THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE
L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie : Physique Chimie des Matériaux

École Doctorale Sciences Chimiques Balard n°459

Unité Mixte de Recherche 5253

Effet de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques de matériaux multi-échelles

Présentée par **Linda ABBASSI**
le 05 janvier 2022

Sous la direction de **Mickaël BEAUDHUIN**
et **Emmanuel FLAHAUT**

Devant le jury composé de

Simone POKRANT, PR, Paris-Lodron University of Salzburg	Rapporteur
Marie-Christine RECORD, PR, Aix-Marseille Université	Rapporteur
Jean-Louis BANTIGNIES, PR, Université de Montpellier	Examinateur, Président
David BERTHEBAUD, CR HDR, CNRS, LINK Tsukuba	Examinateur
Judith MONNIER, CR HDR, CNRS, Thiais	Examinateur
Claude ESTOURNES, DR, CNRS, Toulouse	Invité
Romain VIENNOIS, CR HDR, CNRS, Montpellier	Invité
Mickaël BEAUDHUIN, MCF HDR, Université de Montpellier	Directeur
Emmanuel FLAHAUT, DR, CNRS, Toulouse	Co-directeur
David MESGUICH, MCF, Université Toulouse III - Paul Sabatier	Co-encadrant

Remerciements

A ma famille,

Ce manuscrit de thèse présente les travaux de recherche réunisant deux laboratoires que sont l'Institut Charles Gherhardt de Montpellier (ICGM) et le Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse au sein des équipes CNM2 (Cristaux et Nanostructures Multidimensionnels Multifonctionnels) et NNCED (Nanocomposites, Nanomatériaux Carbonés : Élaboration, Densification), respectivement.

Tout d'abord, je tiens à remercier les personnes à l'origine de ces travaux que sont mes directeurs de thèse Monsieur Mickaël Beaudhuin, Maitre de conférence à l'Université de Montpellier ainsi que Monsieur Emmanuel Flahaut, Directeur de recherche au CNRS (Université Toulouse III). Ils ont su m'encadrer et m'ont fait confiance durant ces trois années de thèse. Grâce à leurs compétences et leurs connaissances, j'ai pu développer les miennes et m'enrichir tant professionnellement que personnellement. Je n'oublie pas votre soutien durant les différents moments de la thèse et vos précieux conseils.

De plus, je tiens à remercier mes encadrants de thèse Monsieur David Mesguich, Maitre de conférence à l'Université Toulouse III et Monsieur Romain Viennois, Chargé de recherche CNRS. Tous deux m'ont apporté leur aide et leur soutien tout au long de cette thèse.
Je remercie également Monsieur Eric Clot, directeur de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), ainsi que Monsieur Christophe Laurent, directeur du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) qui m'ont tous deux accueilli et donné les moyens de mener mes recherches à bien au sein de leur laboratoire.
Je remercie tous les membres du Jury, et tout particulièrement, les deux rapportrices : Madame Simone Pokrant, Professeure à l'Université de Salzburg (Autriche) et Madame Marie-Christine Record, Professeure à l'Université Aix-Marseille (France) qui ont accepté de rapporter mes travaux de thèse. Merci à Monsieur Jean-Louis Bantignies, Professeur à l'Université de Montpellier qui a bien voulu présider ce jury de thèse. Enfin, merci à Monsieur David Berthebaud, Chargé de recherche CNRS (LINK, Tsukuba), ses compétences en terme de caractérisations thermiques ont été plus que précieuses ; Madamee Judith Monnier, Chargé de recherche CNRS (Thiais), pour ses remarques et commentaires pertinents concernant le manuscrit ; et Monsieur Claude Estournes, Chargé de recherche CNRS (Toulouse), grâce à qui le frittage SPS n'a (quasiment) plus de secret pour moi.
Ce jury a accepté de lire, d'évaluer et de rendre compte de la qualité scientifique du travail de recherche réalisé durant ces trois dernières années et dont ce mémoire de thèse est l'accomplissement.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers l'Institut Carnot Chimie Balard Cirimat qui a financé ces travaux de thèse et les divers déplacements à Toulouse pour réaliser des expérimentations, à Grenoble pour assister aux Journées Nationales de la Thermoélectricité en 2018 ou encore de participer à une école de thermoélectricité dans les Vosges.

Je remercie chaleureusement Bernard Fraisse, Dominique Granier, Julien Fullenwarth et Benjamin Duployer pour les mesures de diffraction des rayons X ; Amine Geneste pour les mesures d'analyses thermiques ; Geoffroy Chevalier pour son aide

précieuse concernant le frittage SPS ; Fabrice Barou, Calypso Baril, Armel Descamps-Mandine, Arnaud Proietti, Claudie Josse, Frédéric Fernandez, Didier Cot et Bertrand Rebiere pour leur aide et leur expertise concernant les observations au Microscope Electronique à Balayage et en Transmission ; Christophe Nevado pour le polissage, à ses côtés j'ai compris que la patience est le maître mot pour un polissage réussi. Enfin, merci à Sylvain Le Tonquesse et Bhuvanesh Srinivasan pour les analyses thermiques et leur expertise.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Loïc Coulomb l'expert en électronique sans qui les heures passées au sous-sol n'auraient pas été les mêmes, Pierre Sans pour son aide concernant l'informatique, Antonio Vieira-e-Silva pour son ingéniosité et son aide pour les différents besoins techniques, et Véronique Siadoux pour tous les services administratifs au laboratoire. Ces personnes m'ont apporté leur aide et leur soutien. Un grand merci !

Un grand merci à Patrick Hermet, Julien Haines, Abel Haidoux, Raphael Escalier, Olivier Cambon, Geoffroy Chevallier qui m'a fait découvrir le frittage SPS et m'a prodigué d'inestimable conseils et Marie-Claire Barthelemy. Merci au Professeur Takao Mori d'avoir collaborer avec nos laboratoires afin de réaliser les caractérisations thermiques au sein du sien. J'ai grandement apprécié vos précieux conseils qui m'ont permi d'avancer.
A Laurence Couthéoux, Andréa Piarristeguy, Philippe Papet, Werner Paulus, Nicole Fréty, Angélique Lebranchu, Monica Ceretti, Caroline Vigreux, Mickaël Bigot, Pascale Armand Frédérique Favier et Romain Berthelot pour tous les échanges scientifiques et les discussions fructueuses.

Je suis reconnaissante envers Monsieur Guillaume Maurin et Monsieur Nicolas Liosel qui m'ont donné l'opportunité de pouvoir enseigner à l'IUT de Chimie à Sète. Merci.

Durant cette thèse, j'ai fait de très belles rencontres. Les amis, je ne vous oublie pas, alors merci à Rocio Semino celle qui nous regroupe toujours autour d'un moment de partage :), Aliou Diatta qui donne le sourire et a toujours le mot pour rire :), Anna Marsicano qui nous motive à aller courir :), Francesco Spanu, Paul Iacomi toujours présent :), Giuditta Perversi, Bruno Robert toujours cool et relax :), Valentin Hetier, Edwinna Bourgeois, Hanae Azeroual ma coéquipière, ma voisine de bureau que de bons moments passés ensemble :), Rana Ghannam, Doaa Ali, Marco Fabbiani qui a toujours de super conseils :), Juliette Simon merci pour ton accueil à Toulouse, Juliette Lizion, Mélanie Rouselle, Mohamed Baccour, Abdelali Zaki toujours à l'écoute et avec de précieuses astuces :). Merci à tous ! Je suis contente de vous connaitre et d'avoir passé ces trois années à vos cotés.
Je n'oublie pas les stagiaires, Romain Ariès et Louis Georgeton, que j'ai eu l'honneur d'encadrer durant cette thèse. Sans vous les travaux n'auraient pas été aussi complet ! Je vous souhaite de réussir dans la suite de vos études et de votre carrière.
Un très grand merci à Nicolas Amrouche, et non je ne t'oublie pas ;), pour son soutien et sa patience durant ces trois années de thèse et plus particulièrement durant les moments de rédaction.

Enfin, pour cloturer ces remerciements, je tiens à remercier mes parents et mes soeurs qui m'ont toujours soutenu quelque soit mes décisions.

A présent une porte se ferme mais une autre s'ouvrira.

Table des matières

Table des matières vii

Liste des figures xi

Liste des tableaux xix

Introduction générale 1

1 Thermoélectricité et état de l'art 5
1.1 La conduction électrique 5
1.1.1 Diagramme de bandes 5
1.1.2 Semi-conducteurs 7
Semi-conducteur intrinsèque 7
Semi-conducteur extrinsèque 8
1.1.3 Structure de bandes 8
1.1.4 Transport dans les semi-conducteurs 9
Mobilité des porteurs de charge 9
La densité de courant 10
La conductivité électrique 10
1.2 La conduction thermique 11
1.2.1 Conduction thermique dans les solides 11
1.2.2 Conductivité thermique de réseau 11
La notion de phonons 11
Conductivité thermique de réseau 12
Le taux de relaxation des phonons 13
1.2.3 Conductivité thermique électronique 15
1.3 La thermoélectricité de Alessandro Volta à William Thomson 15
1.4 Performances d'un module thermoélectrique 19
1.4.1 Le module thermoélectrique 19
Refroidissement 19
Thermogénérateur 20
Le facteur de mérite 20
Rendement des dispositifs thermoélectriques 21
1.5 Les matériaux thermoélectriques 23
1.5.1 Les matériaux thermoélectriques conventionnels 23
1.5.2 Les voies d'optimisation 25
La nanostructuration 25
Les matériaux composites 26
La concentration en porteurs de charge 34
Le concept de matériaux multi-échelle 35

1.6 Le disiliciure de fer : β-$FeSi_2$ . . . 36
1.6.1 Diagramme de phases et structure cristalline . . . 36
Diagramme de phases . . . 36
Structure cristalline de β-$FeSi_2$ . . . 38
1.6.2 Propriétés électroniques de β-$FeSi_2$ . . . 39
1.6.3 Méthodes de préparation . . . 42
Les monocristaux . . . 42
Les polycristaux . . . 44
Les couches minces . . . 46
1.6.4 Propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$ . . . 46
Résistivité électrique . . . 46
Coefficient de Seebeck . . . 50
Conductivité thermique . . . 53
Facteur de mérite . . . 53
1.7 Choix du matériau composite . . . 57

2 Techniques de synthèse et de caractérisation 59
2.1 Synthèse . . . 59
2.1.1 Le four à arc . . . 59
2.1.2 Broyage des poudres . . . 60
2.1.3 Dispersion de nano-objets . . . 63
2.2 Mise en forme par Spark Plasma Sintering . . . 65
2.3 Caractérisation structurale . . . 67
2.3.1 Diffraction des rayons X . . . 67
Principe . . . 67
Équipements et conditions expérimentales . . . 67
Affinement structural . . . 69
Affinement des défauts d'empilement . . . 72
2.3.2 Analyse micro-structurale . . . 73
Le microscope optique . . . 73
Microscope Électronique à Balayage . . . 74
Diffraction d'électrons rétro-diffusés (EBSD) . . . 76
Microscope Électronique en Transmission . . . 77
2.4 Caractérisations thermoélectriques . . . 77
2.4.1 Électriques . . . 77
La résistivité électrique . . . 77
Le coefficient de Seebeck . . . 79
2.4.2 Thermiques . . . 81
La conductivité thermique . . . 81
ATG/DSC . . . 82
2.5 Caractérisations complémentaires . . . 83
2.5.1 Spectroscopie Raman . . . 83
2.5.2 Micro-dureté Vickers . . . 84
2.5.3 Mesure de la masse volumique . . . 85
Le pycnomètre . . . 85
La méthode géométrique . . . 86
La méthode de la poussée d'Archimède . . . 87

