce phénomène dans la section 4.1.2.

## 2.2.2 Propriétés électroniques

Dans cette sous-section, l'effet Hall dans les semi-conducteurs sera d'abord évoqué, avant qu'on ne s'intéresse à la préparation des échantillons et au protocole de mesure appliqué pour déterminer les propriétés électroniques du  $\text{Mg}_2\text{Si}$  en exploitant cet effet.

### 2.2.2.1 Principe

Les mesures par effet Hall sont couramment utilisées pour caractériser les semi-conducteurs. Elles permettent de déterminer leurs propriétés de transport électronique, à savoir la résistivité  $\rho$ , le type des porteurs de charge majoritaires et leur concentration volumique  $n$  (ou  $p$ ), ainsi que leur mobilité  $\mu$ .

L'effet Hall a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall. Il s'explique par les forces de Lorentz qui s'appliquent sur une tranche de semi-conducteur d'épaisseur  $L_0$ , similaire à celle figurant sur la Figure 2-9, dans lequel circule un courant  $I$ . L'application d'un champ magnétique orthogonal va générer une différence de potentiel transverse, dite tension de Hall  $V_h$ . En régime permanent, les forces de Lorentz, qui comportent une composante due au champ magnétique et une composante due au champ électrique, se compensent. Pour un semi-conducteur dopé où la concentration de porteurs majoritaires est dominante, on a alors les relations suivantes :

$$n = \frac{I \cdot B}{e \cdot L_0 \cdot V_h} \quad (20)$$

$$\mu = \frac{1}{e \cdot n \cdot \rho} \quad (21)$$

La constante  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C étant définie comme la valeur positive de la charge de l'électron, on se rend compte que les mesures de  $V_h$  et  $\rho$  permettent d'avoir directement accès à  $n$ , c.-à-d. la densité des porteurs de charge majoritaires, et à  $\mu$ , leur mobilité.

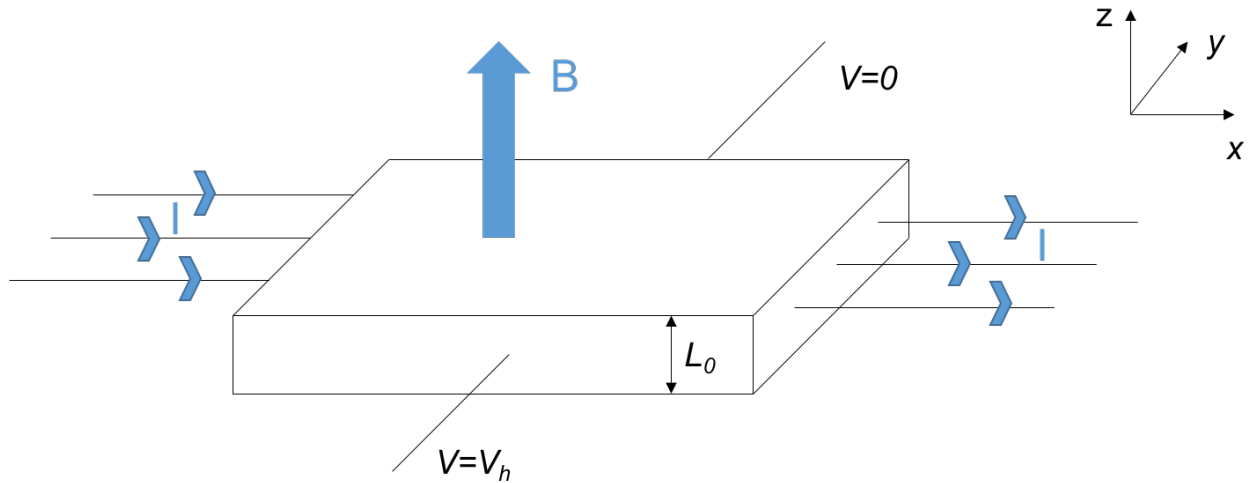


Figure 2-9 Apparition de la tension de Hall  $V_h$  dans un semi-conducteur d'épaisseur  $L_0$  parcouru par un courant  $I$ , en présence d'un champ  $B$ .

On commence par déterminer la résistivité par la méthode de Van der Pauw<sup>44</sup>. Celle-ci s'applique pour un échantillon tel que représenté sur la Figure 2-10, avec quatre contacts ponctuels A, B, C et D comptés dans le sens trigonométrique. Quelle que soit la forme de l'échantillon, les relations suivantes s'appliquent :

$$\exp\left(-\pi \frac{R_{AB,CD} L_0}{\rho}\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_{BC,DA} L_0}{\rho}\right) = 1 \quad (22)$$

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}} ; R_{BC,DA} = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}} \quad (23)$$

La résistivité  $\rho$  de l'échantillon peut alors être obtenue par résolution numérique de l'équation (22), qui n'admet qu'une unique solution pour chaque triplet  $(R_{BC,DA}, R_{AB,CD}, L_0)$ . La mobilité des porteurs de charge est ensuite déterminée par la mesure de la variation de  $\Delta R_{BD,AC}$  quand on applique un champ magnétique  $B$  perpendiculaire à l'échantillon, dans un sens puis dans l'autre. Plus particulièrement, on aura :

$$\mu = \frac{L_0}{2\rho B} \Delta R_{BD,AC} \quad (24)$$

Enfin, d'après l'équation (21), la connaissance de  $\mu$  et  $\rho$  est suffisante à la détermination de  $n$ . Pour les deux mesures présentées dans cette sous-section, il est conseillé de faire quatre mesures en renversant le sens du courant et du champ magnétique, afin d'ajouter de la précision à la mesure et de s'affranchir des phénomènes thermogalvaniques.

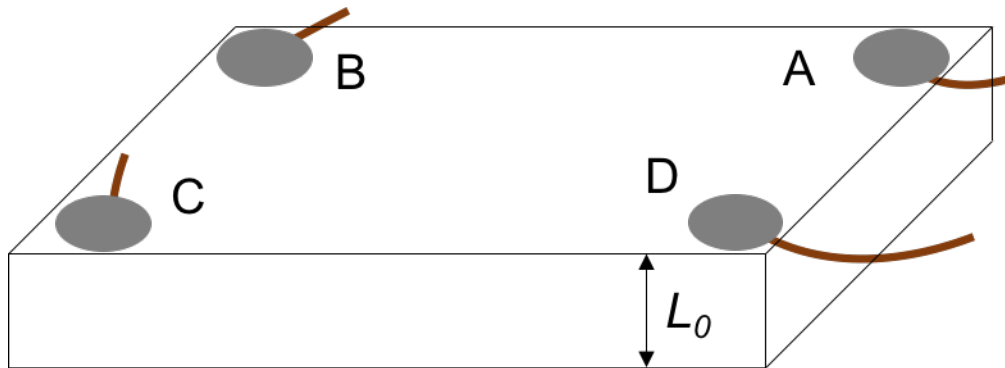


Figure 2-10 Pavé de semi-conducteur d'épaisseur  $L_0$  avec quatre contacts avec des fils de cuivre en A,B,C et D dans la configuration de mesure par effet Hall, respectant les conditions de Van der Pauw (citées p. 31).

### 2.2.2.2 Préparation des échantillons

La préparation d'un échantillon inclut pour commencer une étape de découpe à la scie à fil diamanté, ainsi qu'une attaque chimique à l'acide picrique, qui sera immédiatement suivie d'un dépôt d'or sur les coins de l'échantillon. La Figure 2-11 montre une photographie d'un échantillon à l'issue de ces premières étapes. Plus de détails sur cette procédure sont disponibles dans le rapport de stage de Vianney Christophe<sup>45</sup>. Il est toutefois nécessaire de préciser que l'attaque chimique à l'acide picrique semble inutile voire néfaste. De récentes expérimentations montrent qu'elle conduit à la formation d'oxydes à la surface, plutôt qu'à la destruction de ceux-ci.

Il faut ensuite déposer et souder une boule d'indium sur chaque coin doré. On viendra alors fermer le circuit échantillon/système de mesure en connectant les quatre entrées électriques du porte-échantillon aux quatre boules d'indium par des fils de cuivre. La Figure 2-12 montre un échantillon correctement installé sur le porte-échantillon du système à effet Hall.

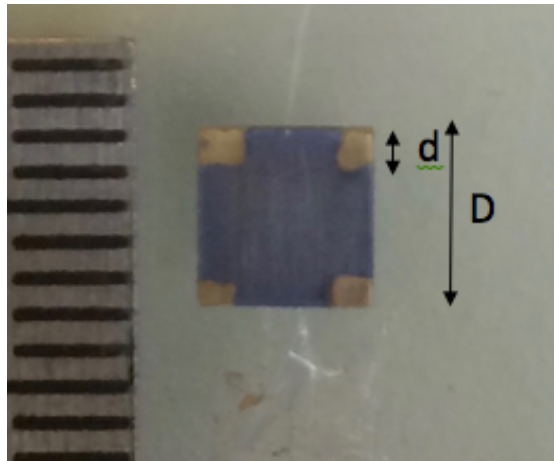


Figure 2-11 Pavé de Mg<sub>2</sub>Si avec les dépôts d'or préalables à la réalisation de contacts électriques.

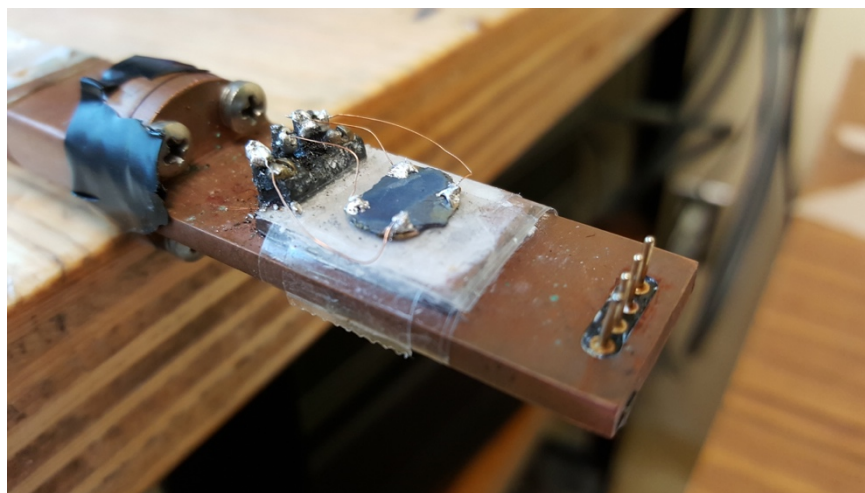


Figure 2-12 Pavé de Mg<sub>2</sub>Si mis en place sur le porte-échantillon pour la mesure à effet Hall.

Le montage expérimental est valide s'il respecte les conditions de Van der Pauw, qui permettent de minimiser l'erreur commise lors de la mesure <sup>44</sup>:

- L'échantillon doit être plat et posséder une épaisseur  $L_0$  constante et négligeable devant une grandeur caractéristique de la base
- L'échantillon ne doit pas être troué de manière isolée
- Le matériau doit être homogène et isotrope
- Les quatre contacts doivent être ponctuels et localisés sur les bords de l'échantillon
- La superficie de chaque contact doit être au moins inférieure d'un ordre de grandeur à l'aire totale d'une face de l'échantillon

Une estimation de l'erreur relative de mesure sur la résistivité et sur la mobilité, en fonction de la taille des contacts  $d$  et d'une longueur caractéristique de l'échantillon  $D$  est précisée :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx \frac{5}{16 \ln(2)} \left(\frac{d}{D}\right)^2 \text{ et } \frac{\Delta\mu}{\mu} \approx \frac{6}{\pi^2} \left(\frac{d}{D}\right) \quad (25)$$

Dans le cas de la Figure 2-11, on peut donc s'attendre à une erreur relative avoisinant les 1.8 % pour la résistivité et s'élevant à 12 % pour la mobilité. Pour la concentration de porteurs majoritaires, on aura une erreur relative de 12.2 % environ. La maximisation de la taille des échantillons et la minimisation de la taille des contacts apparaissent dès lors comme essentielles.

### 2.2.2.3 Protocole de mesure

L'ensemble des calculs est effectué par un logiciel qui se base sur les données acquises par les multimètres connectés au système de mesure. Les seules entrées que l'opérateur contrôle sont :

- La valeur du champ magnétique (limité à 0,4 T)
- Les valeurs de courant pour lesquelles les mesures de résistivité et de mobilité vont être effectuées
- L'épaisseur de l'échantillon (connue avec une précision de 10 microns, soit 1%)

Les mesures de résistivité sont répétées pour quatre valeurs d'intensité réparties entre 8 mA et 9 mA. On a pu voir que l'erreur relative commise à cause de la dimension non nulle des contacts est plus conséquente pour les mesures de mobilité. Pour cette raison, les mesures sont effectuées pour dix valeurs d'intensité réparties entre 9 mA et 10 mA. La valeur de l'intensité du champ magnétique est fixée à 0.4 T. Il est à noter qu'un cryostat sous atmosphère d'hélium est apposé au système de mesure, et qu'une cartouche chauffante est intégrée au porte-échantillon, ce qui permet d'avoir un contrôle de la température de l'échantillon dans une gamme s'étendant de 15 K à 420 K.

### 2.2.3 Diffraction par rayons X (XRD)

Comme précédemment, on s'intéresse ici dans un premier temps aux principes physiques exploités par la XRD. Ensuite, les détails expérimentaux sont présentés.



### 2.2.3.1 Principe

La diffractométrie par rayons X (XRD) se base sur un phénomène optique se produisant quand la lumière pénètre un réseau périodique ordonné. La succession de réfractions et de réflexions mène à des interférences constructives pour certaines directions incidentes. Ces directions produisent des pics d'intensité de diffraction, et elles peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d_r \sin \theta = n_r \lambda \quad (26)$$

Autrement dit, comme illustré sur la Figure 2-13, pour une longueur d'onde incidente  $\lambda$ , et un demi-angle de déviation  $\theta$ , on a l'apparition d'un pic d'ordre  $n_r$  correspondant à des plans cristallins séparés de la distance interréticulaire  $d_r$ .

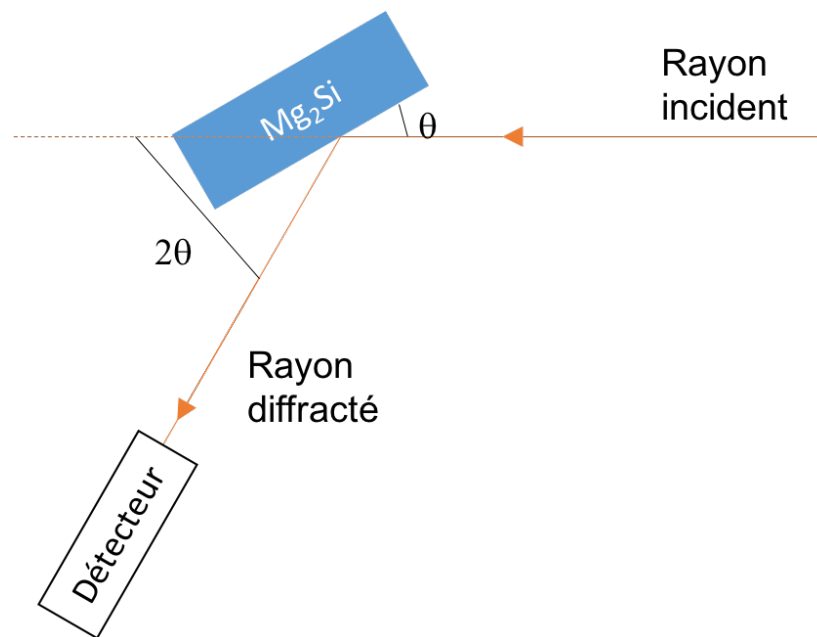


Figure 2-13 Trajet optique d'un rayon diffracté, associé au demi-angle de déviation  $\theta$ , dans la configuration de Bragg-Bentano.

Chaque matériau cristallin est caractérisé par un ensemble de pics de diffraction auxquels sont associés des plans cristallins  $(h\ k\ l)$  et des intensités relatives. Par exemple, la fiche cristallographique de référence présentée en Tableau 2-1 donne les pics du  $Mg_2Si$  polycristallin non texturé. La XRD permet la détection de l'orientation préférentielle du cristal, ou texture, car

celle-ci mène à l'amplification de certains pics de diffraction. Elle permet aussi la détection de phases cristallines secondaires, qui seraient signalées par des pics supplémentaires, ainsi que la détermination des contraintes résiduelles, qui modifient la structure cristalline et provoquent le déplacement de certains pics de diffraction <sup>46</sup>.

Tableau 2-1 Pics d'intensité de diffraction du Mg<sub>2</sub>Si pour  $2\theta$  variant de 35° à 70°, selon la fiche PDF 00-034-0458.

$2\theta$	(h k l)	Intensité relative
40.13°	(2 2 0)	100%
47.43°	(3 1 1)	15%
49.86°	(2 2 2)	5%
58.03°	(4 0 0)	15%
63.83°	(3 3 1)	10%
65.7°	(4 2 0)	3%

### 2.2.3.2 Préparation des échantillons et protocole de mesure

Tout échantillon possédant une face plane peut être analysée par XRD. Avant de le positionner dans le porte-échantillon, des étapes de sablage et de rinçage à l'acétone sont nécessaires. Le diffractomètre Bruker AXS D8 Advance a été utilisé au cours de cette maîtrise. Il est piloté à l'aide du logiciel DIFFRAC.SUITE développé par Bruker. Il permet d'effectuer les opérations d'alignement du faisceau avec la surface analysée.

Les mesures se font ensuite avec un angle de  $\theta$  entre l'échantillon et le rayon incident, et un angle de  $2\theta$  entre le détecteur et le rayon incident. On fait généralement varier  $\theta$  entre 30° et 70°, par paliers de 0.01° et avec un temps d'irradiation de 0.5 s pour chaque palier. Le logiciel DIFFRAC.EVA permet ensuite l'analyse du diffractogramme obtenu, et l'identification des phases cristallines.

## 2.2.4 Microscopie électronique à balayage (SEM)

Comme précédemment, on s'intéresse ici dans un premier temps aux principes physiques exploités par la SEM. En particulier, l'interaction entre la matière et les rayons X est évoquée. Ensuite, le protocole expérimental mis à l'œuvre au cours de cette maîtrise est présenté.

### 2.2.4.1 Principe

Un microscope électronique à balayage est composé d'une source d'électrons, de lentilles électromagnétiques et d'un détecteur d'électrons. Il utilise un faisceau d'électrons au lieu de la lumière, exploitant la dualité onde-corpuscule. Ce faisceau est généré par un canon à électrons. Il est focalisé sur la surface de l'échantillon par des lentilles électromagnétiques. Lors de l'impact, les électrons peuvent avoir diverses trajectoires, comme on peut le voir sur la Figure 2-14, où la simulation de 1000 trajectoires dans une matrice de  $Mg_2Si$  est représentée. L'interaction entre la surface de l'échantillon et le rayonnement génère entre autres des électrons secondaires (SE) (non représentés sur la Figure 2-14), arrachés à la surface, qui sont ensuite accélérés vers un détecteur. Le nombre de réémissions dépend de la nature et de la topographie de la surface. Chaque électron capté par le détecteur génère un signal électrique qui est associé à une position sur l'échantillon. On peut obtenir une cartographie avec une résolution déterminée par le diamètre du faisceau, qui avoisine généralement  $10\text{ nm}$ <sup>47</sup>. L'interaction entre le rayonnement et l'échantillon génère aussi des électrons rétrodiffusés (BSE), qui correspondent aux trajectoires rouges sur la Figure 2-14. Ils sont détectés à l'aide d'un autre type de capteur, pour lesquels la résolution est plus faible, aux alentours de  $100\text{ nm}$ .