3 Voies de synthèse de β-$FeSi_2$ nanostructuré et de ses alliages 89
3.1 Synthèse conventionnelle et nanostructuration de l'alliage β-$FeSi_2$ . . . 90
3.1.1 Fusion au four à arc . . . 91
3.1.2 Recuit . . . 92
3.1.3 Broyage mécanique . . . 92
Impact du rapport massique bille/poudre sur la taille des cristallites 92
Broyage mécanique en présence d'un liquide . . . 94
Etude de la résistance à l'oxydation de β-$FeSi_2$ . . . 96
3.1.4 Frittage . . . 97
3.2 Synthèse *in situ* SPS . . . 101
3.2.1 Influence de la poudre de départ . . . 102
3.2.2 Conditions de température et de pression . . . 104
3.3 Substitution par Al ou Co . . . 109
3.3.1 Substitution par Al . . . 109
3.3.2 Substitution par Co . . . 111

4 Propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$ et ses alliages 115
4.1 Écart à la stœchiométrie de β-$FeSi_2$ . . . 115
4.1.1 Détermination de la composition . . . 115
4.1.2 Les propriétés thermoélectriques . . . 119
4.2 Étude des propriétés thermoélectriques selon les conditions de synthèse 123
4.2.1 Impact des conditions de frittage pour la synthèse de β-$FeSi_2$ *in situ* . . . 123
4.2.2 Influence de la méthode de synthèse sur les échantillons substitués 126
4.3 Effets de la nanostructuration de β-$FeSi_2$ et β-$FeSi_2$ allié sur les propriétés thermoélectriques . . . 127
4.3.1 La dynamique des réseaux . . . 128
4.3.2 Les propriétés thermoélectriques . . . 129
β-$FeSi_2$ . . . 130
β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ et β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$ . . . 134

5 Études de nano-composites thermoélectriques contenant des NTC 139
5.1 Les nanotubes de carbone . . . 139
5.1.1 Caractéristiques des NTC . . . 139
5.2 Les nanocomposites : NTC - β-$FeSi_2$ . . . 142
5.2.1 Élaboration des nanocomposites . . . 142
5.2.2 Caractérisation TE des nanocomposites . . . 153
5.3 Les autres nanocomposites thermoélectriques . . . 158
5.3.1 Composites à base de $CrSi_2$ . . . 160
5.3.2 Composites à base de CoSi . . . 163
5.3.3 Composites à base de Bi_2Te_3 . . . 166

Conclusion générale 171

Annexes I

Liste des figures

1.1 Schéma des structures de bandes des 3 grandes familles de matériaux (inspiré de [15]). 6
1.2 Diagramme de bande de β-$FeSi_2$ selon les points de (a) hautes symétries (b) basses symétries et (c) Représentation de la 1ère zone de Brillouin - D'après [33]. 9
1.3 Représentation du mode transversal optique et acoustique de deux atomes. Reproduit selon [35]. 12
1.4 Schéma de la diffusion phonon-phonon d'ordre 3 par processus : (a) normaux et (b)« Umklapp ». 13
1.5 Les grandes découvertes de la thermoélectricité. 16
1.6 A gauche, l'expérience menée par Alessandro Volta sur des cuisses de grenouilles mortes [39]. A droite, schéma électrique équivalent de l'expérience. 16
1.7 Schéma de l'effet Seebeck dans un métal 17
1.8 Schéma d'un dispositif Peltier. Lors du passage du courant, I, de Sb → Bi, il y a refroidissement de la jonction. Le réseau va devoir fournir de l'énergie à Sb car l'énergie de Sb est plus faible que celle du Bi et inversement, lors du passage de I du Bi vers le Sb. 18
1.9 Schéma d'un module thermoélectrique au centre, d'un couple de matériau pour la génération d'électricité à gauche et d'un couple de matériaux pour le chauffage, la réfrigération à droite 19
1.10 (a) Refroidissement de la jonction métal semi-conducteur de type-p et (b) Échauffement de la jonction métal semi-conducteur de type-n. . . . 20
1.11 Évolution du coefficient de Seebeck, de la résistivité électrique, de la conductivité thermique et du facteur de mérite en fonction de la concentration en porteurs à température ambiante (tiré de [15]) 21
1.12 Représentations, pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$, de η en fonction de T_c (mode générateur) – Tiré de [15]. 23
1.13 Représentations, pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$, du COP en fonction de $\frac{T_f}{T_c}$ (mode réfrigération) – Tiré de [15]. 23
1.14 Facteur de mérite en fonction de la température de divers matériaux thermoélectriques conventionnels - Tiré de [44]. 23
1.15 Abondance relative des éléments chimiques dans la croûte terrestre [19]. 24
1.16 Facteur de mérite en fonction de la température de divers matériaux thermoélectriques (n-Bi_2Te_3 [52], p-BiSbTe [53], n-$Mg_{2,15}Si_{0,28}Sn_{0,71}Sb_{0,006}$ [54], $Pb_{1-x}Sb_yTe$ [55], n-PbTe [55], p-$Mg_{1,98}Li_{0,02}Si_{0,4}Sn_{0,6}$ [56], p-HMS Al-doped [57], n-SiGe [58], p-SiGe [59]). 26
1.17 Allotropes du carbone pour chaque dimension. 29

1.18 Les différents arrangements de nanotubes de carbone monofeuillet - tiré de [75] 29
1.19 Propriétés de transport du composite en fonction de la quantité de « particules » contenues dans le composite - Tiré de [78] 30
1.20 (a) Vue de l'esprit de différents mécanismes de diffusion des phonons - Tiré de [104] et (b) Contributions des phonons en fonction des parcours libres moyens pour PbTe - Tiré de [105]. 35
1.21 Diagramme de phase Fe-Si selon [112] 37
1.22 (a) Structure cristalline de β-$FeSi_2$ selon l'axe c et (b) Projections selon l'axe a présentant un empilement normal et un défaut d'empilement. - Tiré de [123]. 39
1.23 Ouverture progressive de la bande interdite de β-$FeSi_2$ en fonction des directions <111> et <001> de la zone de Brillouin. a) $\varepsilon = 0{,}7$ b) $\varepsilon = 0{,}9$ et c) $\varepsilon = 1{,}0$ - Tiré de [138] 40
1.24 Principe du transport chimique en phase vapeur. 43
1.25 Obtention de a) Si, b) ϵ-FeSi, c) α-Fe_2Si_5 et d) β-$FeSi_2$ par croissance CVT – tiré de [160]. 43
1.26 Principe de la croissance en solution avec gradient de température - Tiré de [166]. 44
1.27 Obtention de β-$FeSi_2$ dans différentes conditions de synthèse par TGSG - Tiré de [166, 172, 173]. 44
1.28 Évolution de la résistivité électrique de β-$FeSi_2$ mesurée sur monocristaux en fonction de l'inverse de la température (CVT : Kloc *et al.* [165], Behr *et al.* [164], Brehme *et al.* [201], Wang *et al.* [160] ; TGSG : Udono *et al.* [151, 166, 169], Kannou *et al.* [170], Gotoh *et al.* [167]). 47
1.29 Évolution de la résistivité électrique de β-$FeSi_2$ mesurée sur polycristaux en fonction de 1000/T (Ref : Dabrowski *et al.* [134], Tani *et al.* [101, 184], Poddar *et al.* [205], Isoda *et al.* [136], Kim *et al.* [131], Ito *et al.*[206]). . 49
1.30 - Tracé de la résistivité électrique de β-$FeSi_2$ mesurée sur couches-minces en fonction de la température (Ref : Geserich *et al.* [208], Bost *et al.* [152], Dimitriadis *et al.* [158], Olk *et al.* [209], Tassis *et al.* [210], Brehme *et al.* [201]) 50
1.31 Évolution du coefficient de Seebeck de β-$FeSi_2$ mesurée sur polycristaux en fonction de la température (Ref : Nishida *et al.* [211], Kojima *et al.* [212], Nagai *et al.* [213], Behr *et al.* [164], Isoda *et al.* [136], Tani *et al.* [101], Pai *et al.* [214], Ito *et al.* [206, 215], Kim *et al.* [131], Poddar *et al.* [205], Le Tonquesse *et al.* [25]) 51
1.32 Evolution du coefficient de Seebeck de (a) β-$Fe_{1-x}Dopant_xSi_2$ et β-$FeSi_{2-y}Dopant_y$ avec Dopant = Pt [101], Zr [216], B [136], Cr [131], Nb[128], Ti [128] ou P [134, 206] et (b) β-$Fe_{1-x}Dopant_xSi_2$ et β-$FeSi_{2-y}Dopant_y$ avec Dopant = Al [134, 177], Mn [134] ou Co [25, 131, 134, 217, 218]. * : recuit à 700 °C - 10 h, ** : recuit à 800 °C - 10 h *** : sous atmosphère d'azote. 52
1.33 Évolution de la conductivité thermique de β-$FeSi_2$ mesurée sur polycristaux en fonction de la température (Ref : Waldecker *et al.* [219] , Tani *et al.* [101], Ito *et al.* [206], Kim *et al.* [131], Han *et al.* [180], Poddar *et al.* [205], Le Tonquesse *et al.* [25]) 53
1.34 Tracé du facteur de mérite, ZT, de β-$FeSi_2$ mesurée sur polycristaux en fonction de la température (Ref : Tani *et al.* [101], Ito *et al.* [206], Kim *et al.* [131], Poddar *et al.* [205], Le Tonquesse *et al.* [25]) 54

1.35 ZT atteint par β-$FeSi_2$ dopé et composite en fonction des années. . . . 55

2.1 Principe du four à arc. 60
2.2 Principe du broyeur planétaire. 61
2.3 (a) Caractéristiques de la déformation des poudres de départ durant le broyage mécanique [233], et (b) caractéristiques de la déformation de 2 poudres de départ A et B durant la mécanosynthèse [234]. 61
2.4 Schéma NTC fonctionnalisé en milieu aqueux 64
2.5 Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide d'une sonotrode. 64
2.6 Préparation de la poudre composite. 65
2.7 Principe du frittage par Spark Plasma Sintering. 67
2.8 Principe de la diffraction des rayons X. 68
2.9 Diffractomètre radiation Co de la PAC. 69
2.10 Exemple d'un affinement de la structure β-$FeSi_2$ avec le logiciel FullProf. 70
2.11 Interactions entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. 75
2.12 Principe de l'EBSD. 76
2.13 Principe de la mesure de résistivité électrique par la méthode Van der Pauw. 78
2.14 Cycle thermique pour les mesures de résistivité électrique. 79
2.15 Dispositif de mesure du coefficient de Seebeck. 79
2.16 Principe de mesure du coefficient de Seebeck. 80
2.17 Principe de la mesure de la conductivité thermique. Inspiré de [256, 257]. 81
2.18 Appareil d'analyse thermogravimétrique couplé DSC. Netzsch STA 449 F1 [259]. 83
2.19 Principe de la diffusion élastique (effet Rayleigh) et inélastique (effet Raman) des photons - tiré de [261]. 84
2.20 Principe des mesures de dureté Vickers. 85
2.21 (a) Pycnomètre Micromeritics, AccuPyc II 1340 à He ; (b) Schéma du principe de fonctionnement du pycnomètre. 86
2.22 Principe de la mesure de la masse volumique d'un corps solide par la méthode d'Archimède. 87