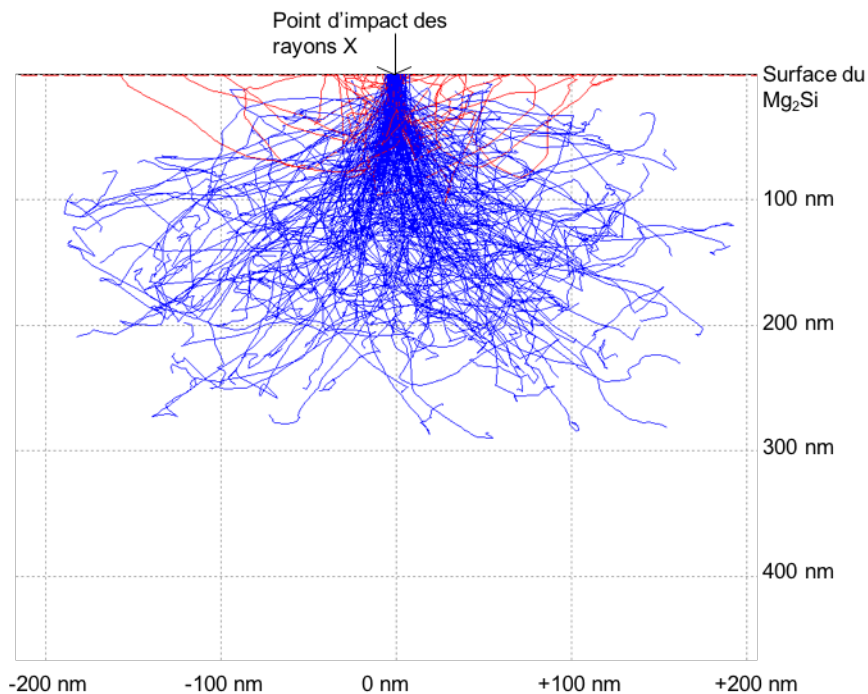


Figure 2-14 Représentation de 1000 trajectoires d'électron d'énergie 5 keV à l'intérieur d'une matrice de Mg<sub>2</sub>Si, simulées par la méthode de Monte-Carlo. Les trajectoires des électrons rétrodiffusés sont représentées en rouge, celles des électrons absorbés en bleu.

Enfin, de nombreux électrons sont finalement absorbés dans le matériau (les trajectoires bleues sur la Figure 2-14), ce qui produit des rayons X. L'analyse du spectre de ces rayons X permet d'identifier la composition chimique des échantillons, par la méthode dite d'analyse dispersive en énergie (EDS). Sa résolution spatiale dépend de l'élément recherché, de l'énergie des rayons X utilisés et de la matrice cristalline du matériau analysé. Le volume d'émission des rayons X s'approxime correctement avec une sphère affleurant le point de contact entre le rayonnement incident et le matériau, et la résolution spatiale correspond au diamètre de cette sphère. La détection des éléments les plus lourds possède une résolution spatiale plus faible, et ainsi on donne la résolution spatiale associée à l'élément le plus lourd (W) et le plus léger (C) dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 Résolution spatiale pour l'analyse EDS des échantillons de Mg<sub>2</sub>Si, pour l'élément le plus léger observé (C) et le plus lourd (W).

Élément détecté \ Énergie rayon X	C	W
5 000 eV	300 nm	500 nm
10 000 eV	1 400 nm	1 600 nm
20 000 eV	5 000 nm	5 200 nm

#### 2.2.4.2 Préparation des échantillons

À l'instar de la XRD, tout échantillon possédant une surface plane peut être analysé par SEM. Il doit tout d'abord être enrobé dans un moule de bakélite conductrice. L'étape de sablage comprend l'utilisation successive de différents grammages, allant de 120 à 1000 grains par centimètre carré. L'échantillon est ensuite poli à l'aide d'un disque de polissage et d'un abrasif diamanté (grains de 250 nm), qu'on mélange à un diluant MetaDi Fluid avant de l'étaler sur le disque. L'échantillon est alors plaqué contre le disque et on lui fait effectuer des rotations en sens contraire du disque de polissage.

Une attaque chimique est effectuée afin de révéler la micro-structure : l'échantillon est trempé pendant 30 secondes dans une solution d'acide picrique dont les proportions sont données dans la référence suivante <sup>48</sup>. Dans la minute qui suit cette attaque chimique, l'échantillon est introduit dans le sas du microscope à balayage, et mis sous vide ( $P = 10^{-4}$  Pa). L'influence de cette attaque chimique sur les observations effectuées au cours de cette maîtrise est grande. Une expérience effectuée juste avant la présentation de ce mémoire indique qu'elle induit une formation d'oxydes pour les échantillons de Mg<sub>2</sub>Si. À l'avenir, un autre acide devrait être utilisé pour révéler la micro-structure.

### 2.2.4.3 Protocole de mesure

Les manipulations du microscope électronique à balayage ont été effectuées par Mohsen Keshavarz, chercheur postdoctoral au laboratoire de thermoélectricité de Polytechnique Montréal. La recherche de zones nettes et la prise d'images SE et BSE sont effectuées dans un premier temps. On utilise pour cela des électrons d'énergie 5 keV. Dans ces conditions, la résolution spatiale des clichés obtenus est de l'ordre de 10 nm. Ensuite, l'analyse EDS globale permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé, sur une surface de plusieurs dizaines de microns de côté, avec une profondeur d'analyse qui dépend de l'élément recherché et de l'énergie du rayonnement, comme présenté dans le Tableau 2-2. Chaque cliché est subdivisé en petits carrés, pour lesquels on refait une analyse EDS, afin de déterminer la variabilité spatiale de la composition chimique des échantillons, soit son inhomogénéité.

Cette inhomogénéité est la seule source d'incertitude sur la composition chimique, car on irradie l'échantillon jusqu'à obtenir un signal suffisamment intense pour rendre négligeable l'erreur statistique que l'on commet lors de l'analyse du spectre. Par ailleurs, en effectuant des analyses pour des rayons X d'énergies diverses, on obtient une information sur l'évolution des concentrations massiques en fonction de la profondeur. De plus amples détails sur la précision des analyses EDS de nos échantillons de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  sont données dans les sections 4.2 et 5.1.

Des analyses plus locales peuvent aussi être effectuées. À l'aide de cartes EDS, sur lesquelles un point correspond au repérage de l'élément recherché, on peut observer des corrélations entre la composition chimique locale et la structure microcristalline. À la différence de l'analyse du diffractogramme qui donne accès à la structure de la maille cristalline, on parle ici de l'aspect du réseau de grains et de joints de grains. Ces derniers peuvent avoir une composition chimique différente de celle présente à l'intérieur des grains. En plus des cartes EDS, on peut aussi effectuer des analyses EDS sur une sphère dont le rayon est affiché dans le Tableau 2-2, affleurant à la surface en un point qu'on fixe avec une résolution spatiale de 10 nm. À l'aide de ces analyses quasi-ponctuelles, on pourra déterminer ainsi la composition chimique de défauts apparaissant sur les clichés SE ou BSE, ou encore déterminer le profil de concentration en une espèce chimique aux abords d'une zone particulière (par exemple un joint de grains).

### **CHAPITRE 3    ARTICLE 1 « HOT EXTRUDED POLYCRISTALLINE Mg<sub>2</sub>Si WITH EMBEDDED XS<sub>2</sub> NANO-PARTICLES (X : Mo, W) »**

Auteurs: Adrien Bercegol, Vianney Christophe, Mohsen K. Keshavarz, Dimitri Vasilevskiy, Sylvain Turenne, Remo A. Masut.

Cet article a été rédigé au printemps 2016 et fait suite à un résumé proposé pour la conférence internationale de thermoélectricité ICT 2016. Le résumé a été retenu pour une présentation orale lors de la conférence, et l'article a été accepté dans le « Journal of Electronic Materials » à la date du 9 août 2016, puis publié en ligne à la date du 31 août 2016. Les résultats au cœur de cet article ont fait l'objet d'une présentation orale à la conférence ICT 2016 à Wuhan, Chine.

Parmi les co-auteurs figure Vianney Christophe, qui a participé à l'analyse poussée des résultats du zT-Scanner, ainsi qu'aux mesures de transport électronique. Mohsen Keshavarz, chercheur post-doctoral dans le groupe de TE, a développé le protocole de production des échantillons de Mg<sub>2</sub>Si par broyage et extrusion à chaud. Dimitri Vasilevskiy, Remo Masut, Sylvain Turenne, professeurs encadrant le groupe de thermoélectricité y figurent aussi tout naturellement.

Cette publication scientifique présente des résultats obtenus au cours de l'année 2015 et au début de l'année 2016, et vient valider l'approche choisie au laboratoire de thermoélectricité, c.-à-d. la production de Mg<sub>2</sub>Si par extrusion à chaud. L'obtention d'un composé dense avec un procédé impliquant une température aussi faible que 788 K est unique. L'incorporation de flocons de MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub> est étudiée dans cet article, où l'on compare leurs bénéfices en termes de conductivité thermique et de lubrification solide. Une concentration optimale en MoS<sub>2</sub> est finalement déterminée.

La structure cristalline des composés produits au laboratoire de TE est analysée, ainsi que leur composition chimique par EDS. Un thermo-élément fabriqué par la même compagnie fournissant les chunks, sert de point de comparaison pour les caractéristiques de transport électronique et les propriétés TE.

Pour chacun des graphiques et des résultats présentés dans cet article, le sens de mesure par rapport à la direction d'extrusion est précisé. Comme le Mg<sub>2</sub>Si possède une structure cubique, les

effets anisotropes devraient rester négligeables et ainsi, dans les chapitres 4 et 5, il ne sera plus fait mention de cette direction de mesure.

### 3.1 Abstract

Due to their abundant, inexpensive and non-toxic constituent elements, magnesium silicide and related alloys are attractive for large-scale thermoelectric (TE) applications in the 500 K- 800 K temperature range, in particular for energy conversion. In this work, we propose a hot extrusion method favourable for large-scale production, where the starting materials ( $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{XS}_2$ , X: W, Mo) are milled together in a sealed vial. The  $\text{MoS}_2$  nano-particles (0.5 - 2 at. %) act as solid lubricant during the extrusion process, thus facilitating material densification, as confirmed by density measurements based on Archimedes' method. Scanning electron microscopy images of bulk extruded specimens show a wide distribution of grain size, covering the range from 0.1 to 10  $\mu\text{m}$ , and energy dispersive spectroscopy shows oxygen preferentially distributed at the grain boundaries. X-ray diffraction analysis shows that the major phase is the expected cubic structure of  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . The TE properties of these extruded alloys have been measured by the Harman method between 300 K and 700 K. Resistivity values at 700 K vary between 370 and 530  $\mu\Omega\text{m}$ . The  $zT$  value reaches a maximum of 0.26 for a sample with 2 at. %  $\text{MoS}_2$ . Heat conductivity is reduced for extruded samples containing  $\text{MoS}_2$ , which most likely behave as scattering centers for phonons. The reason why the  $\text{WS}_2$  particles do not bring any enhancement, neither for densification, nor for heat transfer reduction, might be linked to their tendency to agglomerate. These results open the way for further investigation to optimize the processing parameters for this family of TE alloys.

### 3.2 Introduction

Harvesting the lost thermal energy after any combustion process appears as a necessity, as a steady progress is made towards energy-efficient design. Thermoelectric devices can be well adapted to this purpose if their overall efficiencies are increased. This will require that thermoelectric (TE) materials increase their Seebeck coefficient ( $\alpha$ ) as well as their electrical conductivity ( $\sigma$ ) while decreasing their thermal conductivity ( $\lambda$ ) resulting in a high figure of merit ( $zT = \alpha^2 \sigma T / \lambda$ ). Several classes of thermoelectric materials are being investigated for renewable power generation applications including tellurides<sup>4,49,50</sup>, half-Heuslers<sup>51-53</sup>, silicides<sup>54</sup> and skutterudites.



Magnesium silicide ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) and its alloys have lately been attracting attention because of the abundance and low-price of their main constituent elements, as well as their low weight and non-toxicity. The binary compound of this TE material is a semi-conductor with indirect bandgap of 0.78eV, recognized for possible applications in the temperature range 500 K - 800 K<sup>55</sup>. Though *p*-type doping of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  remains a complex issue, efficient *n*-type doping can be easily achieved<sup>56</sup>. One of the main issues concerning  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -based alloys is its high reactivity with oxygen due to magnesium. In fact, magnesium silicide oxidation into MgO on the first atomic layers near the surface happens instantaneously at room temperature<sup>33</sup>. Concerning bulk oxidation, threshold temperatures have been determined, above which MgO (723 K),  $\text{SiO}_2$  (1000 K) and  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (1270 K) can form within bulk  $\text{Mg}_2\text{Si}$ <sup>29,32</sup>.

Production techniques for  $\text{Mg}_2\text{Si}$  are numerous, among them spark plasma sintering (SPS)<sup>57</sup> or field activated and press assisted sintering (FAPAS)<sup>58,59</sup>. In this study, bulk  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -based TE materials are produced through hot extrusion<sup>20,60</sup>. This approach has many advantages over SPS or FAPAS, not only by lowering the sintering temperature, which decreases the chance of contamination, but also by providing a lower cost route to industrial-scale production. These benefits were already underlined for other TE materials<sup>4,16</sup>, and our present goal mainly concerns the validation of the hot extrusion approach for  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -based alloys.

Both  $\text{WS}_2$  and  $\text{MoS}_2$  are recognized as efficient solid lubricants thanks to their low friction properties and robustness. Thus, they are incorporated to the alloys produced here, in order to facilitate the hot extrusion. Various concentrations of both lubricants have been investigated throughout this study. In addition to their lubricating behaviour<sup>20,61</sup>, their dispersion inside the produced alloy is crucial and is eventually expected to lead to a reduction of the thermal conductivity due to phonon scattering, without a significant change of the electrical conductivity. This phenomenon was underlined in many previous studies<sup>23,56</sup>. Our second goal is to compare the influence of embedding  $\text{WS}_2$  versus  $\text{MoS}_2$  nano-particles both on lubricating, as well as on heat transfer properties.

The crystalline properties, microstructure, chemical composition, as well as the thermoelectric properties of each sample have been analysed. To sum up, this study investigates a production technique for *n*-type  $\text{Mg}_2\text{Si}$  alloys that is expected to reduce the cost of large-scale production of the material as well as the risks of contamination because of a lower sintering

temperature. A decrease of the thermal conductivity due to the dispersion of MoS<sub>2</sub> nano-particles throughout the Mg<sub>2</sub>Si matrix is observed as an added bonus to lubrication.

### 3.3 Experimental methods

In this study, commercially available Mg<sub>2</sub>Si chunks nominally doped with 0.5 at. % Sb were used as starting materials. They were loaded in a sealed vial under argon atmosphere, with 4 steel balls weighing 18.1 g. MoS<sub>2</sub> or WS<sub>2</sub> nano-particles were also added into the vial with an atomic concentration ranging from 0.5 at. % to 2 at. %. The total weight of the starting materials is 8 g, and hence the ball-to-powder ratio is 2.26. High-energy milling of this mixture was then carried out using a SPEX SamplePrep 8000-series. The resulting powders were loaded into the extrusion cylinder for hot extrusion, which then proceeded at a temperature of 788 K. The pressure applied on the extrusion cylinder had values in the interval [0 MPa; 125 MPa], and it was controlled so that a constant extrusion velocity  $v_{ext}$  was obtained. Target velocities go from 0.1 mm/min to 1 mm/min, depending on the produced sample. Except for the transfer of the cylinder from the glove box to the press, which takes a few seconds, all processing steps take place under a controlled inert atmosphere. The extruded samples have a cylindrical shape, with a diameter of 10.6 mm. The densities of the produced samples were measured with Archimede's method in order to assess the sintering efficiency. After an annealing step under high vacuum at 700 K, samples are cut with a dicing saw for the various measurements described here under.

Crystallographic structure and chemical composition of the extruded samples have been investigated through X-ray diffraction (XRD) with a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, using Cu K $\alpha$  radiation (40kV, 40mA). Homogeneity of the samples could be confirmed with XRD analysis on various points of the same sample. A JEOL JSM-7600 TFE high-resolution scanning electron microscope (SEM) equipped with an EDS (energy dispersive spectroscopy) detector was used to assess the grain size distribution and the localization of impurities and oxides. Picric acid was used to etch and reveal the microstructure of the samples<sup>48</sup>. The carrier concentration and the mobility were measured by Hall effect measurements, using the van der Pauw method at room temperature (292 K) under an applied magnetic field of 0.4 T. The contacts between annealing samples and Cu wires were obtained by soldering with indium over an Au thin evaporated coating. Thermoelectric properties such as Seebeck coefficient, heat conductivity, electrical conductivity, and figure of merit  $zT = \alpha^2 \sigma T / \lambda$  were measured with a zT-Scanner 2.3 (TEMTE Inc.) apparatus

based on the Harman method in a temperature range from 300 K to 700 K<sup>43</sup>. Commercial Mg<sub>2</sub>Si legs (4mm×5mm×5mm), crafted with the same starting materials as our extruded samples were used as reference for TE properties measurements.

## 3.4 Results

### 3.4.1 Production steps

In our setup, the pressure applied on the extrusion cylinder can be controlled. Figure 3-1 displays the time evolution of the applied pressure so that the extrusion velocity remains constant at a set target value, which is lower than 1 mm/min. Two types of behaviour are apparent:

- For the samples with MoS<sub>2</sub>, after a certain elapsed time, the applied pressure remains approximately constant and the extrusion process terminates when the cylinder becomes empty of materials.
- For the samples with WS<sub>2</sub>, the required pressure is in constant increase, no permanent extrusion regime could be reached and the extrusion terminated when the maximum limit for applied pressure was reached. The sintered samples were partly stuck in the cylinder.

The efficiency of the sintering process can be assessed by density measurements through Archimedes' method. In order to compare the measured value  $d_m$  with the theoretical value  $d_{th}$  (shown on Table 3-1), the apparent density  $d_m/d_{th}$  can be calculated.

Table 3-1 Theoretical density for Mg<sub>2</sub>Si-based alloys with various concentrations of XS<sub>2</sub>.

XS <sub>2</sub> concentration [at. %]	0.5	1	2
$d_{th}$ for Mg <sub>2</sub> Si + MoS <sub>2</sub>	2 000 kg/m <sup>3</sup>	2 012 kg/m <sup>3</sup>	2 037 kg/m <sup>3</sup>
$d_{th}$ for Mg <sub>2</sub> Si + WS <sub>2</sub>	2 010 kg/m <sup>3</sup>	2 034 kg/m <sup>3</sup>	2 082 kg/m <sup>3</sup>

Figure 3-2 shows the relation between the apparent density and the extrusion velocity  $v_{ext}$ . It demonstrates the successful production of Mg<sub>2</sub>Si rods through extrusion with density values not lower than 98% of theoretical density, including samples with nano-inclusions of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>.

As can be observed the influence of  $v_{ext}$  is undeniable, as there is a clear drop in porosity when lowering its value.

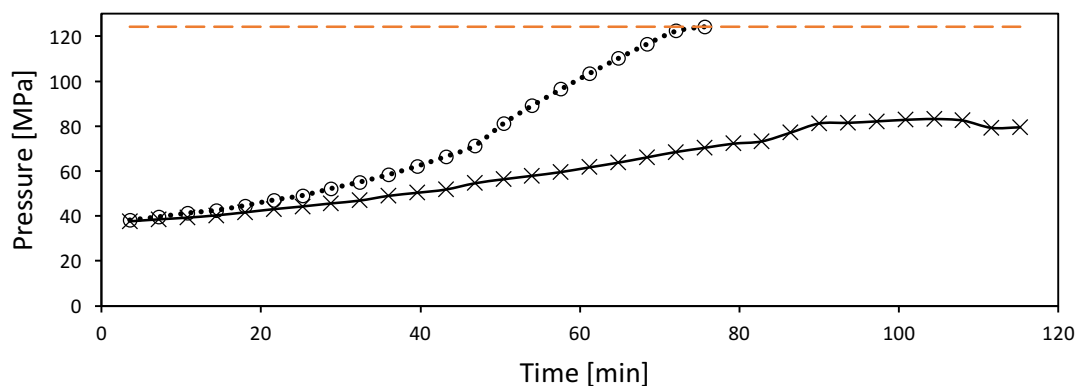


Figure 3-1 Pressure applied on the extrusion cylinder during the extrusion process, at a constant extrusion velocity of 0.1 mm/min. Maximum attainable pressure for our system was 125 MPa (red dotted line). Samples with WS<sub>2</sub> nano-particles (circles and dotted line) and MoS<sub>2</sub> nano-particles (cross and continuous line) are represented.

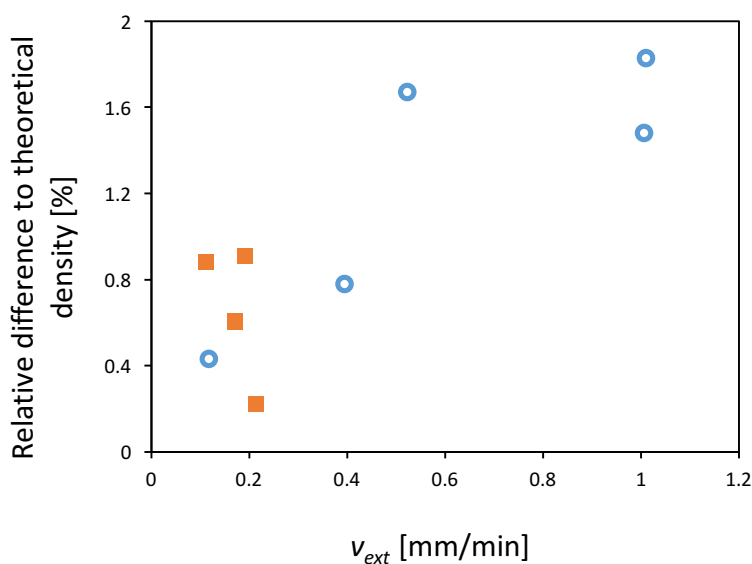


Figure 3-2 Relation between the apparent density and the velocity of extrusion at a temperature of 788 K. Red squares stand for samples with WS<sub>2</sub> and blue circle stand for samples with MoS<sub>2</sub>.

### 3.4.2 Crystalline and chemical properties

XRD analysis of the produced alloys showed the expected cubic crystal structure for  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (PDF file #00-034-0458). The relative intensity of each peak according to this file matches with the patterns displayed in Figure 3-3. The XRD analysis of the  $\text{Mg}_2\text{Si}$  leg is also shown. Comparing the XRD patterns taken at different points of the same sample could confirm their homogeneity. Furthermore, another comparison between the diffractograms of the same sample before and after the annealing step at 700 K confirmed that it introduced no change in the crystalline structure.

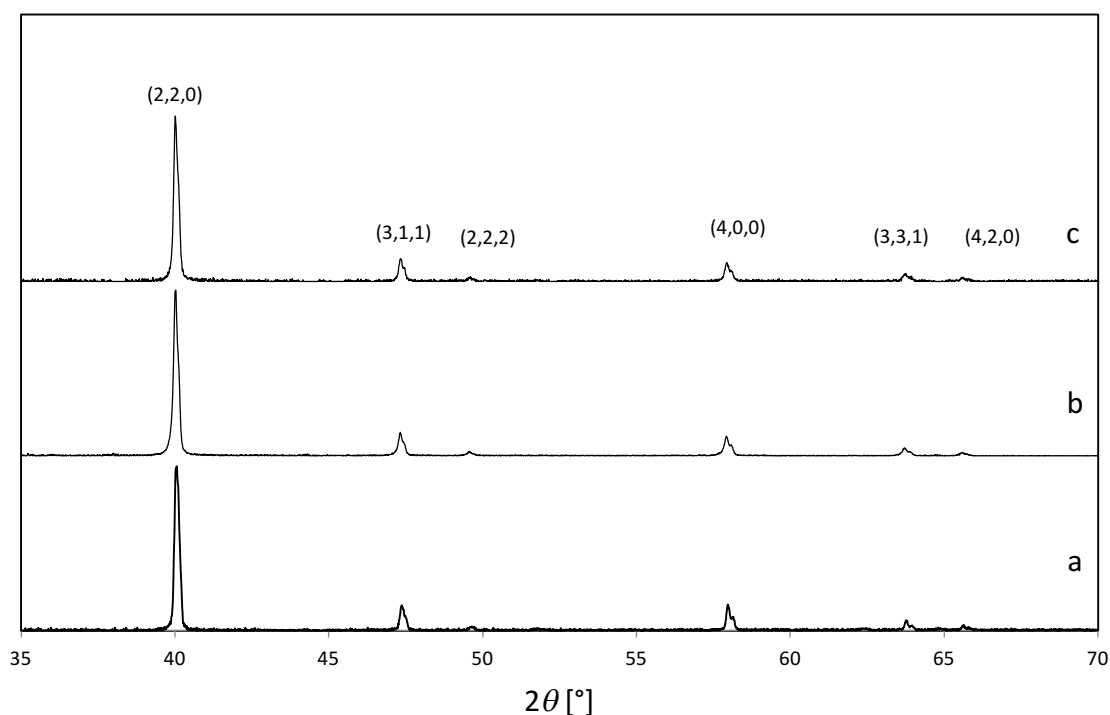


Figure 3-3 Diffractogram for  $\text{Mg}_2\text{Si}$  leg (a) and for extruded  $\text{Mg}_2\text{Si}$  samples containing 0.5 at. % (b) and 2 at. % (c) of  $\text{MoS}_2$ . (h k l) identification obtained from PDF file #00-034-0458 for  $\text{Mg}_2\text{Si}$  with cubic crystalline structure ( $a = 6.35 \text{ \AA}$ ).

SEM images reveal a wide distribution of grain sizes in the extruded samples. Figure 3-4(a) shows extruded polycrystalline  $\text{Mg}_2\text{Si}$  with nanometre-scale and sub-micron size grains, as well as grains with a radius over  $30 \mu\text{m}$ . When looking at the elemental analysis in Figure 3-4 (b)-(c), a clear oxide presence appears at the grain boundaries. Higher oxygen corresponds to an apparent drop in Mg concentration (compare images 3-4 (b) and 3-4 (c)). Another interesting observation is

the W accumulation that appears on the bottom right corner of Figure 3-4 (d). In contrast, no Mo accumulation has been observed as shown in the example of Figure 3-5 (b), where the Mo is rather uniformly dispersed throughout the  $Mg_2Si$  matrix.

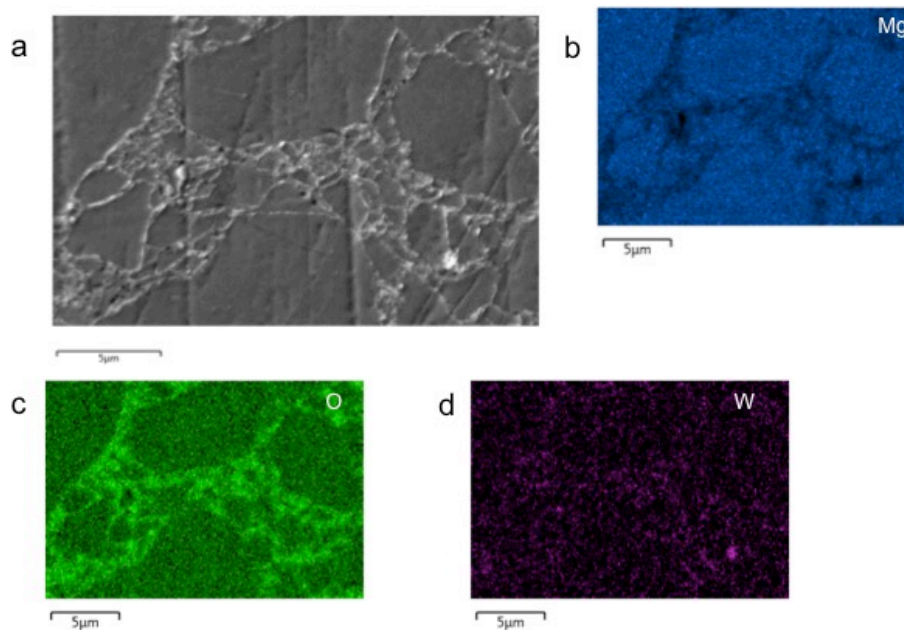


Figure 3-4 Secondary electron SEM images revealing: (a) the microstructure, EDS map of (b) magnesium (c) oxygen and (d) tungsten for a sample with 1 at. %  $WS_2$ , extruded at a velocity of 0.1 mm/min. The observed surface is orthogonal to the extrusion direction.

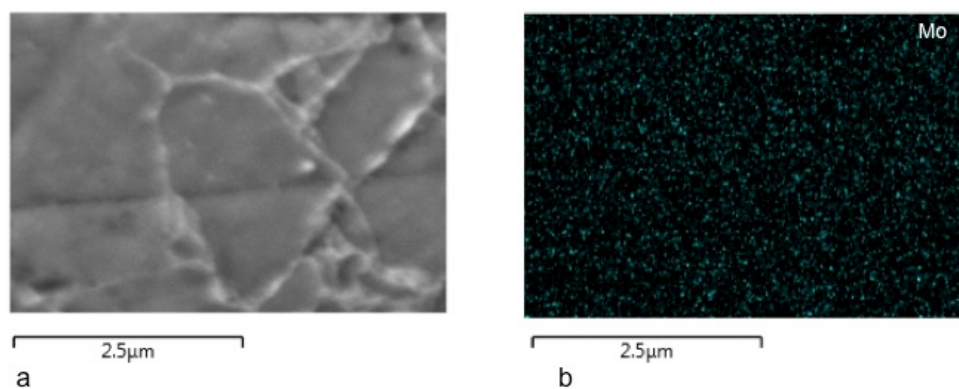


Figure 3-5 Secondary electron SEM images revealing: (a) the microstructure, and (b) EDS map of molybdenum for a sample with 0.5 at. %  $MoS_2$ , extruded at a velocity of 0.4 mm/min. The observed surface is orthogonal to the extrusion direction.

### 3.4.3 Transport and TE properties

Hall effect measurements on an extruded sample containing 1 at. % MoS<sub>2</sub> were made on a direction perpendicular to the extrusion axis, and then compared with those on the Mg<sub>2</sub>Si leg. The free carrier concentration  $n$  was of the same order of magnitude for both alloys with a value of  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  for the extruded one and  $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  for the leg. However, the charge carrier of the leg showed a significantly higher mobility of  $140 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , whereas it was around  $8 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  for the extruded material.

Harman-method based measurements of the thermoelectric properties of extruded samples are shown in Figure 3-6, where we present the results for five samples, containing every atomic concentration of MoS<sub>2</sub> or WS<sub>2</sub> that has been investigated. TE properties from a commercial thermoelement with the same doping parameters as the Mg<sub>2</sub>Si chunks used as raw material were measured and are displayed on the same graphs.

The thermal conductivity  $\lambda$  is depicted for the temperature range [450 K; 700 K] in Figure 3-6 (a). The leg has a higher thermal conductivity than the extruded samples with MoS<sub>2</sub>. Comparing the two kinds of nano-particle inclusions, it is noteworthy from this graph that around 700 K, the samples with embedded MoS<sub>2</sub> show lower values of  $\lambda$  than the ones with WS<sub>2</sub>.

Figure 3-6 (b) features the temperature dependence of the  $n$ -type Seebeck coefficient in the same temperature range. At 700 K, samples with WS<sub>2</sub> show values comprised between -240 and -280  $\mu\text{V}/\text{K}$ , while values comprised between -210 and -230  $\mu\text{V}/\text{K}$  were obtained for MoS<sub>2</sub> additions. In contrast, the Mg<sub>2</sub>Si leg shows lower absolute values of  $\alpha$ .

Resistivity measurements shown on Figure 3-6 (c) indicate a spreading of values at room temperature. However, at higher temperatures, measured values accumulate around 45  $\mu\Omega\text{m}$ , with a small standard deviation of 8  $\mu\Omega\text{m}$ . In comparison, the Mg<sub>2</sub>Si leg has a much lower resistivity, in particular at 700 K: 14  $\mu\Omega\text{m}$ . Also, the temperature dependence of the resistivity, which changes between extruded samples and commercial one, should not go unnoticed.

Last, the TE figure of merit  $zT$  is depicted in Figure 3-6 (d). A clear influence of the atomic concentration in XS<sub>2</sub> can be deduced from these results. At 700 K,  $zT$  gets to a maximum value of 0.26 with 2 at. % of MoS<sub>2</sub>, whereas 0.5 at. % of MoS<sub>2</sub> or WS<sub>2</sub> lead to values around 0.15 at the same temperature. Further incorporation of MoS<sub>2</sub> seems to lead to an increase in  $zT$ . Concerning

the commercial  $\text{Mg}_2\text{Si}$  leg, it can be assessed that it has a higher performance than our extruded samples, with a  $zT$  culminating at 0.36 at 700 K.

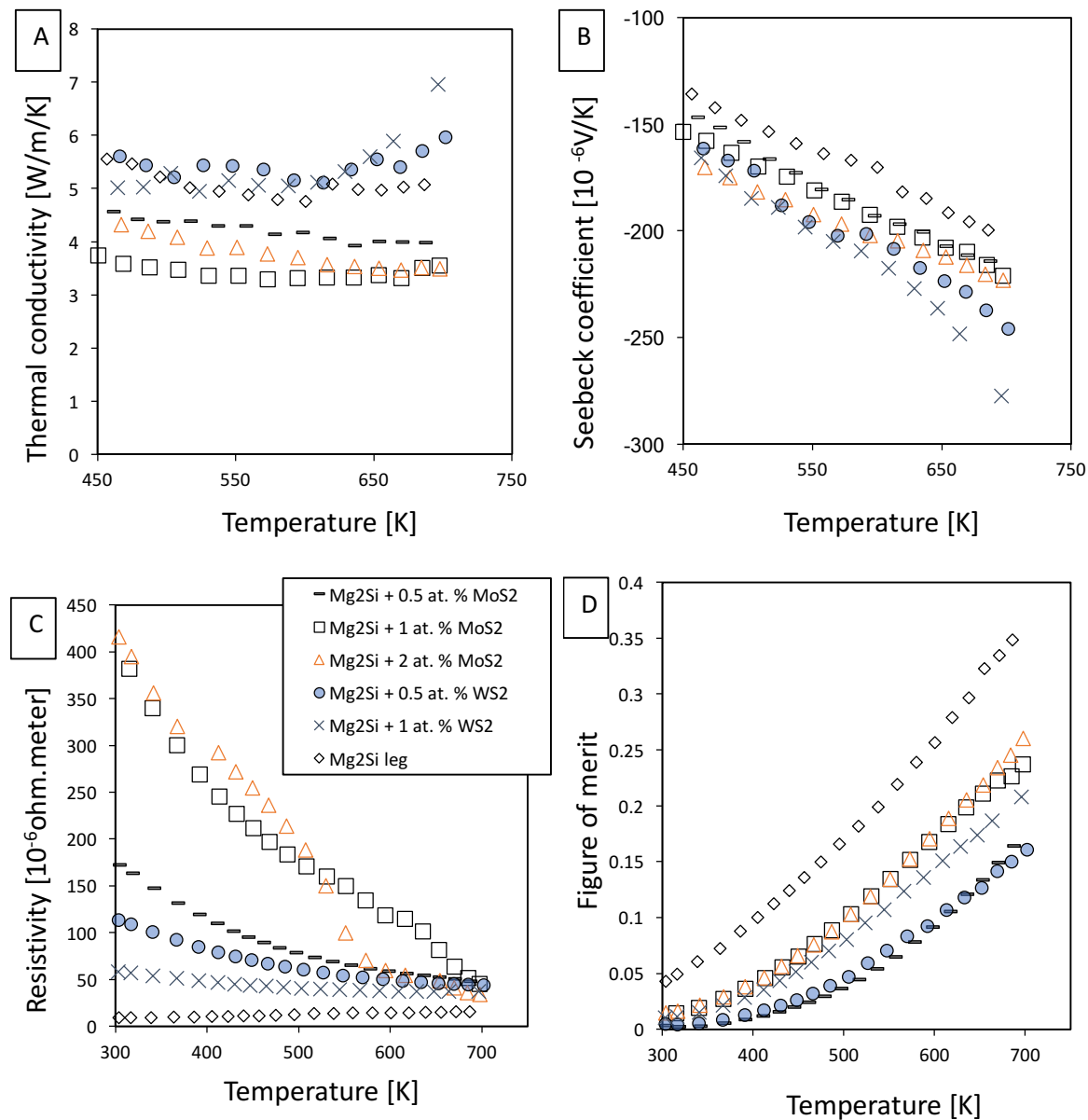


Figure 3-6 Temperature scan results for a series of five hot-extruded  $\text{Mg}_2\text{Si}$  samples, measured along the extrusion direction, and for a  $\text{Mg}_2\text{Si}$  leg. Plots displayed correspond to (a) thermal conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) resistivity & (d) figure of merit ( $zT$ ).



### 3.5 Discussion

Before getting to a deeper analysis of the results, it is necessary to compare the two kinds of nano-particles used in this study. As can be seen on SEM images, WS<sub>2</sub> tends to agglomerate into micron-sized particle during the extrusion, thus weakening the expected lubrication effect. On the contrary, MoS<sub>2</sub> particles tend to align between the grains, facilitating the extrusion process<sup>40</sup>. Samples containing WS<sub>2</sub> remained stuck in the cylinder, which constitutes a hint for the absence of WS<sub>2</sub> nano-particles between the grains. Hence, MoS<sub>2</sub> appears as the most adequate solid lubricant for Mg<sub>2</sub>Si and the rest of the discussion will mainly focus on the samples containing MoS<sub>2</sub>.

The high apparent density accompanied by an improvement of the TE figure of merit have demonstrated the benefits of embedding MoS<sub>2</sub> nano-particles into the Mg<sub>2</sub>Si alloys produced by hot extrusion. Despite a significantly higher electrical resistivity, the  $zT$  value for extruded samples becomes comparable to that of the Mg<sub>2</sub>Si leg due to reduction in heat conduction. To help us understand this reduction we separate the thermal conductivity  $\lambda$  into its electronic ( $\lambda_e$ ) and phononic ( $\lambda_{ph}$ ) components:  $\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$ . An estimate of the electronic contribution to heat conduction  $\lambda_e$  is provided by the Wiedemann-Franz law  $\lambda_e = L\sigma T$ , where  $T$  is the absolute temperature and the Lorentz constant is approximated by the value  $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$ <sup>10</sup>. The results of these calculations are shown in Table 3-2, and they indicate that the main contribution to the thermal conductivity originates from conduction by phonons. This conclusion is robust, as the Wiedemann-Franz law tends to overestimate  $\lambda_e$ <sup>11</sup>. The results also confirm that the  $\lambda$  reduction induced by the extrusion process with embedded MoS<sub>2</sub> nano-particles is due to a drop in  $\lambda_{ph}$ . An explanation for this phenomenon relies on the homogeneous distribution of MoS<sub>2</sub> nano-flakes throughout the Mg<sub>2</sub>Si matrix, which would provide efficient phonon scattering. Isoda et al., have similarly noticed a lower  $\lambda_{ph}$  for Mg<sub>2</sub>Si produced with sludge Si containing impurities<sup>21</sup>, as have Satyala et al. by incorporating conductive glass-frit in their Mg<sub>2</sub>Si<sup>23</sup>. Nonetheless, the reason why the samples with WS<sub>2</sub> showed higher values of  $\lambda$  and  $\lambda_{ph}$  remains unclear. It could be explained by the complete absence of WS<sub>2</sub> nano-flakes, which would have all agglomerated into bigger particles. This would also be the reason why the extrusion of samples containing WS<sub>2</sub> could not be completed.