3.1 Schéma des différentes étapes de la synthèse conventionnelle de β-$FeSi_2$. 90
3.2 (a) Image d'un bouton composé des phases α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi après fusion au four à arc ; (b) Image obtenue par microscopie optique sur une surface après attaque chimique montrant les fissures et les différentes phases. 91
3.3 Diffractogrammes d'un échantillon avant recuit (α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi) après recuit (β-$FeSi_2$). 92
3.4 Diffractogrammes des rayons X des échantillons broyés avec un rapport masse de bille/masse de poudre : (a) 10/1, (b) 40/1. 93
3.5 Évolution de la taille des cristallites et des micro-contraintes en fonction du temps de broyage : (a) 10/1, (b) 40/1. 94
3.6 Diffractogrammes des rayons X des échantillons broyés de 0,5 h à 32 h : (a) avec heptane, (b) sans heptane. 94
3.7 Tracés ATG/DSC réalisés sous argon et sous air de la poudre β-$FeSi_2$ broyée 8 h. 96
3.8 Courbe de déplacement de β-$FeSi_2$. 97

3.9 Évolution de la densité relative, de la taille des cristallites et du taux de micro-contraintes de β-$FeSi_2$ en fonction de : (a) la pression de frittage , (b) la température de frittage. 98
3.10 Diffractogrammes des rayons X des pastilles après SPS dans différentes conditions de broyage. A noter : le diffractogramme noir est issu du Bruker D4 source Cu ; le diffractogramme violet est issu du Bruker D8 discovery source Cu, pour ces deux tracés, une conversion vers une source Co a été réalisée. 98
3.11 Distribution en taille des cristallites de β-$FeSi_2$ (S6-C) ainsi que la fréquence cumulée. Image de β-$FeSi_2$ obtenue par MET. 100
3.12 Observations (a) du diagramme de diffraction (lignes de Kikuchi) de β-$FeSi_2$, (b) du diagramme de diffraction indexé de β-$FeSi_2$, (c) de l'échantillon recuit pendant 3 jours à 850 °C par EBSD sur la zone la plus représentative de l'échantillon et, (d) une autre zone présentant des grains plus grand. 101
3.13 Synthèse *in situ* SPS de β-$FeSi_2$. 102
3.14 Diffractogrammes des rayons X (a) des poudres broyées durant 10 min (P09-IS), 30 min (P10-IS) ou 10 h (P11-IS), (b) après frittage SPS. . . . 103
3.15 Observation MEB des échantillons (a) S09-IS (surface polie miroir), (b) S10-IS (surface polie miroir), et (c) S11-IS (surface polie miroir). 104
3.16 (a) Densité relative en fonction des conditions de température et de pression. Etoile bleue : obtention de β-$FeSi_2$ après SPS, triangle rouge : obtention de α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi après SPS, (b) Diffractogrammes des échantillons S11-IS à S20-IS dont la poudre a été broyée 10 h. 105
3.17 Micrographies, réalisées à l'aide d'un MEB, des fractures de (a)S12-IS, (b)S13-C, (c)S14-IS, (d)S11-IS, (e)S15-IS, (f)S16-IS. 106
3.18 Micrographies, réalisées à l'aide d'un MEB, des fractures de (a)S17-IS, (b)S18-IS et (c)S19-IS. 107
3.19 (a) Observation de l'empreinte, au microscope optique, après un essai de micro-dureté Vickers sur l'échantillon S18-IS, (b) Évolution de la dureté Vickers des échantillons en fonction de leur densité relative. 108
3.20 Tracés DRX des échantillons P21-Al-C et P22-Al-IS après l'étape de broyage mécanique de 8 h et 10 h, respectivement. 109
3.21 (a) Diffractogramme des rayons X de l'échantillon massif S22-Al-IS (après frittage SPS) selon le procédé de synthèse *in situ* SPS et, (b) Image MEB de la microstructure et (c) et (d) les spectres EDX de la composition de l'échantillon S22-Al-IS. 110
3.22 (a) Diffractogrammes des rayons X des échantillons P23-Co-C et P24-Co-IS (avant) et S23-Co-C et S24-Co-IS (après) frittage SPS. Images MEB des microstructures et des spectres EDX de la composition des échantillons (b), (d) S23-Co-C et (c), (e) S24-Co-IS. 112

4.1 Diffractogrammes des échantillons (a) P28-C à P34-C sur les poudres, (b) avec un zoom sur la partie 30 à 40°2θ et (c) avec un zoom sur la partie 50 à 65°2θ. 116
4.2 Diffractogrammes des rayons X des échantillons (a) S28-C à S34-C sur les pastilles après SPS, (b) avec un zoom sur la partie 30 à 40°2θ et (c) avec un zoom sur la partie 50 à 65°2θ. 117

4.3 Diffractogrammes des échantillons (a) AS28-C à AS34-C sur les pastilles près recuit de 178 h à 850 °C, (b) avec un zoom sur la partie 30 à 40°2θ et (c) avec un zoom sur la partie 50 à 65°2θ. 118
4.4 Évolution des paramètres de maille et du volume de (a) β-$FeSi_2$, (b) ϵ-FeSi et (c) Si en fonction de la composition des échantillons après recuit. 119
4.5 Évolution (a) de la résistivité électrique, (b) du coefficient de Seebeck et (c) du facteur de puissance des échantillons AS28-C à AS34-C (soit après recuit) en fonction de la température et (d) la légende. 120
4.6 Évolution (a) de la conductivité thermique et (b) du facteur de mérite des échantillons AS28-C à AS34-C (soit après recuit) en fonction de la température. 121
4.7 (a) Résistivité électrique, (b) Coefficient de Seebeck et (c) Facteur de puissance des échantillons S11-IS à S19-IS en fonction de la température et (d) la légende. Symboles pleins : poudre lot A, symboles vides : poudre lot B. 123
4.8 Évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les lots (a) A et (b) B dont les caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 3.5. 125
4.9 Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour les lots (a) A et (b) B. 126
4.10 Propriétés thermoélectriques de β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ par synthèse (a) Conventionnelle et (b) *in situ* SPS. 127
4.11 Spectres Raman de β-$FeSi_2$ nanostructuré et β-$FeSi_2$ de « référence » (réalisés sur pastille). Les positions expérimentales des pics sont tirées de [286]. 129
4.12 Conductivité thermique totale, de réseau et électronique de β-$FeSi_2$ en fonction de la température. 131
4.13 Diffractogramme de l'échantillon nanostructuré et de référence. Affinement utilisant le logiciel FAULTS. 131
4.14 Comparaison des propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$ nanostructuré et recuit. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique et (c) facteur de mérite. 133
4.15 Comparaison des propriétés thermoélectriques de β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$ et β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ nanostructurés et recuits synthétisés par le procédé « in situ » SPS. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique, (c) facteur de puissance et (d) conductivité thermique. 135
4.16 Comparaison du facteur de mérite de β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$ et β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ nanostructuré et recuit en fonction de la température. Ref[1] : [126, 133]. 136
4.17 Comparaison des propriétés thermoélectriques β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ nanostructurés et recuits synthétisés par le procédé conventionnel. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique, (c) conductivité thermique et (d) facteur de mérite. 137

5.1 Images de (a) 2NTC (tiré de [296]) et de (b) 8NTC (tiré de [297]) réalisées à l'aide d'un MET haute résolution. 140
5.2 Distribution du nombre de parois des nanotubes de carbone 2NTC et du diamètre interne (barre vide) et externe (barre pleine) du NTC [241]. 140

5.3 Distribution du nombre de parois des nanotubes de carbone 8NTC (Nanocyl) et du diamètre interne (barre vide) et externe (barre pleine) du NTC [300]. 141
5.4 Images MEB de (a) et (b) la poudre thermoélectrique β-$FeSi_2$ broyée 8 h, (c) et (d) la poudre nanocomposite P36-C, (e) et (f) la poudre nanocomposite P37-C, à différents grandissements. 144
5.5 Images MEB des poudres nanocomposites à base de 2NTC (a) 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) (soit P38-C), (b) 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) (soit P39-C) et (c) 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.) (soit P40-C). 145
5.6 Images MEB des poudres nanocomposites à base de 8NTC et de β-$FeSi_2$ préparé par synthèse *in situ* SPS. (a) 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) et (b) 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.). 146
5.7 Images MEB des poudres nanocomposites à base de 2NTC et de β-$FeSi_2$ préparées par synthèse *in situ* SPS. (a) 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) et (b) 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.). 147
5.8 Images MEB des poudres nanocomposites (a) 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (0,1 % vol.) (soit P45-Co-C) et (b) 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.) (P46-Co-C). 148
5.9 Images MEB des poudres nanocomposites (a) 2NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (0,1 % vol.) (soit P47-Co-C) et (b) 2NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.) (P48-Co-C). 149
5.10 (a) et (b) : Images MEB de 2 zones d'une fracture de S36-C soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.). La durée de sonication lors de l'incorporation des 8NTC est de 4 min pour S36-C. 150
5.11 (a) et (b) : Images MET-HR de S37-C soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.). La durée de sonication lors de l'incorporation des 8NTC est de 4 min pour S37-C. 151
5.12 Images MEB des fractures de (a)S38-C, (b) S39-C, (c) et (d) S40-C soit 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.), 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) et 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.), respectivement. La durée de sonication lors de l'incorporation des 2NTC est de 30 min. 152
5.13 Comparaison des propriétés thermoélectriques de S6-C, AS35-C (soit β-$FeSi_2$ recuit pendant 3 jours à 850 °C ainsi que les nanocomposites S36-C et S37-C (soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) et 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.), respectivement). (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique, (c) conductivité thermique totale et (d) Conductivité thermique des phonons (symbole plein) et conductivité thermique électronique (symbole vide) en fonction de la température pour S6-C, S36-C et S37-C. 155
5.14 Évolution du facteur de mérite en fonction de la température pour les échantillons AS35-C (β-$FeSi_2$ référence), S6-C (8NTC - β-$FeSi_2$ (0,0 % vol.)), S36-C (8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)) et S37-C (8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)). 156
5.15 Propriétés thermoélectriques de (a) S40-C (soit, 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.)) et (b) S44-IS (soit, 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)). 157
5.16 Propriétés thermoélectriques de S46-Co-C (soit, 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.)). 158

5.17 Diffractogrammes des rayons X de (a) la poudre de $CrSi_2$ (soit P49) et des poudres nanocomposites 8NTC - $CrSi_2$ (0,1 % vol.)(soit P50) et 8NTC - $CrSi_2$ (0,5 % vol.) (soit P51) et (b) des pastilles de $CrSi_2$ (soit S49) et des poudres nanocomposites 8NTC - $CrSi_2$ (0,1 % vol.)(soit S50) et 8NTC - $CrSi_2$ (0,5 % vol.) (soit S51). 161
5.18 Comparaison des propriétés thermoélectriques de $CrSi_2$ et des nanocomposites à base de $CrSi_2$. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique (structure cristalline tirée de [332]), (c) conductivité thermique et (d) facteur de puissance des échantillons S49 (soit $CrSi_2$), S50 (soit 8NTC - $CrSi_2$ (0,1 % vol.)), S51 (soit 8NTC - $CrSi_2$ (0,5 % vol.)) et $CrSi_2$ tiré de la littérature [322]. 162
5.19 Facteur de mérite des nanocomposites 8NTC-$CrSi_2$ et de $CrSi_2$. 163
5.20 Diffractogrammes des rayons X de (a) la poudre de CoSi (soit P52) et des poudres nanocomposites 8NTC - CoSi (0,1 % vol.)(soit P53) et 8NTC - CoSi (0,5 % vol.) (soit P54) et (b) les pastilles de CoSi (soit S52) et des poudres nanocomposites 8NTC - CoSi (0,1 % vol.)(soit S53) et 8NTC - CoSi (0,5 % vol.) (soit S54). 164
5.21 Comparaison des propriétés thermoélectriques de CoSi et des nanocomposites à base de CoSi. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique (structure cristalline tirée de [348]), (c) conductivité thermique et (d) facteur de puissance des échantillons S52 (soit CoSi), S53 (soit 8NTC - CoSi (0,1 % vol.)), S54 (soit 8NTC - CoSi (0,5 % vol.)). 165
5.22 Facteur de mérite des nanocomposites 8NTC-CoSi et de CoSi. 165
5.23 Diffractogrammes des rayons X de (a) la poudre de Bi_2Te_3 (soit P55) et des poudres nanocomposites 8NTC - Bi_2Te_3 (0,1 % vol.)(soit P56) et 8NTC - Bi_2Te_3 (0,5 % vol.) (soit P57) et (b) les pastilles de Bi_2Te_3 (soit S55) et des poudres nanocomposites 8NTC - Bi_2Te_3 (0,1 % vol.)(soit S56) et 8NTC - Bi_2Te_3 (0,5 % vol.) (soit S57). 166
5.24 Comparaison des propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_3 et des nanocomposites à base de Bi_2Te_3. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique, (c) conductivité thermique et (d) facteur de puissance des échantillons S55 (soit Bi_2Te_3), S56 (soit 8NTC - Bi_2Te_3 (0,1 % vol.)), S57 (soit 8NTC - Bi_2Te_3 (0,5 % vol.)). 167
5.25 Tracés du facteur de mérite en fonction de la température des matériaux nanocomposites à base de Bi_2Te_3. 168
26 Affinement Rietveld et facteurs de qualité des diffractogrammes de la Figure 3.3 de la sous-section 3.1.2 avant recuit. I
27 Affinement Rietveld et facteurs de qualité des diffractogrammes de la Figure 3.3 de la sous-section 3.1.2 après recuit (soit β-$FeSi_2$). I
28 Évolution de la tension et de l'intensité délivrées lors du frittage SPS en fonction du temps. III
29 Affinements LeBail des diffractogrammes des rayons X des pastilles (a) S23-Co-C et (b) S24-Co-IS ainsi que des poudres utilisées pour le frittage de ces pastilles (c) P23-Co-C et (d) P24-Co-IS. IV
30 Évolution de la résistivité électrique en température des nanocomposites à base de (a) 2NTC et (b) 8NTC + β-$FeSi_2$ pur (S6-C). V

Liste des tableaux

1.1 Récapitulatif de l'évolution des propriétés thermoélectriques de matériaux composites à base de NTC. L'évolution des grandeurs thermoélectriques sont données par rapport au composé dénué de NTC. 33

1.2 Structure cristalline et paramètres de maille de α-Fe_2Si_5, ϵ-FeSi et β-$FeSi_2$. 38

1.3 Position atomique, déviation standard et facteur d'agitation thermique de β-$FeSi_2$, α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi. 38

1.4 Valeurs et type de la bande interdite de β-$FeSi_2$ d'après les données de la littérature. * Valeurs mesurées à l'aide du logiciel Plot Digitizer. . . . 41

1.5 Tableau récapitulatif des données de la littérature concernant la valeur et le type de la bande interdite de β-$FeSi_2$ des monocristaux et couches minces. Détermination expérimentale. a :résistivité électrique , b :conductivité électrique , c :optique , d :spectroscopie photothermique , e :SXE + SXA , f :XPS + BIS. CP = Couche polycristalline, CE=Couche épitaxiée. 42

1.6 Tableau récapitulatif de la résistivité électrique et de l'énergie d'activation de β-$FeSi_2$ dopé à 300 K. * signifie que la valeur a été estimée. . . 48

1.7 ZT atteint par β-$FeSi_2$ dopé et composite en fonction des années. . . . 56

2.1 Densité et abrasivité des différents matériaux des jarres et billes de broyage - Tiré et traduit de [237]. 63

2.2 Etalon utilisé pour chaque diffractomètre utilisés à la PAC pour créer le fichier .IRF. 70

3.1 Tableau récapitulatif des paramètres de maille (a,b,c), du volume et de la masse volumique de α-Fe_2Si_5, ϵ-FeSi et β-$FeSi_2$ obtenus par affinement Rietveld. Ces valeurs sont comparées aux données de la littérature. . . 91

3.2 Tableau récapitulatif des avantages et des inconvénients lors du broyage mécanique de β-$FeSi_2$ en présence ou en l'absence de liquide. 95

3.3 Paramètres de maille et volume de la structure cristalline de β-$FeSi_2$ déterminés par affinement Le Bail à l'aide des diffractogramme de la Figure 3.10. Excepté pour S6-C : Affinement FAULTS sur diffractogramme source Cu Kα1. Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'incertitude sur la dernière décimale. 99

3.4 Évolution de la proportion des phases β-$FeSi_2$, α-Fe_2Si_5, ϵ-FeSi, Si et taille des cristallites des échantillons obtenus après SPS à partir des poudres broyées pendant 10 min, 30 min ou 10 h et frittées à 600 °C - 500 MPa - 5 min. nd : non déterminable par affinement Rietveld et/ou Le Bail. 103

3.5 Code échantillon, conditions de frittage (Température - Pression - temps), densité relative, et taille des cristallites et taux de micro-contrainte déterminés par affinement Le Bail. nd : non déterminable par affinement Rietveld et/ou Le Bail. 105

4.1 Code échantillon final (après frittage SPS et recuit), composition ciblée des échantillons hors stœchiométrie et leur masse volumique déterminée par méthode géométrique. 116
4.2 Comparaison des fréquences (en cm^{-1}) des différents pics calculés ou mesurés pour le composé β-$FeSi_2$. L'attribution des modes actifs en Raman est également indiquée. Mesures réalisées sur couche mince (**) ou sur monocristal (*). 130
4.3 Paramètres de maille, probabilité de SF, phases secondaires et conductivité thermique totale à 50 °C dans les échantillons Nano β-$FeSi_2$ et Ref. β-$FeSi_2$ comparés aux données de la littérature [25]. 132

5.1 Densité, diamètres internes et externes moyens, longueur (L), nombre de parois moyen (N) et surface spécifique mesurée [297] des 2NTC et 8NTC. 141
5.2 Teneur massique et volumique de carbone dans les matériaux nanocomposites NTC-β-$FeSi_2$ et NTC-β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ obtenues expérimentalement ainsi que les teneurs volumiques de carbone cibles. 143
5.3 Coefficient de Seebeck (α), résistivité électrique (ρ), facteur de puissance (FP), conductivité thermique (κ) à T = 50 °C et ZT_{max} des différents échantillons dont le type de NTC et la teneur cible en C sont précisées. La masse volumique théorique calculée des échantillons et la densité relative en fonction de cette dernière sont également présentées. 154
5.4 teneur en carbone, conditions de frittage et densité relative de différents matériaux (de l'échantillon S49 à S57). 159
5.5 Tableau récapitulatif des propriétés thermoélectriques, à T = 300 K, de $CrSi_2$, CoSi et Bi_2Te_3. * 300 K < T ≤ 373 K 160
6 Teneur massique et volumique de carbone dans les matériaux nanocomposites NTC-β-$FeSi_2$ et NTC-β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ obtenues expérimentalement ainsi que les teneurs volumiques de carbone cibles. V
7 Liste des échantillons avec les conditions de frittage (Température - Pression - durée) et la composition avec les teneurs volumiques de carbone cibles, le cas échéant. Dans le code échantillon : "S" pour "Sample", puis un "A" est ajouté au code échantillon pour les échantillons hors stoechiométrie après recuit pour "Annealed". VI
8 Liste des échantillons avec les conditions de frittage (Température - Pression - durée) et la composition avec les teneurs volumiques de carbone cibles, le cas échéant. Dans le code échantillon : "S" pour "Sample", puis un "A" est ajouté au code échantillon pour les échantillons hors stoechiométrie après recuit pour "Annealed". VII

Introduction générale

L'énergie est un enjeu majeur de notre société. Un des objectifs de la loi de transition énergétique pour la croissance verte, votée en 2015, est de mettre en place des solutions pour une utilisation et un approvisionnement durable et plus respectueux de l'environnement. A l'horizon 2050, les émissions de gaz à effet de serre doivent être réduites d'un facteur 4 par rapport à 1990. Cependant, les besoins énergétiques des ménages et des industries ne cessent de croitre.

Ainsi la thermoélectricité pourrait représenter une des clés pour participer à ce changement. Lors de l'utilisation d'une machine thermique, environ 60 % de l'énergie est perdue sous la forme de chaleur et cette chaleur cédée à l'environnement ne sert donc qu'à réchauffer notre planète ! Bien que la thermoélectricité ne présente pas un rendement exceptionnel, le véritable avantage de cette technologie, qui peut paraitre de niche, est le fait d'utiliser de l'énergie totalement perdue. Cette technologie est déjà utilisée dans divers domaines.

Dans le domaine spatial, des générateurs thermoélectriques (TEG) radio-isotopiques sont utilisés. En 1977, les sondes « Voyager 1 » et « Voyager 2 » ont été lancées pour visiter Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune. Ces sondes ont accompli leurs missions et continuent d'émettre au-delà de notre système solaire. En 2011, le rover « Curiosity » a été envoyé sur Mars et fonctionne depuis [1]. Ce type de dispositif est donc fiable et robuste car il fonctionne depuis des décennies de par l'absence de pièces mobiles. De plus, sa compacité est également un avantage et permet d'envisager des applications nomades.