Table 3-2 Calculated values of the electronic contribution to the thermal conductivity using Wiedemann-Franz law.

Sample	Temperature [K]	Thermal conductivity $\lambda$ , measured [W /m /K]	Lattice contribution to thermal conductivity $\lambda_{ph}$ , calculated [W /m /K]	Electronic contribution to thermal conductivity $\lambda_e$ , calculated [W /m /K]
Mg <sub>2</sub> Si + 1 at. % MoS <sub>2</sub>	450	3.73	3.48	0.25
	700	3.54	3.12	0.42
Mg <sub>2</sub> Si + 1 at. % WS <sub>2</sub>	450	5.01	4.76	0.25
	700	6.95	6.49	0.46
Mg <sub>2</sub> Si leg	450	5.56	4.56	1.00
	700	5.07	3.98	1.09

The results presented here showcase hot extrusion, which is an approach involving lower temperatures than other methods, as a valid production method for Mg<sub>2</sub>Si-based alloys. The perfect match between the relative intensities given by the reference file and those displayed on the XRD patterns indicate the absence of texture. Also, extruded samples are compact, with an apparent density that can be made as close to 100 % as desired by reducing the extrusion velocity. SEM pictures showed a large distribution of grain size, which could explain this efficient densification. Smaller chunks will actually fill out the holes between the micron-sized ones during the extrusion process. It is noteworthy that the dynamic recrystallization process that has been observed for lead telluride hot extrusion<sup>4</sup> is incomplete for Mg<sub>2</sub>Si, as several grains still have nanometric dimensions. A sintering process accompanies this creation of new grains by plastic deformation. Samples extruded with a lower velocity remain a longer time at 788 K. As a consequence, they demonstrated higher apparent densities, indicating a sintering phenomenon. This creation of neck between the

grains is also enhanced by the wide distribution of grain size, as was assessed by Savary et al.<sup>30</sup>. Hall effect measurements also confirm the appearance of defects during the extrusion process. In fact, the carrier concentration of our extruded samples is lower than measured for samples with same doping parameters, produced through SPS<sup>24</sup> or hot press<sup>22</sup>, which may point out a significant density of traps inside the bulk.

The main obstacle to tackle when synthesizing magnesium silicide alloys is to avoid oxidation. The samples studied here also encountered this issue despite a lower sintering temperature than other frequently used productions techniques. In fact, the EDS maps showed a very good match between a rise in O concentration and an apparent Mg depletion at the grain boundaries. This surface-sensitive technique gives us a hint about the stoichiometry of the formed oxide layers, whose stoichiometry should involve less magnesium per unit than in the crystalline Mg<sub>2</sub>Si. Other hints can be found in the literature: the first atomic layers of Mg<sub>2</sub>Si oxidize into MgO in a fraction of a second when exposed to the air<sup>33</sup>, whereas it takes a temperature higher than 723 K to form MgO in the bulk<sup>32</sup>. From the same reference, it takes temperatures higher than 1000 K and 1270 K to form SiO<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Hence, SiO<sub>2</sub> generally does not contaminate Mg<sub>2</sub>Si-based alloys<sup>33</sup>, except if present as an impurity in the starting materials<sup>21</sup>. The stoichiometry of MgO matches with the Mg depletion and the rise in O concentration, in comparison to the one of Mg<sub>2</sub>Si. Hence, the presence of MgO within grain boundaries inside our alloys is very likely. De Boor et al. also witnessed a similar evolution of Mg and O concentrations on EDS maps of Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> current-assisted sintered samples, leading them to conclude that MgO contamination was present<sup>31</sup>.

The location of the oxides at the grain boundaries allows us to give an explanation to the low mobilities measured for the extruded samples, as well as to point out the processing step when the oxidation happens. The grain boundaries correspond to the outer surface of the particles from the milled powder. Although a sealed vial and a protective argon atmosphere for the extrusion were used, still, some level of oxygen may have contaminated the powder during the transition at room temperature. Schmidt et al. also witnessed Mg<sub>2</sub>Si powder oxidation before sintering<sup>62</sup>. Another option locates this oxidation at the end of the heating phase during the extrusion process, when a deep oxidation of the grain of powder could take place. Using higher flow rates for the argon circulating inside the extrusion cylinder is an option to consider in the future.

The highlighted oxide presence could explain the influence of temperature on the electrical conductivity of our extruded samples. It increases with heating of the sample, which is characteristic for intrinsic semiconductors, for which thermal excitation will increase the carrier concentration significantly, with a relatively constant mobility. However, the amount of nominal dopant used in these alloys should correspond to a degenerate semiconductor with a free carrier concentration  $n$  comprised between  $7 \cdot 10^{19}$  and  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , as can be deduced from a literature review<sup>21,22,24</sup>. Jung et al., who produce their samples through hot press at 1073 K, witness the same phenomenon<sup>22</sup>, as well as De Boor et al., who linked any increase in oxygen concentration in their  $\text{Mg}_2\text{Si}$  samples with a drop in electrical conductivity<sup>31</sup>, whereas Tani et al., who produce their samples through SPS, show resistivity results similar to the  $\text{Mg}_2\text{Si}$  leg. It is noteworthy that samples with  $\text{MoS}_2$  nano-inclusions, samples with  $\text{WS}_2$  micro-particles, and hot pressed samples without any nano-inclusions show the same unusual behaviour. Henceforth, this cannot be attributed to the scattering centres that the  $\text{XS}_2$  presence could form. We suggest that this might be linked with the production process and the oxide presence at the grain boundaries. To tackle this issue still remains one of the most difficult challenges to overcome by this technique.

### 3.6 Conclusion

In this work,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -based alloys with embedded  $\text{XS}_2$  nano-particles were produced via hot extrusion at a temperature lower than 800 K. The introduction of  $\text{MoS}_2$  as solid lubricant during the sintering process resulted in a uniform dispersion of nano-particles throughout the  $\text{Mg}_2\text{Si}$  matrix. Despite a higher resistivity, the extruded samples compete with the  $\text{Mg}_2\text{Si}$  leg thanks to a reduced thermal conductivity. The  $\text{MoS}_2$  nano-inclusions acting as efficient phonon scattering centres can explain this reduction. In contrast,  $\text{WS}_2$  shows a tendency to agglomerate into micro-particles. Despite its similar electronic and structural properties, it does not bring any enhancement to these materials, neither helping densification nor TE performance. The appearance of oxides at the grain boundaries is a factor limiting the electrical conductivity and appeals for a more focalized study of the powder processing before the sintering to avoid early oxidation. The observed structural and thermoelectric properties support hot extrusion as a viable approach for large-scale production of  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

### **3.7 Acknowledgements**

We acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and of the Fonds de Recherche du Québec -Nature et Technologies (FRQNT), Projet de recherche en équipe.

## CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

### 4.1 Résistivité et recuit

Les composés à base de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  produits au laboratoire de thermoélectricité de Polytechnique Montréal présentent une résistivité plus élevée que ceux produits par la compagnie japonaise. C'est en cherchant à régler ce problème que l'influence du recuit sur la résistivité de nos échantillons a pu être décelée. En général, on utilisera la résistivité à température ambiante  $\rho_{RT}$  comme référence, et on s'intéressera à l'influence de la température de recuit  $T_{\text{recuit}}$  sur  $\rho_{RT}$ , pour différentes durées de recuit.

Le recuit d'échantillons de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  produits par extrusion à chaud peut s'effectuer par plusieurs méthodes. Dans le zT-Scanner, sous vide ( $P = 0.3$  Pa), ainsi que dans l'appareil de mesure par effet Hall, sous hélium, on peut effectuer des recuits *in situ*. La température de recuit  $T_{\text{recuit}}$  est alors limitée par la puissance de chauffage pour le zT-Scanner (700 K) et par la température de fusion des contacts en indium pour l'appareil de mesure par effet Hall (420 K). Le montage expérimental avec le four tubulaire présenté en section 2.1.4 peut aussi être utilisé jusqu'à la température maximale de 800 K.

#### 4.1.1 Montage à effet Hall

Dans cette première section, on s'intéresse à l'évolution de la résistivité lors de recuits effectués *in situ* dans le montage à effet Hall. Les échantillons sont placés dans une atmosphère d'hélium, qui évite toute réaction d'oxydation pendant le recuit.

La première expérience indiquant l'influence du recuit sur la résistivité est présentée sur la Figure 4-1. On peut y observer l'évolution de la résistivité pour des températures variant de 20 K à 360 K. Un premier scan de température est effectué (triangle noir), puis on stabilise la température à 360 K pendant 12 heures sous hélium (pointillés), avant de mesurer une nouvelle fois  $\rho(T)$  en baissant graduellement  $T$  (triangle vert). La durée du premier scan, pendant lequel on atteint des températures proches de 360 K, est faible devant les 12 heures de recuit imposées à 360 K et ainsi on assimile cette expérience à un unique recuit à 360 K. La résistivité chute de moitié pendant ce recuit, et l'amélioration de la conductivité électrique est conservée à toutes les températures

étudiées. Ce déplacement global de la courbe  $\rho(T)$  justifie l'emploi de  $\rho(T = 300 \text{ K}) = \rho_{RT}$  comme indicateur du changement de résistivité due au recuit.

D'autres données ont pu être collectées sur ce phénomène : sur le Tableau 4-1 figurent les mesures de résistivité à température ambiante prises par la méthode de Van der Pauw. Une fois l'échantillon contacté et installé dans le montage de mesure par effet Hall, on mesure sa résistivité à température ambiante  $\rho_{RT}$ , puis on élève la température à  $T_{recuit}$  dans une atmosphère d'hélium. Après une dizaine d'heures de recuit, on redescend à température ambiante et on mesure à nouveau  $\rho_{RT}$ . Le tableau comprend la mesure d'échantillons issus des extrusions 1687, 1688 (le même qu'en Figure 4-1) et 1701, pour lesquels on constate une forte chute de  $\rho_{RT}$  après recuit, ainsi qu'une forte disparité des valeurs initiales de  $\rho_{RT}$  avant recuit. Pour les échantillons étudiés dans cette section, les contacts électriques n'étaient malheureusement pas assez bons pour obtenir des valeurs fiables de mobilité et concentration de porteurs de charge.

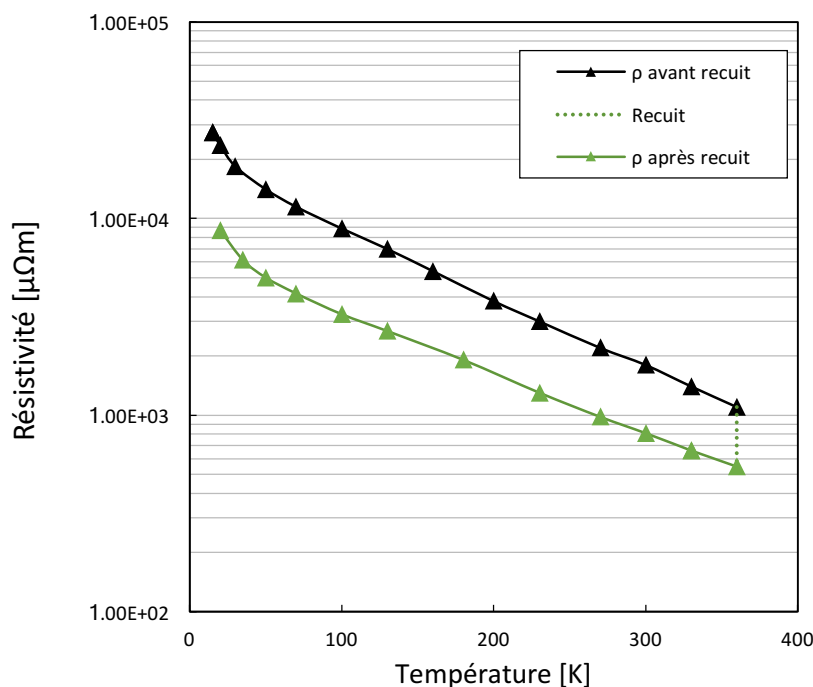


Figure 4-1 Évolution de la résistivité avec la température, avant et après recuit de 12 h à 360 K, sous hélium.

Tableau 4-1 Influence d'un recuit de 12h à la température  $T_{recuit}$  *in situ* sur la résistivité à 300 K des échantillons de  $Mg_2Si$  extrudé. Le lot d'extrusion 88 correspond à l'expérience présentée en Figure 4-1.

# Lot d'extrusion	$\rho_{RT}$ avant recuit <i>in situ</i> [ $\mu\Omega m$ ]	$T_{recuit}$ [K]	$\rho_{RT}$ après recuit <i>in situ</i> [ $\mu\Omega m$ ]
1687	1100	420	440
1688	1800	360	810
1701	400	420	180

Une expérience complémentaire a pu être effectuée sur l'échantillon issu de l'extrusion 1687 : une fois désinstallé de l'appareil de mesure, il subit un recuit supplémentaire de 12 h à 800 K, dans le four tubulaire sous argon. Sa résistivité à température ambiante (toujours mesurée par la méthode de Van der Pauw) chute alors à 54  $\mu\Omega m$ . La mesure par effet Hall a pu être effectuée avec précision pour cet échantillon : la mobilité s'élève à 32  $\mu V/(cm^2.s)$  et la concentration en porteurs de charge à  $3.7 \times 10^{19} cm^{-3}$ .

#### 4.1.2 zT-Scanner

Dans cette deuxième sous-section, on s'intéresse à l'influence d'un recuit effectué dans le zT-Scanner. À l'instar de la section précédente, on peut mesurer l'évolution de la résistivité pendant le recuit. Cependant, on mesure la résistivité d'un ensemble électriquement en série décrit en section 2.2.1. On décomposera la résistivité  $\rho_{RT-zT}$  mesurée par le zT-Scanner en utilisant d'abord le fait que les résistances s'ajoutent en série :

$$R_{total} = R_{RT,Mg_2Si} + R_{RT,Ag} \quad (27)$$

On utilise ensuite l'égalité des sections de la pâte d'argent et du  $Mg_2Si$ , ainsi que le caractère négligeable de l'épaisseur de la pâte d'argent devant la longueur du  $Mg_2Si$ . Alors, on peut simplifier les notations et écrire  $\rho_{RT}$  pour la résistivité du  $Mg_2Si$  et  $\Delta\rho_{RT}$  pour le supplément de résistivité dû notamment à la présence de la pâte d'argent :



$$\rho_{RT-zT} = \rho_{RT} + \Delta\rho_{RT} \quad (28)$$

Il est à noter que la résistivité de la pâte d'argent  $\Delta\rho_{RT}$  évolue aussi avec la température de recuit  $T_{recuit}$ . On cherchera donc à quantifier cette évolution afin d'isoler et d'analyser la variation de  $\rho_{RT}$  due au recuit effectué dans le zT-Scanner. Un autre phénomène parasite est à prendre en compte : l'ensemble {Mg<sub>2</sub>Si + pâte d'argent + porte-échantillon} subit un traitement thermique de 2 heures à 472 K avant toute mesure de résistivité, afin de solidifier la pâte d'argent.

À la suite du traitement thermique à 472 K, toute mesure effectuée dans le zT-Scanner commence par un recuit *in situ* à 700 K. L'expérience représentée sur la Figure 4-2 correspond au séquençage de ce recuit *in situ* à 700 K, et permet de mieux comprendre son fonctionnement. Sur cette figure, on peut voir l'évolution de la résistivité d'un échantillon de Mg<sub>2</sub>Si contacté et installé dans le zT-Scanner, pour une température croissant par paliers. En raison du traitement thermique préalable à 472 K, le premier cycle de recuit *in situ* à 400 K n'a aucune influence. En revanche, chacun des autres cycles de recuit *in situ* présentés vient abaisser la valeur mesurée de  $\rho_{RT-zT}$  de manière significative. On observe un phénomène similaire pour la courbe  $\rho_{zT}(T)$  dans son ensemble, qui est translatée vers le bas après chaque recuit. Cette expérience ne permet toutefois pas de dissocier l'évolution du Mg<sub>2</sub>Si de celle de la pâte d'argent. Une première indication pour les dissocier provient d'une mesure (non représentée ici) d'un ensemble {porte-échantillon + pâte d'argent + cylindre de cuivre} dans le zT-Scanner. La résistivité avant recuit *in situ* à 700 K valait alors 2  $\mu\Omega\text{m}$  et celle après recuit *in situ* à 700 K, 1  $\mu\Omega\text{m}$ . On en déduit que lorsqu'elle est en contact sur du cuivre, la pâte d'argent crée une erreur  $\Delta\rho_{RT}$  de l'ordre de 1  $\mu\Omega\text{m}$ .

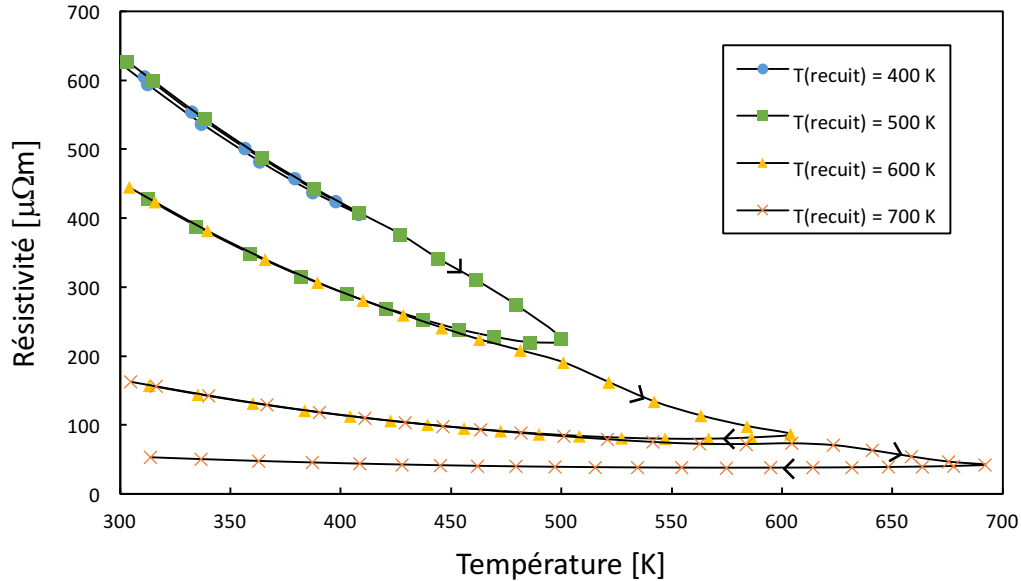


Figure 4-2 Évolution de  $\rho$  pour plusieurs recuits *in situ* sous vide ( $P = 0.3$  Pa) successifs à 400 K, 500 K, 600 K, 700 K d'un échantillon de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (lot d'extrusion 1688) contacté et installé dans le zT-Scanner. Comme expliqué en section 2.2.1, une heure se déroule entre chaque mesure de  $\rho$ .

Une deuxième indication sur le comportement de  $\Delta\rho_{RT}$  pour un contact pâte d'argent/ $\text{Mg}_2\text{Si}$  est donnée par l'expérience présentée en Figure 4-3, qui montre la résistivité d'un même échantillon ayant été contacté et installé dans le zT-Scanner trois fois consécutivement, en reprenant le protocole d'installation au début à chaque fois. Le Tableau 4-2 récapitule le passé thermique de l'échantillon et de la pâte d'argent au moment de chaque mesure, information précieuse pour séparer  $\Delta\rho_{RT}$  de  $\rho_{RT}$ . On voit par exemple que pour les deux derniers scans, le  $\text{Mg}_2\text{Si}$  installé est déjà exposé à  $T_{recuit} = 700$  K. Dans ce cas, la différence entre les valeurs de  $\rho_{RT-zT}$  mesurées en début et fin de scan donne accès à un ordre de grandeur de la variation de  $\Delta\rho_{RT}$ .

$$\Delta\rho_{RT}(T_{recuit} = 472 \text{ K}) - \Delta\rho_{RT}(T_{recuit} = 700 \text{ K}) \approx 10 \mu\Omega\text{m} \quad (29)$$

Les variations de  $\Delta\rho_{RT}$  prennent en compte les changements dans la liaison pâte d'argent/cuivre ou celle pâte d'argent/ $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Comme ces valeurs sont négligeables devant l'évolution totale de  $\rho_{RT}$ , le fait de fixer la valeur moyenne de  $10 \mu\Omega\text{m}$  ne sera que peu préjudiciable pour la suite. On peut ensuite estimer la variation de résistivité attribuable au  $\text{Mg}_2\text{Si}$  pour l'échantillon 1702. En analysant les données du premier scan, on trouve que :

$$\rho_{RT}(T_{recuit} = 472 \text{ K}) - \rho_{RT}(T_{recuit} = 700 \text{ K}) \approx 170 \mu\Omega\text{m} \quad (30)$$

Ce chiffre n'est pourtant pas une constante pour l'ensemble des échantillons produits, comme on peut le constater en analysant le scan présenté en Figure 4-2, en ôtant la variation de  $\Delta\rho_{RT}$ , on aurait :

$$\rho_{RT}(T_{recuit} = 472 \text{ K}) - \rho_{RT}(T_{recuit} = 700 \text{ K}) \approx 550 \mu\Omega\text{m} \quad (31)$$

En conclusion, on a mis en valeur l'effet du recuit sur la résistivité à température ambiante du  $\text{Mg}_2\text{Si}$  produit par extrusion à chaud, et ce par l'usage de deux instruments de mesure indépendants. Pour des températures de recuit variées, la diminution de  $\rho_{RT}$  est significative. Une analyse plus poussée du comportement de  $\rho_{RT}(T_{recuit})$  se trouve dans la section 5.2.

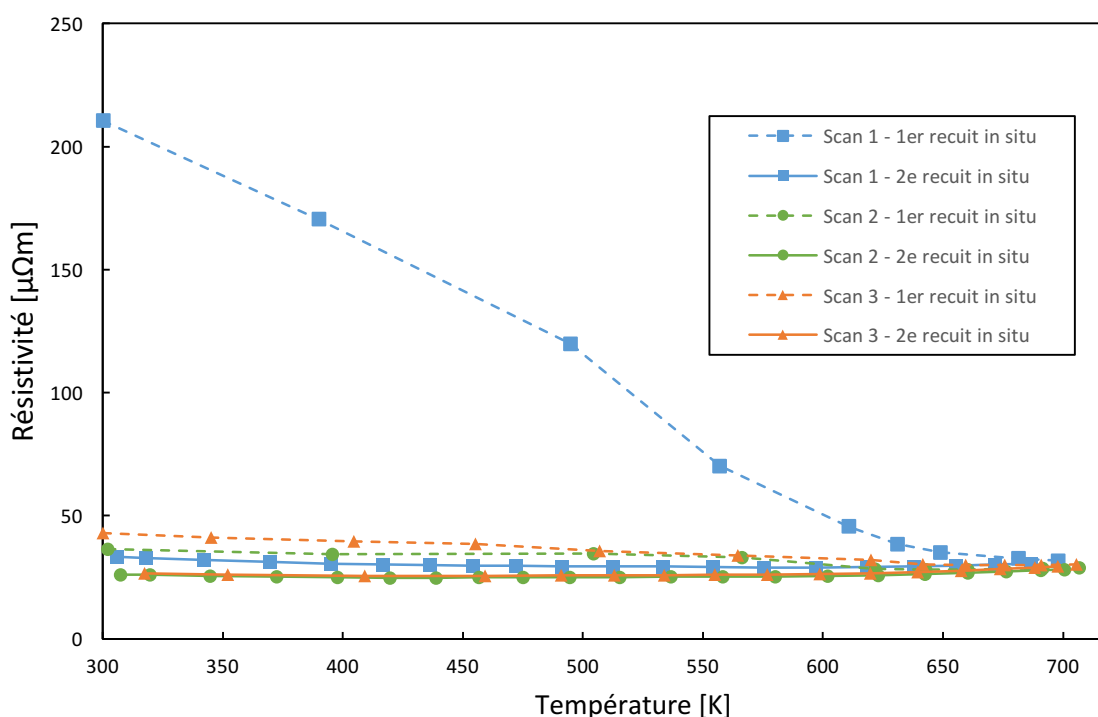


Figure 4-3 Résistivité d'un échantillon de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (lot d'extrusion 1702) contacté et installé dans le zT-Scanner. Chaque scan correspond à une nouvelle application du protocole de préparation des échantillons expliqué en section 2.2.1.

Tableau 4-2 Résistivité mesurée par le zT-Scanner à température ambiante et passé thermique au moment de la mesure d'un échantillon de Mg<sub>2</sub>Si (lot d'extrusion 1702). Ces données complètent celles représentées sur la Figure 4-3.

	Premier recuit			Deuxième recuit		
# Scan	$\rho_{RT}$	$T_{recuit, Mg_2Si}$	$T_{recuit, Ag}$	$\rho_{RT}$	$T_{recuit, Mg_2Si}$	$T_{recuit, Ag}$
	[ $\mu\Omega m$ ]	[K]	[K]	[ $\mu\Omega m$ ]	[K]	[K]
1	210	472	472	33	700	700
2	36	700	472	26	700	700
3	46	700	472	27	700	700

## 4.2 Composition chimique des échantillons

Lors des expériences de caractérisation de la composition chimique, l'attaque chimique à l'acide picrique a été utilisée pour révéler la micro-structure des échantillons. En plus de révéler la structure cristalline des échantillons, celle-ci est également soupçonnée d'oxyder la surface du Mg<sub>2</sub>Si. Une expérience réalisée juste avant la présentation du mémoire est venue pointer du doigt cet effet néfaste, et appeler une plus longue série d'expériences qui ne rentraient pas dans le cadre de cette maîtrise. Ainsi, on se contentera ici de présenter l'analyse de la composition chimique déterminée pour des échantillons de Mg<sub>2</sub>Si exposés à l'acide picrique. Grâce à une expérience (non présentée ici) réalisée sur un échantillon fraîchement fracturé, sans attaque chimique, on dispose toutefois d'une indication selon laquelle les conclusions tirées quant à la concentration en oxygène et sa localisation aux joints de grains seraient robustes.

La présence d'oxygène dans les échantillons produits par extrusion à chaud avait été pointée du doigt dans l'article présenté au Chapitre 3. Des analyses complémentaires ont pu être effectuées et on va ici présenter et interpréter les mesures de concentration massique effectuées par EDS. Cette méthode, présentée en section 2.2.4, est dite semi-quantitative. L'analyse des intensités relatives du spectre d'émission permet toutefois de comparer les échantillons de Mg<sub>2</sub>Si entre eux. Le logiciel AZtec (Oxford Instruments ©), disponible au centre de caractérisation microscopique

des matériaux (CM)<sup>2</sup>, réalise cette analyse et donne une valeur de concentration massique pour les éléments suivants : Mg, Si, O, Mo, W, S, C.

Dans cette section, on s'intéresse en particulier à l'intensité des pics associés aux atomes de Mg, Si et O. Le cas de la répartition dans la matrice du MoS<sub>2</sub> et du WS<sub>2</sub> a déjà été traité dans l'article, et on travaille ici avec l'hypothèse que les oxydes formés comportent exclusivement de l'oxygène, du magnésium et/ou du silicium, qui sont grandement majoritaires dans les composés produits. Alors, dans ce qui suit, on ignore les concentrations massiques en Mo, W, S, ainsi que C. Du fait de sa légèreté, ce dernier élément est fréquemment détecté de manière aberrante en EDS, avec des concentrations  $w_C$  mesurées de l'ordre de 5 % poids. Ceci ne correspond pas à une contamination des échantillons mais à une des limites inhérentes à la méthode EDS.

Pour une concentration mesurée en l'élément X  $w_X$ , on définit la concentration réduite  $w_X^*$  comme suit :

$$w_O^* = \frac{w_O}{w_{Mg} + w_{Si} + w_O} ; \text{ idem pour } w_{Mg}^* \text{ et } w_{Si}^* \quad (32)$$

Sachant que la somme  $w_{Mg} + w_{Si} + w_O$  vaut environ 90 %, l'utilisation des  $w_X^*$  (dont la somme fait 100 %) permet une comparaison plus aisée entre les échantillons, tout en restant représentatif de la grande majorité des éléments composants l'échantillon.

#### 4.2.1 Homogénéité des échantillons

Sur le Tableau 4-3, les concentrations réduites en Mg, Si, O sont présentées pour chaque surface d'échantillon ayant été analysée par EDS. L'analyse de cette série de mesures mène à de nombreuses conclusions. Une des plus élémentaires concerne le taux d'oxydation des échantillons après attaque chimique : jusqu'à 20 % de la masse sondée est attribuable à l'oxygène.

L'intensité du signal reçu lors des mesures d'EDS est suffisante pour éviter toute erreur statistique lors de l'analyse du spectre. Toutefois, les données ont été collectées sur des grandes surfaces, et la variabilité spatiale des  $w_X^*$  est un facteur important. Pour l'évaluer, on a fragmenté la surface analysée en petits carrés de 5 microns de côté, et évalué l'écart-type pour chacune des concentrations réduites. Celui-ci reste limité, et son origine se trouve certainement dans la variabilité de la quantité de joints de grains présents sur un petit carré. En effet, les concentrations en oxygène y sont plus fortes, comme déterminé à l'aide de la carte EDS sur la Figure 3-4 (C). On

a donc une hétérogénéité de nos échantillons à l'échelle micrométrique, qui nous pousse à effectuer les analyses EDS sur des surfaces supérieures à  $100 \mu\text{m}^2$ .

Tableau 4-3 Concentrations massiques réduites en Mg, Si, O mesurées par EDS pour des échantillons de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (après attaque chimique à l'acide picrique) contenant 4 % poids de  $\text{MoS}_2$ . L'écart-type  $\sigma_0$  sur les mesures est dû à l'inhomogénéité des échantillons. La lettre à la suite du numéro de lot d'extrusion indique si l'échantillon mesuré a été recuit (a) ou non (b).

# Lot d'extrusion	Surface scannée [ $\mu\text{m}^2$ ]	Énergie rayons X [keV]	$w_{\text{Mg}}^* \{\sigma_0\}$ [% poids]	$w_{\text{Si}}^* \{\sigma_0\}$ [% poids]	$w_{\text{O}}^* \{\sigma_0\}$ [% poids]
1701b	400	5	34.0 {2.5}	43.9 {0.6}	22.0 {2}
1701a	100	5	54.2 {1.6}	38.0 {0.3}	7.8 {1.5}
1702b	1600	5	48.8 {2}	40.1 {0.5}	11.1 {2}
		10	57 {1.6}	36.1 {0.7}	6.8 {1.7}
		20	59.2 {1}	34.7 {1}	6.1 {1.5}
1702a	1600	5	58.6 {0.9}	37.0 {0.5}	4.3 {1.3}
		10	61.2 {0.7}	36.1 {0.5}	2.7 {0.8}
		20	62.2 {0.5}	35 {0.6}	2.8 {0.9}

#### 4.2.2 Oxydation superficielle et oxydation en profondeur

Pour mieux comprendre les résultats, il est aussi nécessaire de s'intéresser à la taille du volume sondé par la méthode EDS. Celui-ci correspond à un pavé dont la section dépend du niveau de zoom utilisé par l'opérateur du SEM, et dont l'épaisseur dépend de l'énergie des rayons X utilisés et de l'élément recherché. La variation de l'épaisseur sondée due à la différence de masse atomique entre Mg, Si et O est toutefois négligeable devant celle imputable au changement d'énergie des rayons X. En effet, comme cela est précisé dans le Tableau 2-2 (p. 37), pour une

énergie de 5 keV, on a accès aux  $w_x^*$  superficiels, pour un volume d'épaisseur 300 à 400 nm, alors qu'une énergie de 10 keV (resp. 20 keV) permet de connaître les  $w_x^*$  en profondeur, sur une épaisseur de 1.4 à 1.6  $\mu\text{m}$  (resp. 5 à 5.2  $\mu\text{m}$ ).

Sachant cela, les mesures effectuées pour plusieurs énergies en une même surface des échantillons 1702a et 1702b nous indiquent que l'oxydation est plus forte en surface qu'en profondeur, avec une relative stabilisation de la concentration au-delà d'un micron. Ceci est cohérent avec le modèle selon lequel l'attaque chimique modifie la composition chimique de la surface de l'échantillon.

### 4.2.3 Influence du recuit

Le taux d'oxydation des échantillons (après attaque chimique à l'acide picrique) est très élevé, mais il existe un moyen de le faire décroître. Le recuit d'un échantillon sous atmosphère inerte provoque la chute de  $w_o^*$  comme le montrent les deux expériences suivantes, durant lesquelles l'attaque chimique a lieu après les éventuels recuits :

- Deux morceaux issus du lot d'extrusion 1701, au passé thermique identique à l'exception d'un recuit de 2 heures à 800 K sous argon dans le four tubulaire pour le 1701a, ont été analysés par EDS. Pour la surface des échantillons observés, alors que  $w_o^*$  s'élève à 22 % poids en l'absence de recuit (1701b), il est réduit à 8 % poids par le traitement thermique (1701a).
- Deux morceaux issus du lot 1702, au passé thermique identique à l'exception d'un recuit de 10 heures à 700 K sous 0.4 Pa dans le zT-Scanner pour le 1702a. L'oxydation de la surface chute de 11.1 à 4.3 % poids avec l'application du traitement thermique. De même, l'oxydation du volume chute quant à elle de 6.1 à 2.8 % poids.

La comparaison entre les clichés SEM et les cartes EDS présentés précédemment dans la section 3.4.2, ainsi que ceux présentés en Figure 4-4, indique un enrichissement en oxygène aux joints de grains pour les échantillons de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  extrudé, que ce soit avant ou après recuit. On s'intéresse ici à la quantification de ce phénomène. Pour ce faire, on effectue des mesures ponctuelles de  $w_o^*$ . Plus précisément, on obtient une valeur moyenne de  $w_o^*$  sur un volume quasi-sphérique de 300 nm de diamètre, dont on fixe le centre avec une précision de 10 nm. La Figure 4-5 montre la position de ces centres pour les mesures effectuées sur l'échantillon 1701a.

Le déplacement du centre de l'analyse EDS d'un grain à un autre permet d'obtenir un profil de  $w^*_O$  en fonction de la distance au joint de grains  $d_{GB}$ , comme présenté sur la Figure 4-6. Les résultats qui y figurent correspondent aux deux échantillons 1701a et 1701b évoqués plus haut dans cette section. On peut noter que les concentrations  $w^*_O$  à 5 keV indiquées dans le Tableau 4-3 pour les échantillons 1701a et 1701b correspondent à celles mesurées aux joints de grains ( $d_{GB} < 300$  nm), ce qui indique le caractère fortement polycristallin des composites produits. Les profils présentés confirment la baisse de la concentration en oxygène provoquée par le recuit. Que ce soit à l'intérieur des grains ou à proximité des joints de grains, celle-ci est significativement réduite. Le profil en cloche de la courbe  $w^*_O(d_{GB})$  est conservé après le recuit.

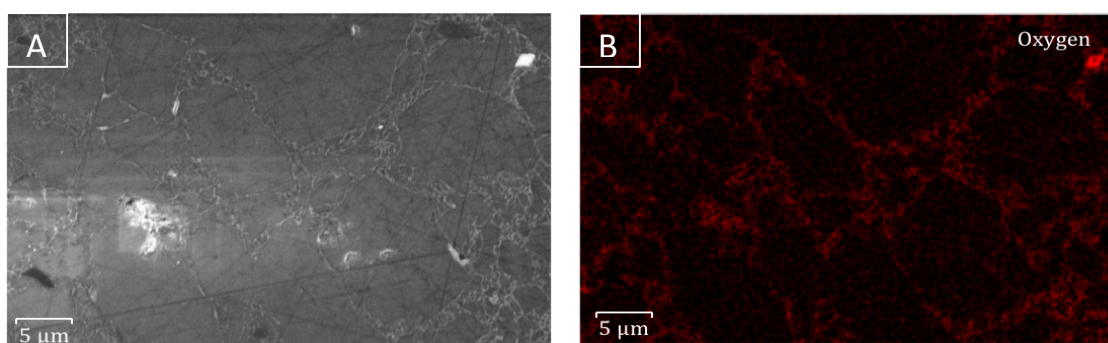


Figure 4-4 Cliché SEM de l'échantillon 1702a, avec des rayons X d'énergie 5 keV (A), et carte EDS de l'oxygène présent dans ce même échantillon (B).



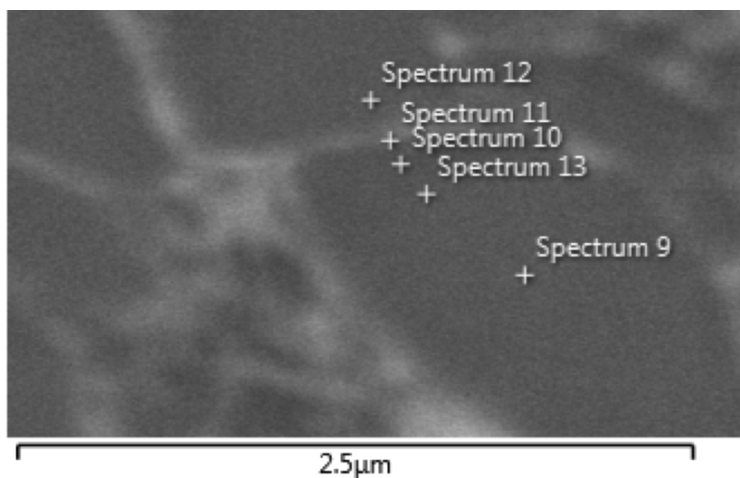


Figure 4-5 Image par électron secondaire (énergie 5 keV) au SEM de l'échantillon 1701a. Chaque croix représente le centre d'une analyse EDS ponctuelle, donnant accès aux valeurs de  $w^*_O$  présentées à la Figure 4-6.

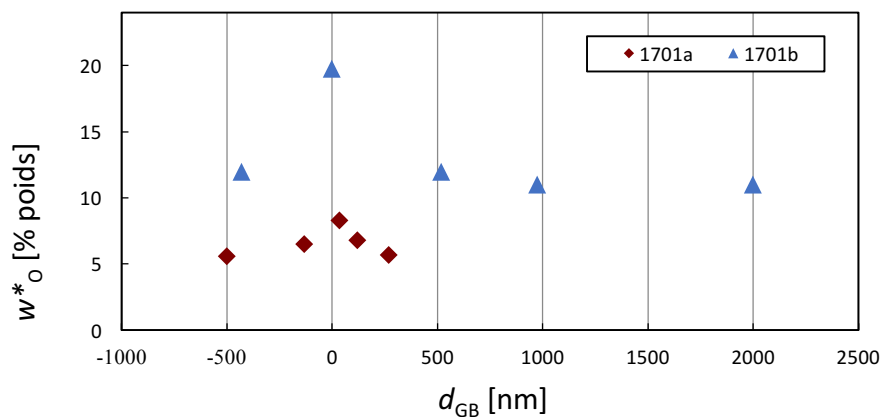


Figure 4-6 Influence de la distance à un joint de grains sur la concentration réduite en oxygène (énergie des rayons X : 5keV), pour deux échantillons de  $Mg_2Si$  issus du lot 1701 non recuit (triangle bleu) et recuit 2 heures à 800 K sous argon (losange brun).