Dans l'automobile, les véhicules équipés d'un moteur thermique représentent environ 40 % d'énergie thermique perdue au niveau des lignes d'échappement [2]. Ainsi, pour valoriser cette énergie perdue et diminuer les émissions de polluants, les fabricants automobiles tels que Fiat [3], Ford [4], GM [5], BMW [6] ou encore Renault [7] ont réalisé des prototypes en plaçant des dispositifs thermoélectriques au niveau des lignes d'échappement des gaz. Un des freins au développement à grande échelle est la composition du matériau. Dans les prototypes proposés par les industriels de l'automobile, les matériaux utilisés comportent des éléments toxiques, coûteux et peu abondants tels que le plomb, l'antimoine ou encore le tellure. Ainsi, d'un point de vue environnemental, il est difficile de développer ce type de modules à grande échelle. Mais cela n'est plus la seule raison car la production d'automobile dotée d'un moteur thermique est

en déclin en raison de la future électrification du parc automobile. Néanmoins, toute ces recherches sont loin d'être en vaines car les véhicules de transport (poids lourds par exemple) ne sont pas au point étant donné qu'ils nécessitent une motorisation spécifique et une grande autonomie, ce que l'électrique ou encore l'hydrogène ne peut fournir à ce jour.
D'autres moyens de transport tel que les avions, les hélicoptères ou encore les bateaux sont de potentiels candidats aux applications thermoélectriques. Dans l'aéronautique, le groupe Boieng a réalisé une étude sur l'utilisation de modules thermoélectriques et a montré qu'il serait possible d'économiser environ 0,5 % par mois de carburant soit environ 12,075M $ [8]. Dans certains dispositifs électroniques nomades tels que les montres, qui nécessitent une faible puissance électrique, il est possible d'utiliser des TEGs pour que la montre ait une durée de vie infinie [9–13].

La thermoélectricité permet donc, grâce à l'effet Seebeck, de convertir une partie de la chaleur perdue en électricité. L'efficacité d'un tel dispositif est proportionnelle au facteur de mérite [14] noté ZT.

A présent, posons-nous la question de ce qu'est un bon matériau thermoélectrique ?

C'est un matériau ayant un coefficient de Seebeck important permettant une conversion importante de la chaleur en électricité, une faible résistivité électrique pour minimiser l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour conserver le gradient thermique entre la partie chaude et froide. Cela peut correspondre à un matériau qui présente un facteur de mérite élevé, à minima égal à 1, ce qui pour un gradient de température de 400 K représente environ 10 % de rendement [15]. Néanmoins, ce n'est pas uniquement la performance qui entre en ligne de compte. Il y a également l'abondance des éléments chimiques qui le constituent, leur toxicité ainsi que leur coût [16]. Enfin, pour que le matériau ne soit pas performant seulement dans un laboratoire de recherche il est également nécessaire d'étudier sa stabilité au cours du temps lorsqu'il est soumis à des contraintes thermiques, mécaniques ou chimiques. Il y a aussi la facilité à synthétiser le matériau à grande échelle ainsi qu'à le mettre en forme. En effet, la conception d'un générateur thermoélectrique n'est pas aisée même après avoir fait le choix des matériaux qui constitueront chacune des jambes du module. Il reste encore le choix des échangeurs thermiques, de la géométrie des modules, de la quantité de modules [17] ainsi que la technique de réalisation des contacts et du choix du matériau. Jusqu'à présent des matériaux tels que Bi_2Te_3, LAST (Plomb, Antimoine, Argent, Tellure), TAGS (Tellure, Antimoine, Germanium, Argent), SiGe ou encore PbTe ont été utilisés commercialement ou dans des prototypes et présentent un ZT plutôt élevé [18] (de l'ordre de 1 à minima). Aussi, les matériaux de type LAST et TAGS peuvent atteindre des ZT de 2 à haute température (c'est-à-dire $T \approx 700$ K) mais ils présentent

un problème de stabilité du composé [19]. De plus, d'un point de vue environnemental, ce type de matériaux est difficilement défendable de par leur rareté [20], leur toxicité [19] ou encore leur coût [16, 21]. Ceci explique le fait que peu d'industriels se lancent dans les dispositifs thermoélectriques en termes de production industrielle.
Malheureusement à l'heure actuelle la mise en œuvre de matériaux plus « éco-responsables », c'est-à-dire composés d'éléments chimiques plus abondants et moins toxiques, conduit à des performances généralement insuffisantes pour la plupart des applications. Néanmoins, des progrès ont été réalisés avec des matériaux tels que Mn-Si et Mg-Si.
Depuis quelques années, il existe un regain d'intérêt pour les siliciures intermétalliques car le silicium est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène [22]. Cet élément associe un coût peu élevé et l'absence de toxicité sous forme massive. Des travaux sur les siliciures pour la thermoélectricité ont commencé en 1958 [23] grâce à E.N. Nikitin. En 1964, Ware *et al.* [24] proposent la phase haute température du disiliciure de fer comme matériau thermoélectrique en publiant ses propriétés. Certes, le facteur de mérite est très modéré (ZT = 0,015 à T = 400 °C [25]) principalement en raison de sa conductivité thermique élevée, de l'ordre de la dizaine de $W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$. Cependant, ce matériau présente un réel potentiel d'optimisation car une fois dopé, il possède un facteur de puissance du même ordre de grandeur qu'un matériau thermoélectrique commercialisé, PbTe [26]. Dans le cadre de cette étude nous nous intéresserons au disiliciure de fer qui semble être un candidat de choix. En dépit de son facteur de mérite modéré, il répond à toutes les autres exigences.
En effet, sa conductivité thermique étant de l'ordre de la dizaine de $W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$, il est possible de la réduire en utilisant une approche multi-échelle du matériau en ajoutant des nano-objets à la matrice par exemple. Cette stratégie permettra de diffuser un spectre de phonons plus large qui conduira à la diminution de la conductivité thermique de réseau. De plus, en choisissant des nanotubes de carbone à incorporer à la matrice, il est possible d'améliorer les propriétés électriques (soit le facteur de puissance) du matériau [27–29].
D'ailleurs, ce matériau présente un avantage certain grâce à sa capacité d'arborer un comportement de semi-conducteur de type-n ou p en fonction de l'élément chimique utilisé en tant que substituant. En conséquence, il est envisageable d'élaborer un dispositif thermoélectrique dont les jambes sont constituées de la phase basse température du disiliciure de fer, β-$FeSi_2$ (type-n et type-p). La première partie de ce travail de thèse a consisté à préparer le matériau thermoélectrique, composé d'une matrice de disiliciure de fer avec une dispersion de nanotubes de carbone, en optimisant le processus de mise en forme, ceci dans le but d'élaborer un matériau multi-échelle. Dans une deuxième partie, les mesures thermoélectriques ont été réalisées.

Cette thèse est organisée comme suit :

- Le chapitre 1 permet dans un premier temps d'introduire les différents concepts physiques de transport dans les solides afin de mieux appréhender et comprendre la thermoélectricité. Dans un deuxième temps, une étude bibliographique propose une vision d'ensemble sur les matériaux nanostructurés et les composites à base de carbone.

- Le chapitre 2 présente les différentes techniques de synthèse, mise en forme et caractérisation microstructurale, structurale, mécanique, thermique et électrique utilisées durant la thèse.

- Le chapitre 3 traite de l'élaboration des procédés de synthèse optimisés issus de l'influence des conditions de frittage sur les propriétés du matériau. Les résultats obtenus ont permis d'utiliser les conditions optimales pour la synthèse du matériau substitué.

- Le chapitre 4 est entièrement dédié aux caractérisations thermoélectriques des matériaux synthétisés. Ainsi, il est possible d'étudier l'influence des procédés de synthèse, de la nanostructuration et de l'incorporation de substituants (ici Al et Co) sur les propriétés thermoélectriques du matériau.

- Le chapitre 5 traite des composites et des nanocomposites à base de NTC. Dans ce chapitre plusieurs siliciures ($CrSi_2$, CoSi et β-$FeSi_2$) sont étudiés ainsi que Bi_2Te_3. Leur microstructure ainsi que leurs propriétés thermoélectriques ont été explorées.

- Enfin, à titre de conclusion, quelques perspectives d'amélioration pour continuer et améliorer ces travaux de thèse.

Chapitre 1

Thermoélectricité et état de l'art

Ce premier chapitre a pour but de donner ou de rappeler les notions générales des propriétés de transport dans les solides, de thermoélectricité ainsi que de présenter le matériau principalement étudié, le disiliciure de fer. Dans un premier temps, la conduction électrique et thermique est présentée. Dans un deuxième temps, les différents phénomènes thermoélectriques sont expliqués ainsi que les principaux matériaux thermoélectriques et les différentes voies d'optimisation. Enfin, le disiliciure de fer est présenté ainsi que les raisons qui nous ont poussées à choisir ce matériau.

1.1 La conduction électrique

1.1.1 Diagramme de bandes

En se plaçant à T = 0 K, et en appliquant un champ électrique modéré et continu à un matériau, il en résulte deux types de comportement :

— Soit le matériau va répondre à ce stimulus en générant un courant électrique, ce qui est le cas des matériaux conducteurs.

— Soit le matériau ne donnera aucune réponse, ce qui est le cas des matériaux isolants.

Cela permet de différencier deux grandes classes de matériaux, les matériaux conducteurs et les matériaux isolants.
Ceci dit, lorsque l'on augmente la température, T > 0 K, parmi les matériaux isolants, certains répondent au stimulus par la génération d'un courant électrique [30]. Ces matériaux sont des semi-conducteurs.

Pour définir les niveaux d'énergie des électrons d'un atome, nous utilisons sa configuration électronique. Or un matériau est constitué de N atomes. De ce fait, sa distribution en énergie n'est plus représentée par la configuration électronique de l'atome mais grâce à la théorie des bandes. Pour un cristal, selon le principe d'exclusion de

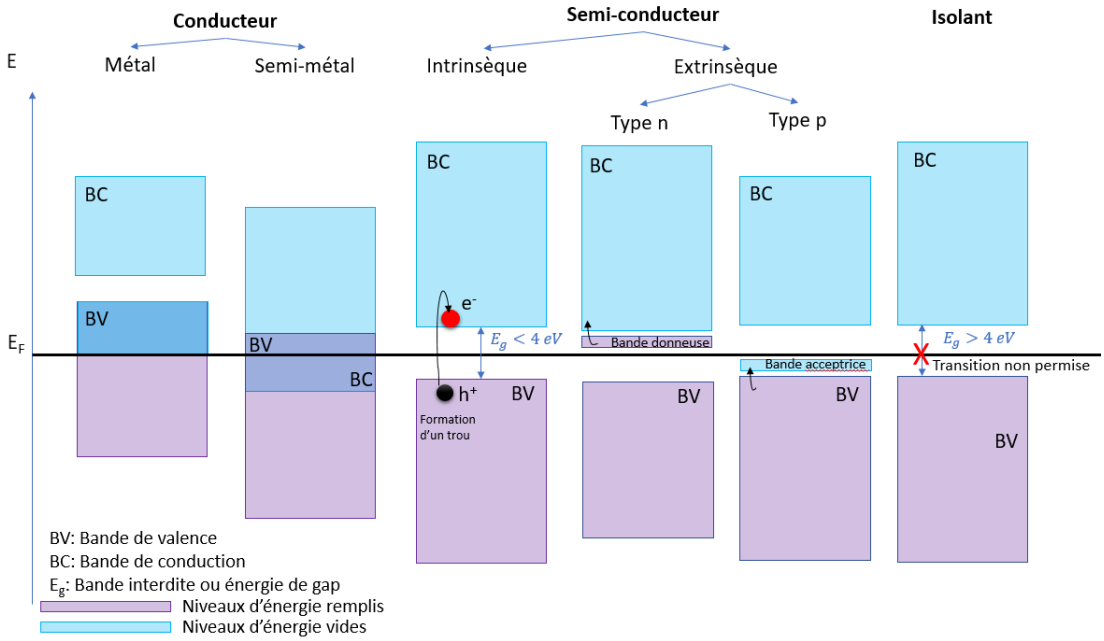


FIGURE 1.1 – Schéma des structures de bandes des 3 grandes familles de matériaux (inspiré de [15]).

Pauli, les niveaux d'énergie se démultiplient en une étendue continue d'états possibles soit, une bande d'énergie. Ainsi, c'est l'interaction entre les atomes qui est à l'origine des bandes d'énergies et des bandes interdites.
La Figure 1.1 nous montre que la structure de bandes peut différencier non pas deux mais trois classes de matériaux différents : les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants. A T = 0 K, on appelle le niveau de Fermi l'orbitale occupée de plus haute énergie. Les électrons étant des fermions, la probabilité de présence $f(E)$ d'un électron sur un niveau d'énergie E à la température T peut être décrite par la distribution de Fermi-Dirac [31] décrite à l'équation 1.1 :

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \tag{1.1}$$

avec :

$f(E)$	:	Probabilité de présence d'un électron
E	:	Niveau d'énergie (eV)
μ	:	Potentiel chimique (à $T = 0K$, $\mu = E_F$)
k_B	:	Constante de Boltzmann (1,38.10^{-23} J·K^{-1})
T	:	Température (K)

Dans cette distribution de Fermi-Dirac, le potentiel chimique est défini comme étant l'énergie du niveau pour lequel $f(E)$ est égale à 1/2. Il est à noter que le potentiel chimique, μ, évolue avec la température. En effet, à $T = 0\,\mathrm{K}$, $f(E) = 0$ si $E > E_F$ et $f(E) = 1$ si $E < E_F$ car $\mu = E_F$ si et seulement si $T = 0\,\mathrm{K}$. Mais si la température augmente, le potentiel chimique va lui aussi augmenter par rapport au niveau d'énergie

de $f(E) = 1/2$ car les électrons vont occuper des niveaux d'énergies plus élevés [32]. A T ordinaire, $E - \mu \gg k_B T$, le terme « +1 » au dénominateur peut donc être négligé, ainsi la distribution de Boltzmann sera utilisée, soit :

$$f(E) = e^{\frac{\mu - E}{k_B T}} \tag{1.2}$$

La Figure 1.1 nous montre que la principale différence entre un conducteur et un semi-conducteur ou un isolant est la présence d'une bande interdite, notée E_g pour énergie de gap, entre la bande de valence, E_v, et la bande de conduction, E_c.

$$E_g = E_c - E_v \tag{1.3}$$

Pour un matériau conducteur, un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction existe. Il n'y a donc pas de « gap » entre les deux bandes. Ainsi les électrons libres n'ont pas besoin d'apport d'énergie car ils sont déjà dans la bande de conduction.
A contrario, pour les isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont largement séparées (la largeur de la bande interdite est supérieure à 4 eV). Dans cette configuration, la bande de conduction est vide et la bande de valence est pleine. Aucune conduction électrique n'est possible dans un cristal parfait.Les semi-conducteurs présentent une structure de bande similaire à celle des isolants. En revanche, la bande interdite est plus faible car comprise entre 0 et 4 eV. Ainsi, les électrons peuvent franchir la bande interdite s'il y a un apport d'énergie, suffisant et quantifié, et ainsi conduire le courant électrique. Ceci est réalisé par activation thermique lorsque la température et donc l'énergie thermique est suffisamment élevée.

1.1.2 Semi-conducteurs

Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau dont la bande de conduction, à $T > 0K$ est légèrement peuplée par des électrons à cause de la faible énergie à fournir aux électrons pour être libérés et franchir la bande interdite. En quittant la bande de valence pour la bande de conduction, ces électrons ont laissé des trous, c'est-à-dire des porteurs de charge positifs, dans la bande de valence. Ainsi, il y a autant de trous dans la bande de valence que d'électrons dans la bande de conduction. Ce qui signifie que la densité d'électrons libres, notée n, est égale à la densité de trous libres, notée p. Et n_i la concentration en porteurs intrinsèque est définit comme :

$$n = p = n_i = AT^{3/2} e^{-E_g/2k_B T} \qquad \forall\, T \tag{1.4}$$

Avec A, une constante dépendant du matériau.
Cette équation nous montre que l'augmentation de la concentration en porteurs intrinsèque augmente quand la température augmente. Donc plus la température est élevée, plus les porteurs de charges ont de chance d'avoir l'énergie nécessaire au passage de la bande de valence à la bande de conduction. Il s'agit du phénomène d'activation thermique des porteurs de charge.
Le matériau est donc conducteur mais ne conduit pas très bien le courant électrique comparativement aux métaux.

Semi-conducteur extrinsèque

Pour augmenter la conductivité d'un matériau, il est possible d'utiliser le dopage, c'est-à-dire d'introduire des « impuretés » au sein du cristal, pour augmenter le nombre de porteurs. C'est ce que l'on appelle un semi-conducteur extrinsèque. L'action d'introduire un élément chimique dans le cristal, va modifier la position de l'énergie de Fermi et va permettre de donner ou d'accepter des électrons. Cette insertion se fait par substitution ou insertion dans le réseau cristallin.
Dans la mesure où une bande d'énergie donneuse du dopant va se placer proche de la bande de conduction, une conduction par les électrons va être mise en place. C'est un semi-conducteur de type-n. Quant à la bande d'énergie acceptrice, elle va se placer proche de la bande de valence, ainsi la conduction se fera par les trous. C'est un semi-conducteur de type-p.
Le dopage permet donc de contrôler finement la concentration en porteurs d'un matériau. En effet, aux températures usuelles, les impuretés sont majoritairement ionisées ce qui implique que n, la concentration en électrons est approximativement égale à la concentration en donneur N_D. Respectivement, $p \approx N_A$, avec N_A la concentration en accepteur.
Et d'après la loi d'action de masse, dans un semi-conducteur :

$$n \times p = n_i^2 \tag{1.5}$$

avec :

n	:	Densité d'électrons libres (cm^{-3})
p	:	Densité de trous libres (cm^{-3})
n_i	:	Concentration en porteurs intrinsèque (cm^{-3})

1.1.3 Structure de bandes

La Figure 1.1 nous montre une structure de bande simplifiée, en réalité, la structure de bande d'un semi-conducteur ressemble plutôt à la Figure 1.2. On remarque que la

bande interdite peut-être de type directe (Figure 1.2a) ou indirecte (Figure 1.2b) selon si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au même point k ou non.
Un point important concernant la structure de bande d'un matériau, est la courbure que présente ses bandes. Cette dernière étant inversement proportionnelle à la masse effective, c'est un paramètre important du transport dans les semi-conducteurs.

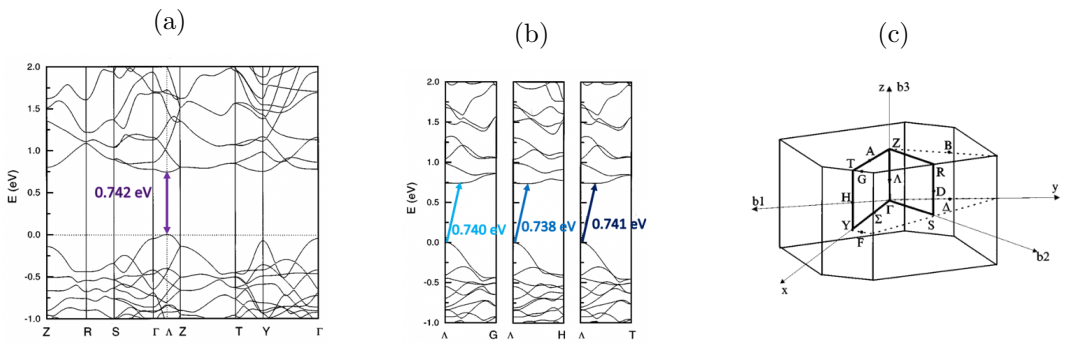


FIGURE 1.2 – Diagramme de bande de β-$FeSi_2$ selon les points de (a) hautes symétries (b) basses symétries et (c) Représentation de la 1ère zone de Brillouin - D'après [33].

1.1.4 Transport dans les semi-conducteurs

Mobilité des porteurs de charge

La mobilité des porteurs de charges, μ_n pour les électrons et μ_p pour les trous, représente une grandeur déterminante concernant les performances du matériau. En présence d'un champ magnétique, la mobilité est définie comme [34] :

$$\mu_{n,p} = \frac{q\tau_c}{m^*} \tag{1.6}$$

avec :

$\mu_{n,p}$	:	Mobilité des porteurs de charge ($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)
q	:	Charge (q=-e, électrons ; q=+e, trous ; avec $e = 1{,}602.10^{-19}$ C)
τ_c	:	Temps moyen entre deux collisions (s)
m^*	:	Masse effective (m/m_0 avec $m_0 = 9{,}11.10^{-31}$ kg)

Comme nous le montre l'équation ci-dessus, le signe de la mobilité va dépendre du type de porteurs. Quant à sa valeur, elle dépend du temps moyen entre deux collisions, temps qui peut être modifié par la présence d'impuretés par exemple. Plus il y a de collisions, plus τ_c diminue. Par conséquent, la mobilité des porteurs diminue.

La densité de courant

La densité de courant représente le mouvement d'ensemble des électrons. Elle est définie comme étant :

$$\vec{J_n} = -ne\vec{\nu} = -ne\mu_n\vec{E} \tag{1.7}$$

avec :

n	:	Concentration en électrons

Ainsi, lorsqu'un champ électrique $\vec{E}$ est appliqué, les trous de la BV vont se déplacer dans le même sens que le champ électrique alors que les électrons de la BC vont se déplacer dans le sens contraire. La densité de courant résultante est donc la somme des densités de courant des trous et des électrons qui sont dans le même sens :

$$\vec{J} = \vec{J_p} + \vec{J_n} = (p\mu_n - n\mu_p)e\vec{E} \tag{1.8}$$

avec :

$\vec{J_{p,n}}$	:	Densité de courant des trous, des électrons respectivement (A.cm^{-2})

Ainsi la densité d'état, c'est-à-dire le nombre d'états disponibles pour les électrons, de la bande de valence et de la bande de conduction peut être déterminée pour une énergie donnée.