En conclusion, on a vu que le recuit d'un échantillon explique la différence de  $w^*_O$  (après attaque chimique à l'acide picrique) entre les échantillons 1701a et 1701b, ainsi que 1702a et 1702b, mais pas celle obtenue entre 1701b et 1702b, qui ont un passé thermique similaire. Le procédé de production influe aussi certainement sur la concentration en oxygène après attaque chimique.

#### 4.2.4 Type d'oxyde obtenu

Après avoir comparé les échantillons en termes de taux d'oxydation, on peut s'intéresser à l'évolution de  $w_{Mg}^*$  et de  $w_{Si}^*$  en fonction de  $w_O^*$ . Un modèle théorique est ici nécessaire afin de mieux comprendre la signification de ces données : considérons un échantillon de  $Mg_2Si$  extrudé contenant une fraction molaire  $(1-x)$  d'oxyde  $SiO_\alpha$ . On cherche à connaître les concentrations massiques en Mg, Si et O dans la zone sondée, qu'on appellera  $w_{Mg}$ ,  $w_{Si}$  et  $w_O$ . On doit aussi prendre en compte le dopage du  $Mg_2Si$ , en considérant la substitution de Si par Sb. La concentration en éléments dopants dans le matériau de base (0.5 at. %) correspond à une substitution de 1.5 % des éléments de Si.

Sachant que  $M_X$  désigne la masse molaire de l'espèce X, et que  $\rho_{total}$  (resp.  $V_{total}$  et  $n_{total}$ ) désigne la masse volumique (resp. le volume et le nombre de moles total) de la zone sondée, on obtient les formules suivantes pour  $w_{Mg}$ ,  $w_{Si}$  et  $w_O$ :

$$w_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{m_{total}} = \frac{M_{Mg}n_{Mg}}{m_{total}} = \frac{M_{Mg}(2(x)n_{total})}{\rho_{total}V_{total}} \quad (33)$$

$$w_O = \frac{m_O}{m_{total}} = \frac{M_On_O}{m_{total}} = \frac{M_O(\alpha(1-x)n_{total})}{\rho_{total}V_{total}} \quad (34)$$

$$w_{Si} = \frac{m_{Si}}{m_{total}} = \frac{M_{Si}n_{Si}}{m_{total}} = \frac{M_{Si}((1-0.015x)n_{total})}{\rho_{total}V_{total}} \quad (35)$$

Dès lors, on doit calculer la masse volumique totale :

$$\rho_{total} = \frac{n_{total}(xM_{Mg_2Si:Sb} + (1-x)M_{SiO_\alpha})}{V_{total}} \quad (36)$$

Alors, on obtient :

$$w_{Mg} = \frac{2 M_{Mg}x}{xM_{Mg_2Si:Sb} + (1-x)M_{SiO_2}} \quad (37)$$

$$w_O = \frac{\alpha M_O(1-x)}{xM_{Mg_2Si:Sb} + (1-x)M_{SiO_2}} \quad (38)$$

$$w_{\text{Si}} = \frac{(1 - 0.015x)M_{\text{Si}}}{xM_{\text{Mg}_2\text{Si:Sb}} + (1 - x)M_{\text{SiO}_2}} \quad (39)$$

Enfin, on doit se ramener aux concentrations réduites  $w_x^*$ , étant donné qu'on n'a pas calculé ni mesuré la teneur en Sb via EDS :

$$w_{\text{O}}^* = \frac{w_{\text{O}}}{w_{\text{Mg}} + w_{\text{Si}} + w_{\text{O}}} \text{ et idem pour } w_{\text{Mg}}^* \text{ et } w_{\text{Si}}^* \quad (40)$$

Les données collectées lors des diverses analyses EDS sont résumées sur la Figure 4-7. La Figure 4-7 (A) représente les données de concentrations réduites superficielles extraites de la subdivision des grandes surfaces en petits carrés, qui a aussi permis d'obtenir l'écart-type sur les  $w_x^*$ . On y observe l'évolution à la baisse de  $w_{\text{Mg}}^*$  et à la hausse de  $w_{\text{Si}}^*$ , quand la concentration en oxygène augmente. La correspondance entre ces données expérimentales et la composition chimique théorique d'un échantillon de  $\text{Mg}_2\text{Si} + \text{SiO}_2$  indique qu'il est l'oxyde majoritairement présent à la surface des échantillons ayant subi une attaque chimique. La formation d'autres oxydes de silicium reste toutefois possible. En revanche, la présence majoritaire d'un oxyde de magnésium est exclue. En effet, elle mènerait nécessairement à une baisse significative de  $w_{\text{Si}}^*$  quand  $w_{\text{O}}^*$  croît.

La Figure 4-7 (B) vient nuancer la généralité des conclusions qu'on peut tirer par l'observation de la surface. En effet, pour l'échantillon 1702b, la correspondance entre les mesures de  $w_x^*$  et la tendance obtenue pour un composé  $\text{Mg}_2\text{Si} + \text{SiO}_2$  est bien meilleure pour des rayons X d'énergie 5 keV que 20 keV. Il semble que la structure chimique incluant l'oxygène soit plus complexe à 5 microns de profondeur qu'en surface, ce qui est cohérent avec le fait que l'attaque chimique à l'acide picrique induit la formation de  $\text{SiO}_2$ . Ces données complètent les clichés SEM et les cartes EDS présentées dans l'article, et on cherchera à croiser ces informations dans le chapitre 5.

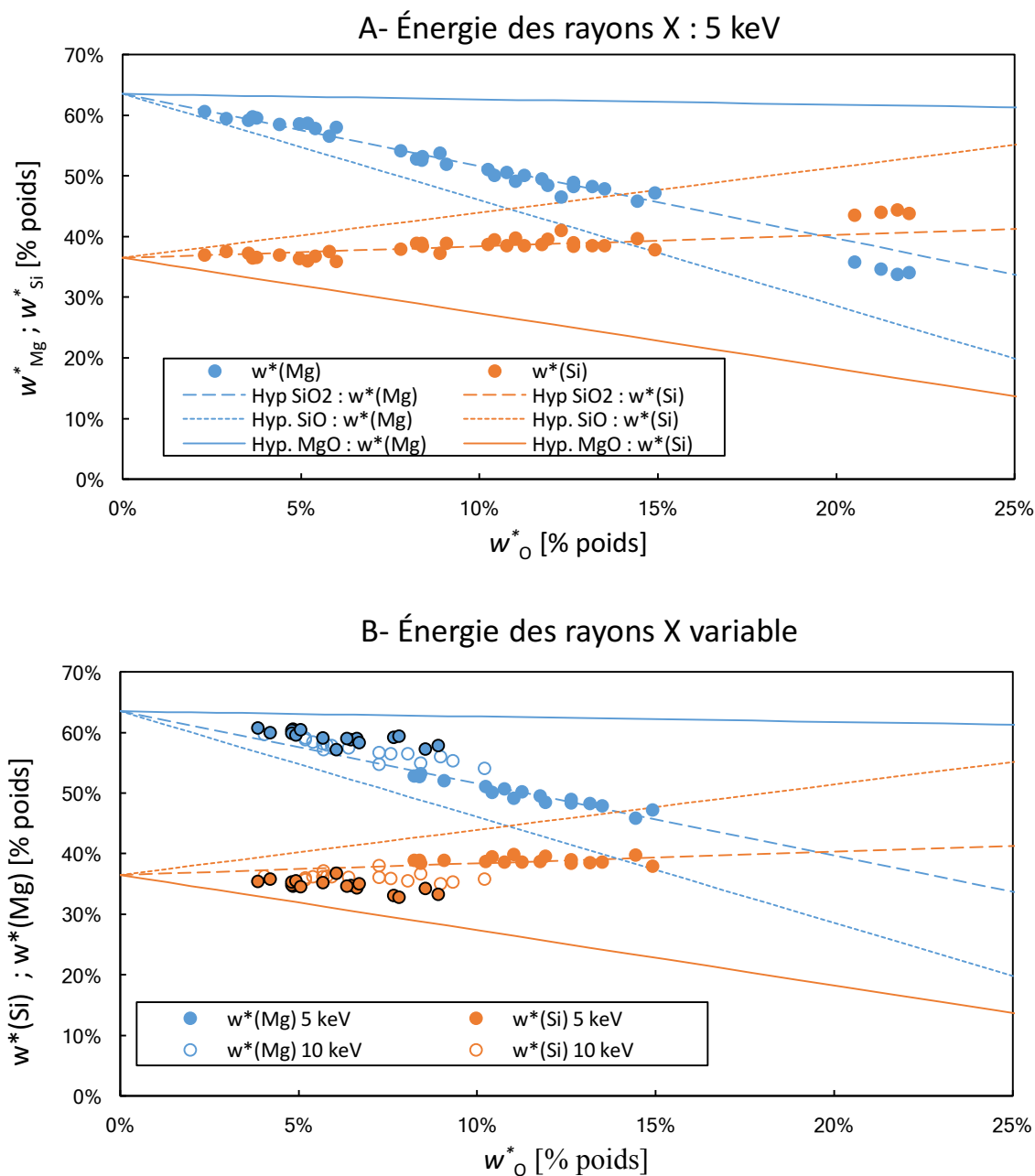


Figure 4-7 Influence de  $w^*_O$  sur  $w^*_{Mg}$  et  $w^*_{Si}$  pour les échantillons 1701a, 1701b, 1702a, et 1702b avec des rayons X d'énergie 5 keV (A) et pour l'échantillon 1702b avec des rayons X d'énergie variable (B). En pointillés fins est représentée la tendance obtenue pour un composé  $Mg_2Si + SiO_2$  ; en pointillés larges est représentée la tendance obtenue pour un composé  $Mg_2Si + SiO$  ; en trait plein est représentée la tendance obtenue pour un composé  $Mg_2Si + MgO$ .

## 4.3 Séquençage du procédé de production

La présence d'oxygène dans les échantillons de  $Mg_2Si$  a été soulignée dans l'article publié au Journal of Electronic Materials, présenté au Chapitre 3. Le processus de fabrication utilisé comprend plusieurs phases, et on va ici tenter de déterminer laquelle est cruciale dans ce phénomène d'oxydation. Certains calculs permettant de simplifier l'étude séquentielle du procédé de production seront présentés avec le protocole expérimental. L'analyse des propriétés TE et de la composition chimique des échantillons produits pour cette expérience est présentée dans un second temps.

### 4.3.1 Protocole expérimental

On reprendra les mêmes sous-parties que dans la section 2.1 décrivant le procédé de production.

#### 4.3.1.1 Matériau de base

Avant même de s'intéresser aux étapes effectuées au laboratoire de thermoélectricité, il convient de vérifier que l'oxygène n'est pas déjà incorporé au matériau de base fourni par la compagnie japonaise. Pour cela, on a effectué une analyse par diffractométrie aux rayons X ainsi qu'une analyse EDS des chunks. Aucun pic potentiellement attribuable à un oxyde de silicium ou de magnésium n'a pu être détecté sur le diffractogramme obtenu, qui est présenté à la Figure 2-2. Concernant l'analyse EDS, ses résultats indiquent une teneur en oxygène plus faible que dans nos échantillons, que ce soit superficiellement avec  $w^*_O = 2.9$  % poids, ou en profondeur avec  $w^*_O = 1.7$  % poids. Ainsi, le matériau de base n'est pas la source majoritaire de l'oxygène présent dans les échantillons produits par extrusion à chaud.

#### 4.3.1.2 Broyage

Le broyage comprend une étape de chargement du pot dans la boîte à gants et une étape de broyage pendant laquelle le pot est scellé. Lors de l'étape de chargement du pot, les morceaux de  $Mg_2Si$  présentent une surface de contact limitée avec l'atmosphère de la boîte à gants. Or, en amont de l'analyse EDS évoquée dans la sous-section précédente, une exposition à l'air ambiant d'un jour n'avait pas mené à une teneur en oxygène élevée. En conclusion, l'étape de chargement n'est pas critique pour l'oxydation.

Dans l'étape suivante, les morceaux sont enfermés dans le pot, en particulier pendant quelques minutes après le broyage. La surface de contact  $\text{Mg}_2\text{Si}$ /atmosphère est grandement accrue, ce qui augmente les risques d'oxydation. Toutefois, dans l'hypothèse d'un pot parfaitement scellé, la quantité de dioxygène est insuffisante pour contaminer la poudre de manière significative. On peut s'en assurer en estimant la quantité d'air enfermée dans le pot par un calcul d'ordre de grandeur :

- L'intérieur du pot a un volume de  $150 \text{ cm}^3$ , ce qui équivaut à environ  $5 \times 10^{-3}$  mole de gaz pris de l'atmosphère de la boîte à gants. Même avec l'hypothèse grossière que la fraction molaire en dioxygène  $y$  est de  $x_{\text{O}_2} = 0.01$ , on a seulement  $5 \times 10^{-5}$  mole de  $\text{O}_2$ .
- On introduit dans le pot une masse d'environ 10g de matériau de base, ce qui équivaut à  $1.25 \times 10^{-1}$  mole de  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

Deux hypothèses sont cruciales dans le raisonnement présenté plus haut : l'étanchéité du pot et la pureté de l'atmosphère de la boîte à gants. Afin de tester leur validité, on a effectué deux extrusions en laissant le pot (contenant la poudre broyée) pendant 20 heures dans la boîte à gants, avant de charger le cylindre. La première a été réalisée avec le pot scellé (extrusion 1700), la deuxième avec le pot ouvert (extrusion 1703). Il est remarquable que la pureté de l'atmosphère de la boîte à gants est aussi cruciale pour la phase de chargement du cylindre d'extrusion. Ainsi, l'extrusion 1703 pointe du doigt l'oxydation qui pourrait advenir lorsque la fine poudre de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  est en contact avec l'atmosphère de la boîte à gants.

#### 4.3.1.3 Extrusion

L'influence de l'étape de chargement du cylindre est traitée dans la sous-section précédente. L'influence de l'étape de chauffage et de pressage a été étudiée, et ce par deux extrusions : la première (1699) fut réalisée sans écoulement d'argon dans le montage d'extrusion, la deuxième (1704) fut réalisée avec un écoulement d'argon minimal, 3 fois plus faible que la normale. Dans ce contexte de test des conditions expérimentales, les extrusions réalisées avec le procédé original servent de référence (1701 et 1702).

### 4.3.2 Caractérisation des échantillons produits

Dans le cadre de cette expérience de séquençage du procédé de production, on présentera d'abord les résultats obtenus à l'aide du  $zT$ -Scanner, puis ceux obtenus par SEM et EDS.

#### 4.3.2.1 Propriétés TE

Les propriétés thermoélectriques des composés produits lors du séquençage du procédé de production ont été analysées avec le  $zT$ -Scanner. Une hiérarchie entre les échantillons peut être établie en s'appuyant sur les Figure 4-8 C et D. La valeur de  $zT$  à 700 K est un bon discriminant : les extrusions réalisées sans écoulement d'argon, ou après une longue exposition de la poudre broyée dans la boîte à gants mènent à une valeur inférieure à 0.05. On peut principalement expliquer ces performances en berne par leur résistivité 10 à 20 fois plus élevée que l'échantillon de référence.

Les extrusions 1700 et 1704 constituent deux cas intermédiaires. Le test d'étanchéité du pot de broyage n'est pas validé, car le  $zT$  est abaissé d'un facteur 2. En ce qui concerne l'utilisation d'un écoulement d'argon réduit, elle conduit aussi à la baisse de  $zT$  d'un facteur 2.

Sur la Figure 4-8 A, on peut voir deux tendances se dégager pour la conductivité thermique : les échantillons fortement résistifs (1699 et 1703) présentent des valeurs avoisinant  $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  alors que les échantillons intermédiaires (1700 et 1704) ainsi que l'échantillon de référence conduisent mieux la chaleur avec des valeurs de  $\lambda$  proche de  $4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Cette différence de  $\lambda$  devrait être bénéfique au  $zT$  des échantillons 1699 et 1703, mais leur  $\rho$  trop élevé fait plus que compenser cette amélioration. Pour les températures supérieures à 650 K, les courbes présentent des valeurs aberrantes, dues à une instabilité du système de mesure lors de cette expérience de séquençage du procédé de production.

Sur la Figure 4-8 B, la mesure du coefficient de Seebeck des différents alliages est présentée. Une tendance claire se dessine pour l'ensemble des échantillons, avec des valeurs oscillant entre  $-220$  et  $-250 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à 700 K. La mesure de l'échantillon 1700 est en dehors de la tendance globale, de manière assez inexplicable.

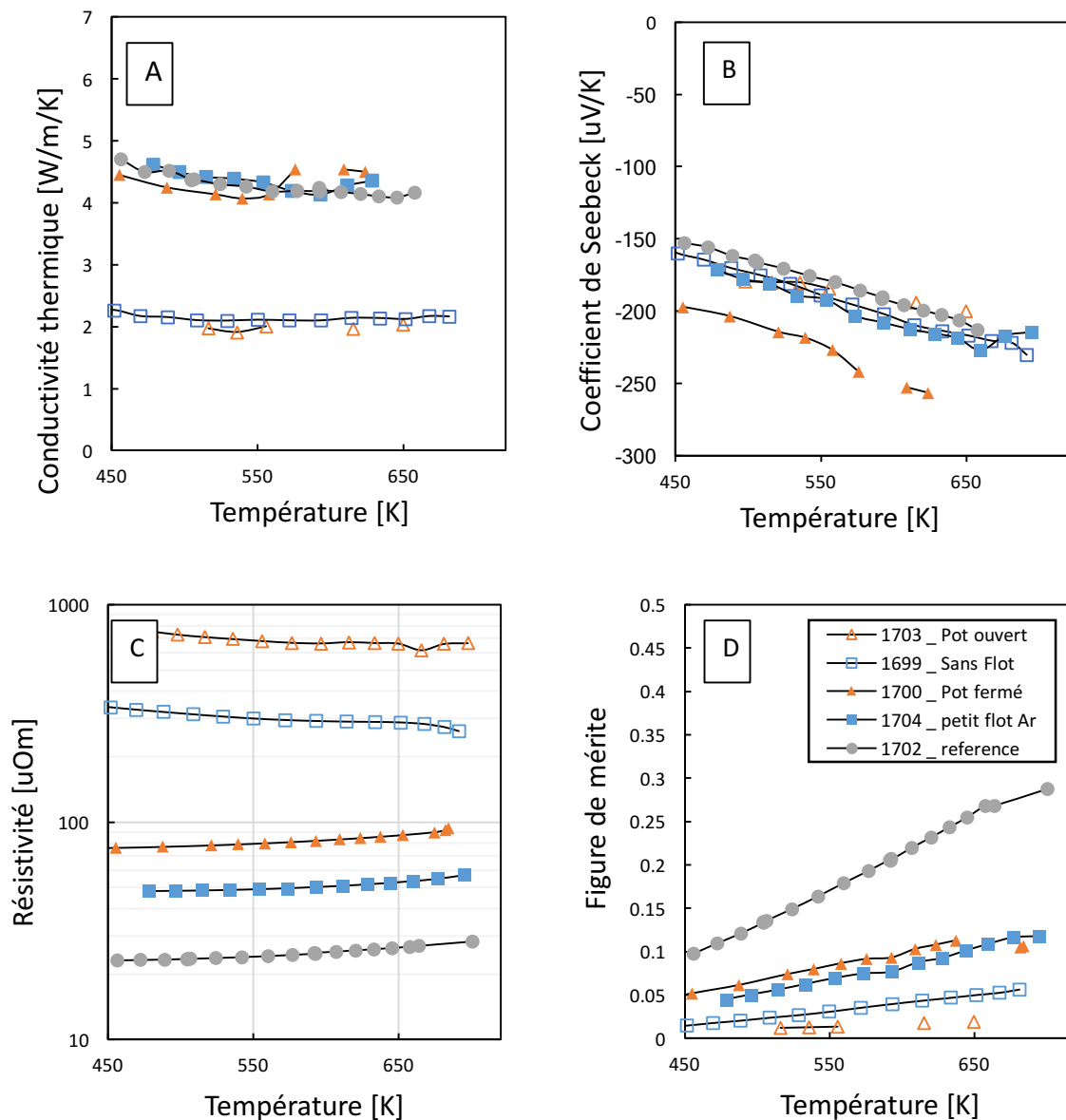


Figure 4-8 Propriétés thermoélectriques des composés produits dans le cadre du séquençage de la méthode d'extrusion, mesurées dans le zT-Scanner après un recuit à 700 K. La conductivité thermique (A), le coefficient de Seebeck (B), la résistivité (C, échelle semilog) et la figure de mérite (D) sont représentés.