La conductivité électrique

En définissant $\vec{J}$ comme étant le courant de conduction, on en déduit :

$$\vec{J} = \vec{J_p} + \vec{J_n} = \sigma\vec{E} \tag{1.9}$$

avec :

σ	:	Conductivité électrique (Ω^{-1}.m^{-1})

La conductivité électrique peut être déduite des relations 1.8 et 1.9 comme étant :

$$\sigma = |e|(n\mu_n + p\mu_p) = \frac{1}{\rho} \tag{1.10}$$

avec :

ρ	:	Résistivité électrique (Ω·m)
n, p	:	Concentration en porteurs de charge
e	:	Charge élémentaire (1,602.10^{-19} C)

Cette conductivité n'est envisageable que dans la mesure où le semi-conducteur reçoit une énergie suffisante pour permettre à ses électrons de franchir la barrière

énergétique de la bande interdite.
La conductivité électrique du matériau peut être définie comme étant :

$$\sigma = \frac{ne^2\sigma_e}{m_e^*} + \frac{pe^2\sigma_p}{m_p^*} \tag{1.11}$$

Pour augmenter cette dernière, il est possible de jouer sur la concentration en porteurs, en l'augmentant via le dopage par exemple. Il est également possible de diminuer la masse effective en choisissant des matériaux dont la structure de bandes présente des bandes avec une courbure prononcée.

1.2 La conduction thermique

1.2.1 Conduction thermique dans les solides

Dans un solide, le transfert de chaleur est régi par un mécanisme de conduction. Ainsi, on peut définir la conduction thermique comme étant le transfert thermique spontané de la zone froide vers la zone chaude. La loi fondamentale de ce type de transfert thermique a été établie par le mathématicien Joseph Fourier en 1822 :

$$\vec{J_Q} = -\kappa \overrightarrow{grad} T \tag{1.12}$$

avec :

$\vec{J_Q}$	:	Densité de flux de chaleur ($W{\cdot}m^{-2}$)
κ	:	Conductivité thermique du milieu ($W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$)
T	:	Température (K)

La grandeur κ qui est définie comme la conductivité thermique du milieu dépend de deux paramètres que sont la conductivité thermique du réseau, κ_r, et la conductivité thermique électronique, κ_e. Ainsi, on peut écrire :

$$\kappa = \kappa_r + \kappa_e \tag{1.13}$$

1.2.2 Conductivité thermique de réseau

La notion de phonons

Dans un solide, les atomes du réseau cristallin ne sont pas fixes. Ils vibrent constamment autour de leurs positions d'équilibre. Leur mouvement est décrit par une onde plane dont le vecteur d'onde $\vec{k}$, est défini par $\frac{2\pi}{\lambda}$ avec λ la longueur d'onde.
Ce vecteur d'onde est associé à un quantum de quantité de mouvement $\hbar.k$ et à un quantum d'énergie $E = \hbar\omega$. Ce quantum d'énergie, E, est associé à une quasi-particule

que l'on nomme phonon. A chaque phonon est associé un vecteur d'onde. Chaque vecteur d'onde est relié à la pulsation, ω, appelée relation de dispersion $\omega = f(k)$. Dans une maille élémentaire contituée par n atomes, il existe $3n$ fréquences dont 3 modes acoustiques (2 transverses et 1 longitudinal) et ($3n$-3) modes optiques (($2n$-2) transverses et (n-1) longitudinaux).
Selon la relation de dispersion, $\omega \to 0, k \to 0$, alors la branche est dite acoustique. Ainsi elle est représentée par une onde plane progressive car les atomes vibrent en phase. Sinon, la branche est dite optique et peut être décrite par une onde plane stationnaire car les atomes vibrent en opposition de phase (Figure 1.3). Il est à noter qu'à partir

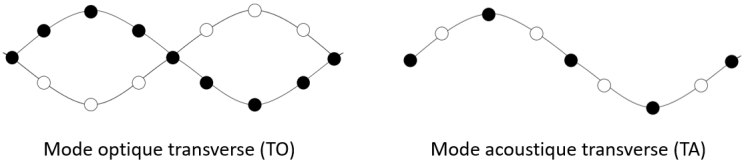


FIGURE 1.3 – Représentation du mode transversal optique et acoustique de deux atomes. Reproduit selon [35].

des courbes de dispersion d'un matériau, il est possible de déterminer la vitesse du son, v, en son sein.

Conductivité thermique de réseau

Quel que soit le type de matériau étudié, isolant, semi-conducteur ou métallique, la contribution du réseau sur la conductivité thermique sera non nulle.
En première approximation, la conductivité thermique due au réseau est donnée à partir de la relation de Debye où seuls les phonons acoustiques sont pris en compte :

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v \nu l = \frac{1}{3} C_v \nu^2 \tau \tag{1.14}$$

avec :

κ_r	:	Conductivité thermique de réseau ($\mathrm{W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}}$)
C_v	:	Chaleur spécifique volumique ($\mathrm{J{\cdot}m^{-3}{\cdot}K^{-1}}$)
ν	:	Vitesse du son ($\mathrm{m{\cdot}s^{-1}}$)
l	:	Libre parcours moyen des phonons (m)
τ	:	Temps de vie du phonon (s)

Ainsi le libre parcours moyen des phonons est défini comme étant :

$$l = \nu \times \tau \tag{1.15}$$

Lorsque la température est supérieure à la température caractéristique de Debye, il est possible de considérer la chaleur spécifique volumique et la vitesse du son comme indépendantes de T c'est-à-dire des constantes. Ainsi, lorsque la température augmente,

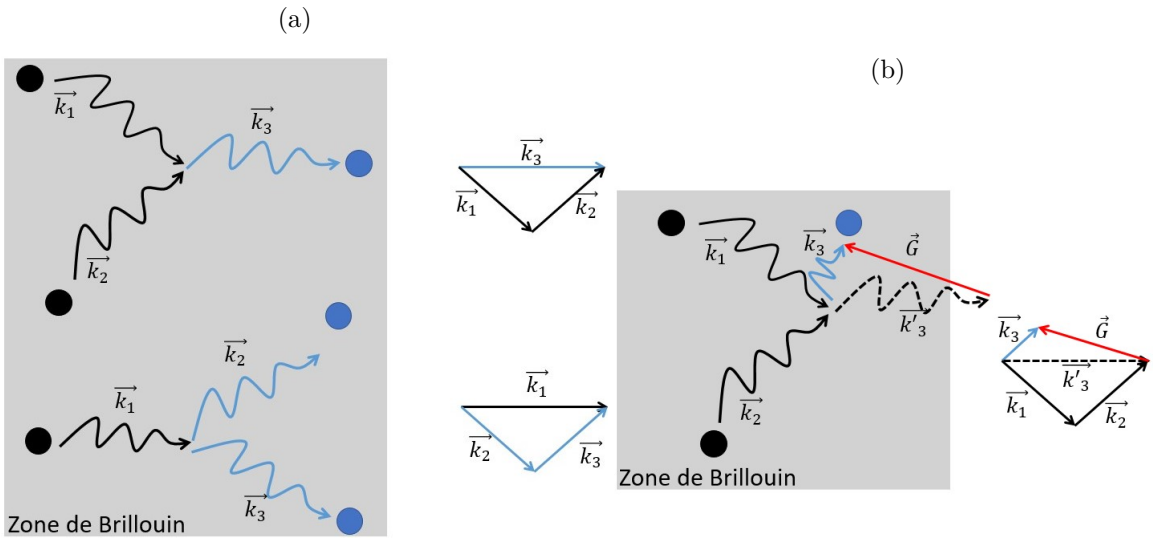


FIGURE 1.4 – Schéma de la diffusion phonon-phonon d'ordre 3 par processus : (a) normaux et (b)« Umklapp ».

l'agitation des phonons sera plus importante. Par conséquent le nombre de collisions augmente, ce qui engendre, une diminution du libre parcours moyen des phonons d'où la diminution de la conductivité thermique de réseau.
Aussi, nous observons que la conductivité thermique de réseau est proportionnelle à τ, le taux de relaxation des phonons. Ce dernier dépend des différents mécanismes de diffusion des phonons au sein du matériau.

Le taux de relaxation des phonons

Le taux de relaxation des phonons est une grandeur qui est due aux interactions qui peuvent exister entre les phonons entre eux mais également avec leur environnement. Ces interactions sont multiples mais il existe quatre processus qui diffusent majoritairement les phonons :

— **La diffusion des phonons par les phonons.** Ce mécanisme conduit à la dissociation ou à une recombinaison des phonons entre eux comme le montre la Figure 1.4a. Lorsque la température augmente, le nombre de phonons augmente également. Ainsi, la probabilité d'un phonon d'être diffusé par un autre phonon augmente avec la température. Lorsqu'il y a conservation de l'impulsion $\vec{k}$, le processus est dit normal et s'écrit :

$$\vec{k_1} + \vec{k_2} = \vec{k_3} \tag{1.16}$$

dans le cas d'une recombinaison de deux phonons incidents pour donner naissance à un phonon qui correspond à la somme des deux phonons.

Et :

$$\vec{k_1} = \vec{k_2} + \vec{k_3} \tag{1.17}$$

dans le cas d'une dissociation d'un phonon incident pour donner naissance à deux phonons (voir Figure 1.4a).
En revanche, lorsque le vecteur résultant sort de la zone de Brillouin, le processus est qualifié de « Umklapp » et s'écrit :

$$\vec{k_1} + \vec{k_2} = \vec{k_3} + \vec{G} \tag{1.18}$$

avec $\vec{G}$ le vecteur du réseau réciproque (voir Figure 1.4b). Ce vecteur $\vec{G}$ traduit le caractère résistif de ce mécanisme. Ainsi, contrairement aux processus normaux, les processus « Umklapp » contribuent à la limitation de la conductivité thermique.
Leur temps de relaxation est noté $\tau_{\nu-\nu}^{-1}$.

— **La diffusion des phonons par les frontières ou joints de grains.** Ce processus de diffusion est à prendre en considération lorsque la structure présente des dimensions $D \leq l$, le libre parcours moyen des phonons. En effet, lorsque la taille des grains est réduite, le nombre d'interfaces augmente ainsi que la probabilité de collisions entre les phonons et les joints de grains. Lors de cette collision, en fonction de la surface et de la fréquence du phonon, la réflexion peut être soit diffuse, soit spéculaire. Cette collision est élastique.
Leur temps de relaxation est noté $\tau_{joint\ de\ grains}^{-1}$.

— **La diffusion par les défauts ponctuels.** Théoriquement, un cristal est parfait, c'est-à-dire que c'est un milieu périodique infini, or il n'en est rien. En réalité, il peut exister différents défauts ponctuels au sein de la structure. Un défaut ponctuel est un défaut dont la dimension est inférieure à la longueur d'onde du phonon avec lequel il interagit. Ces défauts ponctuels peuvent être des lacunes, des substitutions ou des insertions qui engendrent une variation de la masse.
Leur temps de relaxation est noté $\tau_{impuretés}^{-1}$.