#### 4.3.2.2 Aspect et composition chimique

Après attaque chimique à l'acide picrique, un échantillon issu de l'extrusion 1699 a été analysé par EDS avec un rayonnement d'énergie 5 keV : la teneur en oxygène y est extrêmement élevée avec  $w_{\text{O}}^* = 28\%$  poids, alors que les échantillons de référence ont mené à des valeurs de



$w^*_O$  comprises entre 6 et 20 % poids, après la même exposition à l'acide picrique. Le caractère extraordinaire de cette extrusion est renforcé par l'aspect noir des composés produits, montré en bas sur la Figure 4-9. On peut le comparer à la coloration bleue métallique présentée en haut de cette même figure, qui est partagée par les échantillons de référence et tous les autres échantillons produits lors de cette expérience de séquençage du procédé de production. On peut aussi s'attarder ici quelque peu sur la forme de lamelle irrégulière des fragments photographiés, qui les rend impropre à toute caractérisation ou toute utilisation dans un module TE. Des plus gros volumes sont produits à chaque extrusion, permettant notamment la découpe de pattes de format 5mm x 5mm x 4 mm, comme sur la Figure 2-8.

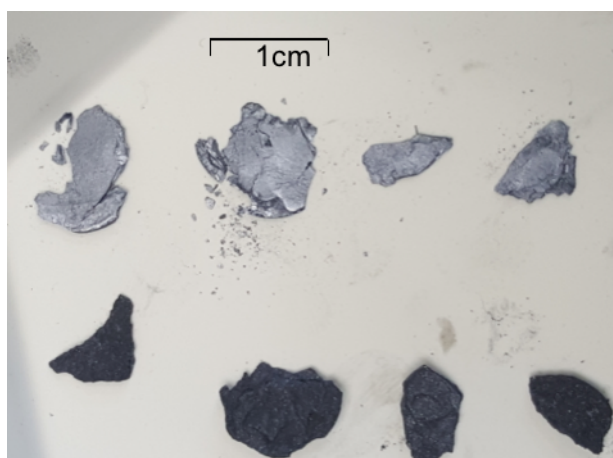


Figure 4-9 Photographie montrant des fragments issus de l'extrusion 1699 (en bas de l'image) et d'autres issus d'une extrusion de référence (en haut de l'image).

## CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Cette section présente un éclairage nouveau sur les résultats discutés dans les deux chapitres précédents. On s'intéressera d'abord à la présence d'oxydes dans nos échantillons, avant d'introduire et de détailler les savoirs emmagasinés sur la résistivité à température ambiante et le recuit sous atmosphère protectrice. Enfin, on fera le bilan des propriétés TE des composites produits.

### 5.1 Oxydation

La présence d'oxygène dans les composites  $Mg_2Si/MoS_2$  extrudés à chaud est fréquemment évoquée dans ce mémoire. On va ici dresser un portrait global de cette oxydation, en s'intéressant tout d'abord aux processus susceptibles de mener à cette contamination. On pourra ensuite s'intéresser à l'influence de l'acide picrique sur les observations effectuées, et à la validité des conclusions tirées dans la section 4.2.

#### 5.1.1 Source et répartition de l'oxygène

Selon les expériences présentées en section 4.3, la contamination est postérieure au broyage des chunks, au moment où la surface extérieure du  $Mg_2Si$  est maximale. Le fait que les joints de grains, qui correspondent aux surfaces exposées à l'air avant le frittage, présentent une teneur accrue en oxygène renforce la crédibilité de cette hypothèse.

En premier lieu, l'étape de chargement du cylindre d'extrusion est critique. L'augmentation du temps d'exposition de la poudre broyée à l'atmosphère de la boîte à gants conduit à une figure de mérite déplorable avec  $zT = 0.02$  à 700 K. Dès lors, l'étanchéité de la boîte à gants doit être remise en question. En effet, les cylindres d'argon utilisés indiquent une concentration en  $O_2$  inférieure à 2 ppm, ce qui est incompatible avec les concentrations massiques en O déterminées par EDS. De même, l'expérience de séquençage prouve qu'un écoulement d'argon trop faible lors de l'étape d'extrusion est néfaste aux performances TE des composites produits. Dans la suite des développements de ce projet, une idée porteuse pourrait consister en l'augmentation de l'écoulement d'argon dans le cylindre d'extrusion. On peut résumer ces conclusions en affirmant que les étapes de chargement du cylindre dans la boîte à gants et d'extrusion méritent une attention toute particulière afin d'éviter toute contamination.

### 5.1.2 Effet de l'attaque chimique

Comme précisé dans le préambule de la section 4.2, l'attaque chimique est responsable des concentrations aberrantes mesurées dans les échantillons de  $Mg_2Si$ . Toutefois, on sait que la présence d'oxygène n'est pas due à cet acide, grâce à un scan précédemment effectué sur une surface fraîchement fracturée, dans lequel une quantité d'oxygène significative était détectable. Celle-ci confirmait aussi la présence plus forte d'oxygène aux joints de grains.

L'analyse des résultats obtenus mène toutefois à une conclusion intéressante quant à la stœchiométrie de l'oxyde formé par le trempage du  $Mg_2Si$  dans l'acide picrique. Dans le Chapitre 4, pour de tels échantillons, on a fait l'hypothèse que l'oxygène était inclus dans un composé contenant seulement du Mg et/ou du Si. Celle-ci est confirmée par les valeurs maximales de  $w^*_O$  observées, s'élevant jusqu'à 22 % poids. En effet, seuls les éléments Mg et Si sont présents dans nos composites en proportions comparables. Les données présentées dans la section 4.2.4 apportent un éclairage nouveau sur cette hypothèse. L'évolution de  $w^*_{Mg}$  et  $w^*_{Si}$  quand  $w^*_O$  augmente correspond à celle qu'on observerait pour un mélange  $Mg_2Si + SiO_2$ , au moins pour les données superficielles (sondage sur une épaisseur de 300 nm). Ceci correspond aussi aux cartes EDS présentées en Figure 3-4 et en Figure 4-4.

Ce résultat est en apparente contradiction avec ceux présentés dans la revue de littérature en section 1.3.5, qui indique la formation de  $SiO_2$  comme inenvisageable pour  $T < 1000$  K, et comme improbable de manière générale lors de la production du  $Mg_2Si$ . En particulier, De Boor et al.<sup>31</sup> indiquent la présence de MgO comme oxyde majoritaire dans leurs échantillons de  $Mg_2Si$ . Il serait localisé aux joints de grains, alors que les particules de  $SiO_2$  seraient plus rares et localisées. Ces différences sont expliquées par notre observation d'une surface de  $Mg_2Si$  préalablement trempée dans une solution d'acide picrique, qui semble responsable de l'apparition de  $SiO_2$ . Le mode de formation de l'oxyde n'est pas clairement déterminé par cette étude. Dans l'hypothèse où du  $SiO_2$  serait formé à l'échelle de l'échantillon, du Mg résiduel se retrouverait libre, si on s'appuie sur les équations présentées dans la section 1.3.5. Il pourrait avoir été dissout dans l'acide lors du trempage.

En résumé, on a pu mettre en lumière la présence d'oxygène sous forme de  $SiO_2$  à la surface de nos échantillons ayant subi une attaque chimique à l'acide picrique. Avant l'attaque chimique, de l'oxygène est déjà présent, en moindre quantité. Avant ou après attaque chimique, les joints de

grains présentent une teneur enrichie en oxygène. Celui-ci est incorporé au moment de la production des échantillons, lors de l'étape où le  $Mg_2Si$  se présente sous la forme d'une fine poudre.

## 5.2 Résistivité à température ambiante $\rho_{RT}$

On va ici s'intéresser à la résistivité à température ambiante  $\rho_{RT}$  des composites produits. Deux méthodes concurrentes ont été employées pour mesurer ce paramètre : la méthode de Van der Pauw et la méthode de Harman. On cherchera ici à formaliser les observations faites quant au comportement de cette grandeur, avant de proposer un mécanisme expliquant l'influence des paramètres étudiés.

### 5.2.1 Durée et température du recuit

On peut formaliser les conclusions des expériences menées en décrivant le comportement de la fonction  $\rho_{RT}(T_{recuit}, t)$  où  $T_{recuit}$  représente la température maximale à laquelle l'échantillon a été exposé, sous atmosphère protectrice (argon, hélium, ou vide), et  $t$  représente le temps pendant lequel il a été exposé à  $T_{recuit}$ . Il convient de préciser que chaque échantillon a sa propre fonction  $\rho_{RT}$ , et qu'on tirera ici des conclusions quant au comportement particulier de chaque fonction  $\rho_{RT}$ .

Plusieurs températures de recuit ont été testées, toutes supérieures à 360 K. Comme des tests de résistivité *in situ* dans le montage à effet Hall ont pu le montrer, un temps de recuit plus long à température fixe mène à une résistivité plus basse :

$$\left. \frac{\partial \rho_{RT}}{\partial t} \right|_{T_{recuit}} < 0 \quad (41)$$

À  $T_{recuit}$  fixé, la fonction  $\rho_{RT}(T_{recuit}, t)$  est décroissante et bornée par 0, donc elle admet une limite qu'on appellera  $\rho_{\infty, RT}$  :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{RT}(T_{recuit}, t) = \rho_{\infty, RT}(T_{recuit}) \quad (42)$$

Cette valeur de  $\rho_{\infty, RT}$  dépend a priori de  $T_{recuit}$ , et de l'échantillon considéré. Les expériences menées montrent que pour des recuits de 12 h, on atteint une valeur très proche de  $\rho_{\infty, RT}$ , c'est à dire qu'un temps supplémentaire de recuit à la même température n'amène aucune amélioration significative, soit :

$$\rho_{RT}(T_{recuit}, t = 12 \text{ h}) \approx \rho_{\infty,RT}(T_{recuit}) \quad (43)$$

Maintenant qu'on a établi cela, on revient à la notation  $\rho_{RT}$  pour  $\rho_{\infty,RT}$ . On peut maintenant étudier la dépendance de cette fonction en  $T_{recuit}$ . Les expériences présentées en Figure 4-2 ont clairement prouvé que :

$$\frac{\partial \rho_{RT}}{\partial T_{recuit}} < 0 \quad (44)$$

En résumé, pour une température donnée  $T_{recuit}$ , un recuit de 12 heures sous atmosphère contrôlée est suffisant pour optimiser la décroissance de  $\rho_{RT}$ . Ainsi, pour obtenir une diminution de  $\rho_{RT}$ , une augmentation de la température de recuit est plus efficace qu'une augmentation de la durée de recuit au-dessus de 12 h.

### 5.2.2 Un phénomène thermiquement activé ?

On peut aller plus loin et chercher à donner une interprétation du comportement de cette variable en termes de phénomène thermiquement activé pour la conductivité électrique, c.-à-d. exprimer  $\rho_{RT}$  comme suit:

$$\rho_{RT}(T_{recuit}) = \rho_{RT,0} \exp\left(\frac{E_A}{kT_{recuit}}\right) \quad (45)$$

On peut illustrer cette interprétation en regardant la Figure 5-1, sur laquelle deux tendances se dessinent, pour  $T_{recuit} < 473 \text{ K}$  :  $\ln(\rho_{RT})$  est constant, et pour  $T_{recuit} > 473 \text{ K}$  :  $\ln(\rho_{RT})$  est inversement proportionnel à  $T_{recuit}$ . Cette valeur de 473 K est tout sauf anodine car elle correspond à la valeur atteinte lors du traitement thermique de la pâte d'argent. L'interprétation en termes d'une conductivité électrique qui serait un phénomène thermiquement activée mène à une énergie d'activation  $E_A$  de 310 meV pour l'échantillon considéré. Pour un échantillon issu du même lot d'extrusion, une expérience similaire menait à  $E_A = 260 \text{ meV}$ . Ces valeurs d'énergie d'activation devraient être liées à un autre phénomène thermiquement activé, qui modifierait la concentration de porteurs de charges, ou leur mobilité, ou les deux. Par exemple, on pourrait penser à la présence d'une barrière de potentiel aux joints de grains, qui entraverait le transport électronique et serait réduite par le recuit. Les valeurs de  $E_A$  déterminées correspondent bien à l'interprétation suggérée

ci-dessus, étant supérieures à  $kT$  et inférieures au gap du  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (780 meV). On reviendra plus en détails sur cette hypothèse dans la section 5.2.3.

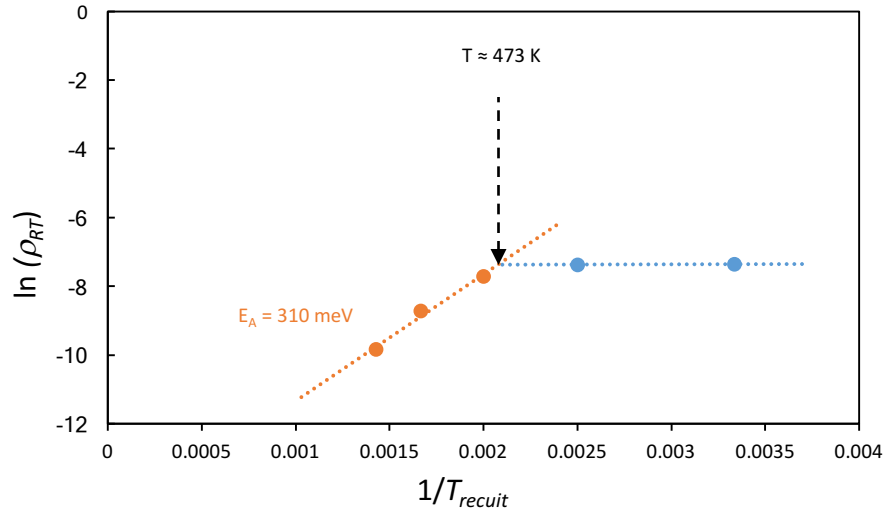


Figure 5-1 Évolution de  $\ln(\rho_{RT})$  en fonction de l'inverse  $T_{recuit}$ . Les données sont tirées de la Figure 4-2.

Les mesures effectuées par la méthode de Van der Pauw, combinées à celles du zT-Scanner, ont permis de confirmer, dans la section 5.2.1, la diminution de  $\rho_{RT}$  suite à un traitement thermique. Quant à l'interprétation qui mène à une énergie d'activation unique, seules les mesures par la méthode de Harman (zT-Scanner) ont conduit à son élaboration. Les mesures effectuées par la méthode de Van der Pauw, quant à elles, ne confirment pas cette interprétation. Une explication plausible réside dans le chauffage de l'échantillon lors de la soudure des contacts, qui constitue un paramètre parasite. Il était déjà soupçonné de provoquer une instabilité de la mesure par effet Hall pendant l'heure suivant la pose des contacts <sup>45</sup>. Des expériences sont actuellement menées au laboratoire de TE pour confirmer cette interprétation avec la méthode de Van der Pauw, et ainsi obtenir une valeur d'énergie d'activation pour un système qui n'inclurait pas la pâte d'argent. En effet, la résistance de contact induite par la pâte d'argent est réduite par le recuit *in situ* dans le zT-Scanner, et ceci pourrait avoir une influence sur la valeur de  $E_A$ .

### 5.2.3 Modélisation du recuit

L'influence d'un recuit sous atmosphère protectrice a été mise en lumière au cours de ce chapitre. On va ici tenter de déterminer le mécanisme sous-jacent à la diminution observée de la résistivité électrique à température ambiante.

La diffusion est favorisée avec l'augmentation de la température et ainsi elle pourrait advenir lors d'un recuit. Les coefficients de diffusion des éléments présents dans les composites  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MoS}_2$  ne sont que très peu documentés. On peut se baser sur quelques articles évoquant la formation épitaxiale de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  sur des couches minces de Si(111), qui traitent de l'interdiffusion du Si, Mg. Selon Li et al.<sup>63</sup>, un recuit à 572 K sous vide ( $P = 10^{-3}$  Pa) de 30 minutes suffit à cette formation pour un dépôt de 4 nm de Mg. Selon une autre source<sup>64</sup>, un recuit de 5 heures à 622 K ne provoque aucune diffusion pour un dépôt de 380 nm de Mg sur du Si(111). Un recuit de 5 heures à 672 K est quant à lui suffisant pour générer l'interdiffusion et la formation du  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Ces données, quoique trop peu précises, donnent à penser qu'on ne peut pas expliquer le changement de résistivité électrique après recuit par la diffusion. Une expérience complémentaire consisterait en la caractérisation par EDS d'un échantillon découpé après recuit, qui pourrait permettre de définitivement écarter l'hypothèse de la diffusion.

D'autres modèles permettent d'expliquer l'influence du recuit. On peut tout d'abord s'appuyer sur les mesures par effet Hall d'échantillons extrudés non recuits, qui sont publiées dans le rapport de stage de Vianney Christophe<sup>45</sup>. Elles indiquent une mobilité  $\mu$  de  $9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  et une concentration en porteurs de charge  $n$  de  $7.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , qu'on peut comparer aux valeurs obtenues pour un autre échantillon recuit :  $\mu = 32 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  et  $n = 3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (cf. section 4.1.1). La présence des oxydes aux joints de grains pourrait constituer un obstacle au transport électronique, dont l'influence serait minimisée par le recuit. Ce modèle complète l'interprétation de la diminution de  $\rho_{RT}$  en termes de phénomène thermiquement activé présentée dans la section 5.2.2. L'énergie d'activation correspondrait alors à l'énergie nécessaire au déclenchement de la réaction de réduction des oxydes.

L'augmentation de la concentration de porteurs de charge pourrait quant à elle être expliquée par l'activation de dopants. Ceux-ci pourraient avoir été rendus inactifs en se retrouvant coincés dans des sites interstitiels de la maille de  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , à la suite du broyage ou de l'extrusion, qui exposent le matériau à de fortes contraintes. Le recuit pourrait leur permettre de retrouver leur

place naturelle dans la matrice, en substitution du Si, ce qui conduirait à la libération d'un électron libre pour chaque atome de Sb remis en place. Dès lors, l'augmentation de  $n$  à la suite du recuit serait expliquée.

### 5.3 Performances TE des composites produits

L'analyse des propriétés TE mesurées par la méthode de Harman mène à diverses conclusions. La variation des valeurs de  $\rho_{RT}$  sur un ordre de grandeur a été représentée sur la Figure 3-6, et elle a naturellement mené à une étude plus poussée de son évolution dans la section 4.1. Elle s'explique par la différence de « passé thermique » entre les échantillons, car certaines courbes correspondent à des mesures prises pendant le premier chauffage à 700 K dans le zT-Scanner. Afin d'obtenir des mesures reproductibles, il convient de ne considérer que les données mesurées lors du deuxième chauffage à 700 K. Dès lors,  $\rho_{RT}$  présente une variabilité limitée, oscillant entre 26 et 40  $\mu\Omega\text{m}$ .

L'influence des traitements thermiques sur les performances à 700 K est moins marquée qu'à température ambiante. L'expérience présentée en 4.1.2 semble montrer qu'au moins 12 heures de recuit à 700 K sont nécessaires pour atteindre la résistivité minimale  $\rho_{\infty,700\text{ K}}$  ( $T_{\text{recuit}} = 700\text{ K}$ ), car on constate une amélioration sensible de  $\rho_{700\text{ K}}$  de 33 à 27  $\mu\Omega\text{m}$ , entre le premier et le deuxième scan. La valeur de la figure de mérite à 700 K passe alors de 0.26 à 0.29. Le troisième scan n'apporte aucune amélioration supplémentaire. Cette valeur de 0.29 à 700 K constitue le meilleur  $zT$  obtenu pour un échantillon de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  extrudé à chaud. Elle appelle à des expériences de recuit à plus haute température (800 K, 900 K, 1000 K), sur des durées d'au moins 12 heures, qui pourraient à leur tour augmenter les performances TE.

L'effet des flocons de  $\text{MoS}_2$  sur la conductivité thermique, et en particulier sur sa composante phononique, a été mis en lumière dans l'article présenté au chapitre 3. Il suggère que ces flocons sont uniformément répartis dans la matrice, et se comportent comme des centres de diffusions pour les phonons. Ceci abaisserait  $\lambda$  de manière significative, afin d'atteindre des valeurs proches de 3.5 W/m/K (2 at. % de  $\text{MoS}_2$ ) au lieu de 5 W/m/K (0.5 at. % de  $\text{MoS}_2$ ) à 700 K. Les mesures effectuées lors du séquençage du procédé de production sont instables au-delà de 600 K, ce qui empêche de confirmer ou d'infirmer ce modèle. En revanche, les échantillons fortement oxydés présentent une conductivité thermique remarquablement faible, de l'ordre de 2 W/m/K à



toute température. L'oxydation semble dès lors influencer la conductivité thermique. Si on analyse ces résultats grâce la loi de Wiedemann-Franz qu'on déjà utilisée dans la section 3.5, on constate que la chute de  $\lambda_e$  ne peut expliquer entièrement la chute de  $\lambda$ . Dès lors, il semble qu'une forte oxydation puisse aussi enrayer la propagation des phonons. Il est ici très important de préciser que ceci ne concerne que des échantillons issus de l'expérience de séquençage, pendant laquelle les quantités d'oxygène incorporées aux échantillons sont significativement plus élevées qu'avec le procédé de production de référence.

Le coefficient de Seebeck, quant à lui, semble indépendant des paramètres à l'étude dans ce mémoire, que ce soit l'oxydation, le recuit, ou la quantité de MoS<sub>2</sub> incluse dans les composites. Les mesures du zT-Scanner mettent en évidence une valeur située de -220  $\mu\text{V/K}$  à 700 K, avec un écart-type de 10  $\mu\text{V/K}$ .

Le coefficient de Seebeck est le seul paramètre TE pour lequel nos composites et le thermoélément commercial fabriqué à partir du même matériau de base font montre de valeurs analogues. Cette comparaison nous montre comment améliorer encore nos composites, et elle désigne en priorité la résistivité de nos alliages, qui est significativement plus élevée à température ambiante (27  $\mu\Omega\text{m}$  contre 8  $\mu\Omega\text{m}$  pour le thermoélément) comme à 700 K (31  $\mu\Omega\text{m}$  contre 16  $\mu\Omega\text{m}$  pour le thermoélément). Les mesures par effet Hall montrent que cette différence s'explique par une mobilité des porteurs de charges significativement plus faible dans les composites extrudés à chaud. Malgré une conductivité thermique plus faible, nos alliages présentent donc une figure de mérite plus faible à 700 K (0.29 contre 0.39 pour le thermoélément).

La comparaison avec du Mg<sub>2</sub>Si produit à partir d'autres matériaux de base par d'autres moyens de production, bien que plus difficilement interprétable, met aussi en lumière les progrès potentiels du Mg<sub>2</sub>Si extrudé à chaud. En effet, comme détaillé dans la section 1.3.3, le  $zT$  peut atteindre la valeur de 0.56 à 700 K dans le meilleur cas actuel. Enfin, afin de remettre ses travaux dans le contexte TE, il convient de rappeler que les meilleurs matériaux TE pour cette gamme de température, à savoir les alliages ternaires Mg<sub>2</sub>(Si, Sn), ont un  $zT$  pouvant culminer au-delà de 1.5 à 700 K.

## CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Au cours de cette maîtrise, on a produit par le processus d'extrusion à chaud des alliages à base de  $Mg_2Si$  et de  $XS_2$  ( $X$  : Mo, W). Les mesures de densité apparente ont confirmé l'efficacité du processus de densification de la poudre broyée, tout en indiquant le caractère bénéfique d'une faible vitesse d'extrusion, inférieure à 0.4 mm/min. L'obtention d'un régime permanent d'extrusion permet d'envisager les applications à grande échelle. Toutefois, l'aspect lamellaire des échantillons extrudés reste un obstacle majeur. Les clichés SEM montrent un matériau fortement polycristallin, avec une distribution de taille de grains s'étendant de 10 nm à 10  $\mu m$ .

Durant le processus d'extrusion, les flocons de  $MoS_2$  agissent comme lubrifiant solide et se répartissent uniformément dans la matrice de  $Mg_2Si$ . Leur rôle supposé de centres de diffusion pour les phonons explique la plus faible conductivité thermique mesurée dans nos composites. La concentration de 2 at. % en nano-flocons de  $MoS_2$  est désignée comme optimale. Bien que le  $WS_2$  présente de nombreuses similarités avec le  $MoS_2$ , de par ses propriétés électroniques et sa structure bidimensionnelle, son introduction n'a apporté aucune amélioration. Ceci pourrait être expliqué par l'agglomération (observée dans nos échantillons) des nano-flocons de  $WS_2$  lors de l'extrusion, contrairement à la dispersion uniforme de  $MoS_2$ . À l'avenir, la conductivité thermique pourrait encore être réduite en remplaçant le composé binaire  $Mg_2Si$  par le ternaire  $Mg_2(Si, Sn)$ .

La composition chimique de nos échantillons a fait l'objet d'une investigation poussée. La teneur en oxygène est significative, en particulier aux abords des joints de grains. Le mode de contamination reste inconnu et devrait faire l'objet d'études complémentaires. Les expériences réalisées indiquent seulement que cette contamination est postérieure au broyage, et qu'elle a certainement lieu lors des étapes de production où le  $Mg_2Si$  se présente sous la forme d'une fine poudre. Elle pourrait être une conséquence des limitations expérimentales actuelles au laboratoire, en particulier celle liée à l'étanchéité de la boîte à gants.

Deux méthodes concurrentes ont été utilisées pour mesurer la résistivité de nos échantillons, qui se trouve être plus élevée que celle des échantillons produits par d'autres méthodes de production. Enfin, les travaux présentés mettent en valeur la nécessité d'une étape de recuit sous atmosphère protectrice, à la suite des étapes de broyage et d'extrusion. Celle-ci permet de diminuer la résistivité électrique des alliages produits. Après cette dernière étape, leur figure de mérite  $zT$  atteint la valeur de 0.29 à 700 K, qui reste toutefois inférieure à celle obtenue pour un

thermoélément fabriqué avec les mêmes éléments de base que nos composites. À l'avenir, l'augmentation de la température de recuit pourrait mener à une amélioration du  $zT$ . Toutefois, ce traitement thermique ne correspond qu'à une possible amélioration des tiges extrudées, qui devrait être considérée en dernier recours. En effet, l'obtention de conditions de production améliorées pourrait conduire à des échantillons suffisamment peu oxydés, desquels il serait inutile de chasser l'oxygène.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Rowe, D. M. in *Thermoelectrics Handbook : macro to nano* (ed. Rowe, D. M.) (CRC Press, 2006).
2. Alphabet Energy Powercard Gamma. Available at: <https://www.alphabetenergy.com/product/powercard/>. (Accessed: 26th August 2016)
3. Poudel, B. *et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science* (80-. ). **320**, 634–638 (2008).
4. Vasilevskiy, D., Masut, R. A. & Turenne, S. Thermoelectric and mechanical properties of novel hot-extruded pbte n-type material. *J. Electron. Mater.* **41**, 1057–1061 (2012).
5. Zhao, L.-D. *et al.* Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature* **508**, 373–7 (2014).
6. Sassi, S. *et al.* Assessment of the thermoelectric performance of polycrystalline p -type SnSe. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 2012–2016 (2014).
7. Rogl, G. *et al.* N-Type skutterudites (R,Ba,Yb)<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (R = Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD) approaching ZT 2.0. *Acta Mater.* **63**, 30–43 (2014).
8. Ren, Z. *et al.* Thermoelectric skutterudite compositions and methods for producing the same. (2014).
9. Landau, E. Heat-Converting Material Patents Licensed. (2015). Available at: <http://www.jpl.nasa.gov/news/news.php?feature=4543>. (Accessed: 3rd August 2016)
10. Tritt, T. M. *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*. (2005).
11. Minnich, Dresselhaus, M. S., Ren, Z. F. & Chen, G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy Env. Sci* **2**, 466–479 (2009).
12. Ioffe, A. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. (1956).
13. Goldsmid, H. J. *Introduction To Thermoelectricity*. (Springer Series in Material Science, 2010). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
14. Wang, X. W. *et al.* Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n -type silicon germanium bulk alloy. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 91–94 (2008).

15. Satyala, N. & Vashaee, D. Detrimental influence of nanostructuring on the thermoelectric properties of magnesium silicide. *J. Appl. Phys.* **112**, (2012).
16. Keshavarz, M. K., Vasilevskiy, D., Masut, R. A. & Turenne, S. Synthesis and characterization of bismuth telluride-based thermoelectric nanocomposites containing MoS<sub>2</sub> nano-inclusions. *Mater. Charact.* **95**, 44–49 (2014).
17. Morozova, N. *et al.* Significant enhancement of thermoelectric properties and metallization of Al-doped Mg<sub>2</sub>Si under pressure. *J. Appl. Phys.* **115**, 213705 (2014).
18. Zaitsev, V. K., Fedorov, M. I., Eremin, I. S. & Gurieva, E. A. in *Thermoelectrics Handbook : macro to nano* (ed. Rowe, D. M.) (CRC Press, 2006).
19. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
20. Vasilevskiy, D. *et al.* Bulk Mg<sub>2</sub>Si Based n-type Thermoelectric Material Produced by Gas Atomization and Hot Extrusion. *Mater. Today Proc.* **2**, 523–531 (2015).
21. Isoda, Y., Tada, S., Kitagawa, H. & Shinohara, Y. Thermoelectric Properties of Sb-Doped Mg<sub>2</sub>Si Prepared Using Different Silicon Sources. *J. Electron. Mater.* **45**, 1772–1778 (2016).
22. Jung, J.-Y., Park, K.-H. & Kim, I.-H. Thermoelectric Properties of Sb-doped Mg<sub>2</sub>Si Prepared by Solid-State Synthesis. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **18**, 142006 (2011).
23. Satyala, N., Krasinski, J. S. & Vashaee, D. Simultaneous enhancement of mechanical and thermoelectric properties of polycrystalline magnesium silicide with conductive glass inclusion. *Acta Mater.* **74**, 141–150 (2014).
24. Tani, J. ichi & Kido, H. Thermoelectric properties of Sb-doped Mg<sub>2</sub>Si semiconductors. *Intermetallics* **15**, 1202–1207 (2007).
25. De Boer, J. *et al.* Fabrication parameters for optimized thermoelectric Mg<sub>2</sub>Si. *J. Mater. Sci.* **49**, 3196–3204 (2014).
26. Imai, Y., Watanabe, A., Mukaida, M., Kobayashi, K. & Tsunoda, T. Electronic structures of semiconducting alkaline-earth metal silicides. *Int. Conf. Thermoelectr. ICT, Proc.* **2002–Janua**, 98–101 (2002).
27. Tani, J.-I. & Kido, H. Thermoelectric Properties of Bi-Doped Mg<sub>2</sub>Si Semiconductors. *Phys. B Condens. Matter* **364**, 218–224 (2005).

28. Tani, J. ichi & Kido, H. First-principles and experimental studies of impurity doping into Mg<sub>2</sub>Si. *Intermetallics* **16**, 418–423 (2008).
29. Tani, J. ichi, Takahashi, M. & Kido, H. Fabrication of oxidation-resistant B-FeSi<sub>2</sub> film on Mg<sub>2</sub>Si by RF magnetron-sputtering deposition. *J. Alloys Compd.* **488**, 346–349 (2009).
30. Savary, E., Gascoin, F., Marinel, S. & Heuguet, R. Spark plasma sintering of fine Mg<sub>2</sub>Si particles. *Powder Technol.* **228**, 295–300 (2012).
31. De Boor, J. *et al.* Microstructural effects on thermoelectric efficiency: A case study on magnesium silicide. *Acta Mater.* **77**, 68–75 (2014).
32. Stathokostopoulos, D. *et al.* Oxidation resistance of magnesium silicide under high-temperature air exposure. *J. Therm. Anal. Calorim.* **121**, 169–175 (2015).
33. Brause, M., Braun, B., Ochs, D. & Kempter, V. Surface electronic structure of pure and oxidized non-epitaxial Mg, Si layers on Si (111). *Surf. Sci.* **398**, 184–194 (1998).
34. Rietveld, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* **22**, 151–152 (1967).
35. Tani, J., Takahashi, M. & Kido, H. Thermoelectric properties and oxidation behaviour of Magnesium Silicide. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **18**, 142013 (2011).
36. Battiston, S. *et al.* Multilayered thin films for oxidation protection of Mg<sub>2</sub>Si thermoelectric material at middle-high temperatures. *Thin Solid Films* **526**, 150–154 (2012).
37. Schutte, W. J., De Boer, J. L. & Jellinek, F. Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide. *J. Solid State Chem.* **70**, 207–209 (1987).
38. Huang, W., Da, H. & Liang, G. Thermoelectric performance of MX<sub>2</sub> (M Mo,W; X S,Se) monolayers. *J. Appl. Phys.* **113**, (2013).
39. Li, T. & Galli, G. Electronic Properties of MoS<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **111**, 16192–16196 (2007).
40. Keshavarz, M. K. Synthesis and characterization of bismuth telluride based nanostructured thermoelectric composite materials. Ann Arbor: Ecole Polytechnique, Montreal (Canada); pp 34 (2014).

41. Fiche signalétique méthanol. *Laboratoire Mag Quebec Inc* (2015).
42. Iwasaki, H., Koyano, M. & Hori, H. Evaluation of the Figure of Merit on Thermoelectric Materials by Harman Method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 6606 (2002).
43. Vasilevskiy, D., Simard, J. M., Masut, R. A. & Turenne, S. System for Simultaneous Harman-Based Measurement of All Thermoelectric Properties, from 240 to 720 K, by Use of a Novel Calibration Procedure. *J. Electron. Mater.* **44**, 1733–1742 (2014).
44. van der Pauw, L. J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall effect of Discs of Arbitrary Shape. *Philips Res. Reports* **13**, 1–11 (1958).
45. Christophe, V. Caractérisation des propriétés thermoélectriques de Siliciures de Magnésium. (Ecole Polytechnique de Montreal, 2016).
46. Rousseau, J. & Gibaud, A. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie.* (2007).
47. Goldstein, J. *et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.* (1992).
48. Petzow, G. & Carle, V. *Metallographic Etching.* (ASM international., 1999).
49. Gelbstein, Y., Dashevsky, Z. & Dariel, M. P. In-doped Pb<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>Te p-type samples prepared by powder metallurgical processing for thermoelectric applications. *Phys. B Condens. Matter* **396**, 16–21 (2007).
50. Davidow, J. & Gelbstein, Y. A comparison between the mechanical and thermoelectric properties of three highly efficient p-type GeTe-Rich compositions: TAGS-80, TAGS-85 and 3% Bi 2Te<sub>3</sub>-Doped Ge<sub>0.87</sub>Pb<sub>0.13</sub>Te. *J. Electron. Mater.* **42**, 1542–1549 (2013).
51. Kirievsky, K., Gelbstein, Y. & Fuks, D. Phase separation and antisite defects in the thermoelectric TiNiSn half-Heusler alloys. *J. Solid State Chem.* **203**, 247–254 (2013).
52. Gelbstein, Y. *et al.* Thermoelectric properties of spark plasma sintered composites based on TiNiSn half-Heusler alloys. *J. Mater. Res.* **26**, 1919–1924 (2011).
53. Bartholomé, K. *et al.* Thermoelectric modules based on half-Heusler materials produced in large quantities. *J. Electron. Mater.* **43**, 1775–1781 (2014).
54. Sadia, Y., Dinnerman, L. & Gelbstein, Y. Mechanical alloying and spark plasma sintering of higher manganese silicides for thermoelectric applications. *J. Electron. Mater.* **42**, 1926–

- 1931 (2013).
55. Fedorov, M. I. Thermoelectric Silicides: Past, Present and Future. *J. Thermoelectr.* **2**, 51–60 (2009).
  56. Bashir, M. B. A., Mohd Said, S., Sabri, M. F. M., Shnawah, D. A. & Elsheikh, M. H. Recent advances on Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> materials for thermoelectric generation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **37**, 569–584 (2014).
  57. Chen, X., Shi, L., Zhou, J. & Goodenough, J. B. Effects of ball milling on microstructures and thermoelectric properties of higher manganese silicides. *J. Alloys Compd.* **641**, 30–36 (2015).
  58. Meng, Q. S., Fan, W. H., Chen, R. X. & Munir, Z. A. Thermoelectric properties of Sc- and Y-doped Mg<sub>2</sub>Si prepared by field-activated and pressure-assisted reactive sintering. *J. Alloys Compd.* **509**, 7922–7926 (2011).
  59. Zhao, J. *et al.* Thermoelectric and electrical transport properties of Mg<sub>2</sub>Si multi-doped with Sb, Al and Zn. *J. Mater. Chem. A* **3**, 19774–19782 (2015).
  60. Lotfpour, M., Emamy, M., Allameh, S. H. & Pourbahari, B. Effect of Hot Extrusion on Microstructure and Tensile Properties of Ca Modified Mg-Mg<sub>2</sub>Si Composite. *Procedia Mater. Sci.* **11**, 38–43 (2015).
  61. Jayaseelan, V., Kalaichelvan, K. & Vijay Ananth, S. Lubrication effect on friction factor of AA6063 in forward extrusion process. *Procedia Eng.* **97**, 166–171 (2014).
  62. Schmidt, R. D., Case, E. D., Giles, J., Ni, J. E. & Hogan, T. P. Room-Temperature Mechanical Properties and Slow Crack Growth Behavior of Mg<sub>2</sub>Si Thermoelectric Materials. *J. Electron. Mater.* **41**, 1210–1216 (2012).
  63. Li, L., Hu-dong, C. & Bing, S. Thermal stability of Mg<sub>2</sub>Si epitaxial film formed on Si(111) substrate by solid phase reaction. *Chinese Phys. B* **18**, 3079–3083 (2009).
  64. Xiao, Q. *et al.* Annealing effects on the formation of semiconducting Mg<sub>2</sub>Si film using magnetron sputtering deposition. *J. Semicond.* **32**, 82002 (2011).