Ainsi, pour calculer le taux de relaxation global de la diffusion des phonons, τ_{ν}^{-1}, les différentes contributions sont ajoutées selon la règle de Matthiessen :

$$\tau_{\nu}^{-1} = \tau_{\nu-\nu}^{-1} + \tau_{joint\ de\ grains}^{-1} + \tau_{impuretés}^{-1} + \tau_{nanoparticules}^{-1} + \tau_{...}^{-1} \tag{1.19}$$

1.2.3 Conductivité thermique électronique

Dans les métaux, le modèle de Drude peut être utilisé, c'est-à-dire que les électrons sont considérés comme libres de circuler comme le ferait un gaz. La loi de Wiedemann-Franz nous montre que la conductivité thermique électronique est indépendante du matériau :

$$\kappa_e = \sigma L T \qquad et \qquad L = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \tag{1.20}$$

avec :

σ	:	Conductivité électrique ($\Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}$)
L	:	Constante de Lorentz ($L = 2{,}44.10^{-8}\,\mathrm{W}\cdot\Omega\cdot\mathrm{K}^{-2}$)
T	:	Température (K)

Dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré, le nombre de Lorentz dépendra de « s » qui représente le paramètre de diffusion. Ainsi, L sera dépendant du mécanisme de conduction [36] :

$$L = \left(s + \frac{5}{2}\right)\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \tag{1.21}$$

En supposant que les collisions sont élastiques, c'est-à-dire qu'il y a conservation de l'énergie lors du choc, et que le temps de relaxation est indépendant de la direction et de la position [37], ce dernier s'écrit :

$$\tau(\epsilon) = \tau_0(T)\epsilon^s \tag{1.22}$$

L'exposant « s » de l'équation 1.22 permet de déterminer le mécanisme de diffusion des phonons [38] mis en jeu :

- $s = -1/2$ pour une diffusion électron-phonons acoustiques
- $s = 0$ pour une diffusion électron-impuretés neutres, défauts non chargés et joints de grains
- $s = +1/2$ pour une diffusion électrons-phonons optiques
- $s = +3/2$ pour une diffusion électron-impuretés ionisées

1.3 La thermoélectricité de Alessandro Volta à William Thomson

La thermoélectricité est étudiée depuis plus de 200 ans (Figure 1.5). Tout a commencé avec le physicien et chimiste Italien Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745-1827), un 10 février 1794. Une des expériences qu'a conduit Galvani en

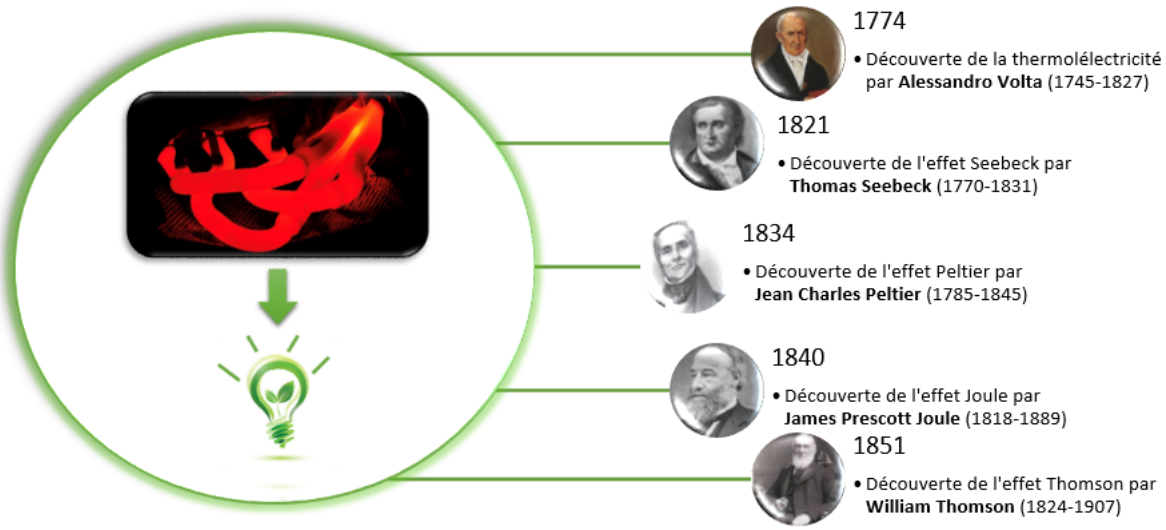


FIGURE 1.5 – Les grandes découvertes de la thermoélectricité.

1780 a montré que, lorsque le nerf crural d'une grenouille est touché par un métal, il y a une contraction du nerf de la grenouille morte. Il en déduit, à tort, que cela est due à une réserve d'électricité contenu dans le corps de l'animal [39]. Lorsque Alessandro Volta réitère ces expériences, il observe le même phénomène. Comme nous le montre la Figure 1.6, il décide alors d'utiliser deux verres remplis d'eau dans lesquels il plonge l'extrémité des deux cuisses de la grenouille dans un verre puis la colonne vertébrale de la grenouille dans l'autre verre et afin de fermer le « circuit », il utilise une tige métallique dont chacune des extrémités est plongée simultanément dans chacun des verres. Il observe ainsi une contraction. Il reproduit ensuite cette expérience à l'aide de différents matériaux conducteurs et s'aperçoit que seuls certains d'entre eux induisaient une contraction. Il essaya donc avec du fer, de chauffer un côté et de l'utiliser immédiatement sans qu'il n'ait le temps de refroidir. Il observa une contraction ; réitère l'expérience, une contraction et ainsi de suite jusqu'au refroidissement de la partie chauffée [40]. Il comprit donc que c'est la différence de température qui est primordiale. C'est ainsi que la thermoélectricité fut découverte [41] !

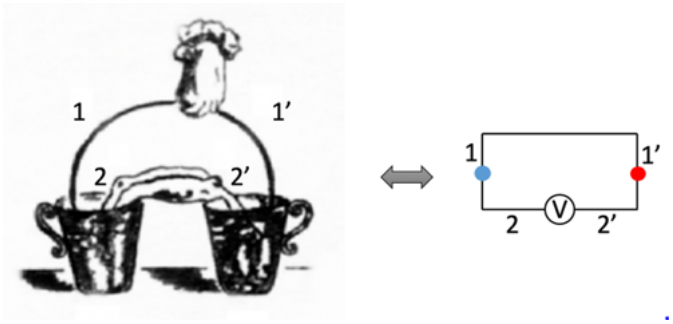


FIGURE 1.6 – A gauche, l'expérience menée par Alessandro Volta sur des cuisses de grenouilles mortes [39]. A droite, schéma électrique équivalent de l'expérience.

Quelques années plus tard, en 1821, le physicien Allemand Thomas Johann Seebeck

(1770-1831) a découvert le premier effet thermoélectrique, nommé l'effet Seebeck. Travaillant sur les propriétés magnétiques du fer, Thomas Johann Seebeck s'aperçu que lorsqu'une aiguille métallique est placée entre deux matériaux conducteurs de nature différente (le cuivre et le bismuth) liés par des jonctions à leurs extrémités et soumis à un gradient de température, l'aiguille est déviée [39]. Il en déduit une théorie, erronée, sur le magnétisme de la Terre. Cependant, le classement des matériaux qu'il réalise reste correct. D'ailleurs cette indexation des matériaux en fonction de leur pouvoir thermoélectrique (PTE) est toujours utilisée actuellement.
Quelques années plus tard, il se rend compte qu'en réalisant une expérience analogue mais en circuit ouvert, une différence de potentiel est générée.
Considérons le matériau comme un gaz d'électrons libres, sans la présence d'un gradient de température, il existe une répartition uniforme des porteurs de charge au sein du matériau thermoélectrique.
Sous l'effet d'un gradient de température aux bornes du matériau, les porteurs de charge vont acquérir une énergie cinétique plus importante, ce qui va engendrer leur déplacement vers les extrémités. L'accumulation de porteurs négatifs à une extrémité et de porteurs positifs à l'autre extrémité va donc créer une différence de potentiel comme nous le montre la Figure 1.7.

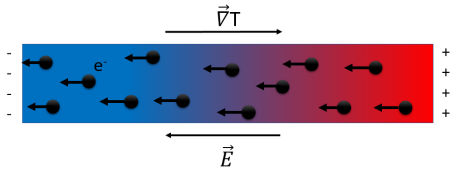


FIGURE 1.7 – Schéma de l'effet Seebeck dans un métal

Equation de l'effet Seebeck :

$$dV = \alpha dT \tag{1.23}$$

avec :

dV	:	Différence de potentiel aux bornes du dipôle (V)
α	:	Coefficient de Seebeck (V·K^{-1}) ou Pouvoir ThermoElectrique (PTE)
dT	:	Différence de température (K)

En 1834, l'horloger et physicien Français, Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845), découvre le phénomène dit « contraire » de l'effet Seebeck c'est-à-dire que, lorsque les matériaux sont soumis à un courant électrique, il en résulte une libération ou une absorption de la chaleur aux jonctions entre les deux matériaux [39, 42]. Ce phénomène est réversible. Cependant il faudra attendre 1838, pour que Heinrich Lenz [43] explique la découverte de Peltier grâce à l'expérience suivante. Il utilise un fil de bismuth et un fil d'antimoine et place la jonction des deux matériaux dans de l'eau. Lorsque l'on injecte un courant électrique I dans un sens, l'eau gèle puis lorsque l'on

inverse le sens du courant électrique, la glace formée précédemment fond (voir Figure 1.8).

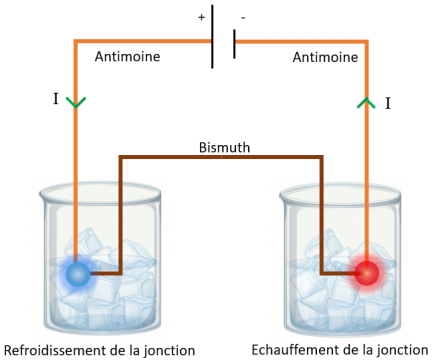


FIGURE 1.8 – Schéma d'un dispositif Peltier. Lors du passage du courant, I, de Sb → Bi, il y a refroidissement de la jonction. Le réseau va devoir fournir de l'énergie à Sb car l'énergie de Sb est plus faible que celle du Bi et inversement, lors du passage de I du Bi vers le Sb.

Equation de l'effet Peltier :

$$Q = (\pi_a - \pi_b)I \tag{1.24}$$

avec :

Q	:	Flux de chaleur (absorbé ou émis) (W)
$\pi_{a,b}$	:	Coefficient de Peltier des matériaux a et b respectivement (W·A^{-1})
I	:	Intensité du courant électrique (A)

Enfin, en 1851, le physicien Britannique William Thomson (1824-1907), mieux connu sous le nom de Lord Kelvin (à partir de 1892), a réuni les effets thermoélectriques découverts par Thomas Johann Seebeck et Jean Charles Athanase Peltier. Il a montré qu'un matériau conducteur traversé par un courant électrique et soumis à un gradient de température, échange de la chaleur avec le milieu extérieur (émission ou absorption). Et réciproquement, un matériau conducteur traversé par un flux de chaleur et soumis à un gradient de température, génère un courant électrique [14, 39]. Il est à noter que contrairement à ses prédécesseurs, William Thomson n'utilise qu'un seul et unique matériau. Donc il n'y a pas de jonction. D'après l'équation :

$$Q = \tau \times I \times \Delta T \tag{1.25}$$

avec :

Q	:	Flux de chaleur (W)
τ	:	Coefficient de Thompson (V.K^{-1})
I	:	Intensité du courant électrique (A)
ΔT	:	Gradient de température (K)

1.4 Performances d'un module thermoélectrique

1.4.1 Le module thermoélectrique

Grâce aux différentes découvertes énoncées précédemment, il est possible de générer un courant électrique en imposant un gradient de température (effet Seebeck) ou encore de chauffer ou réfrigérer une jonction entre deux matériaux et cela en fonction du sens du courant (effet Peltier).
Il est donc nécessaire d'avoir un couple de matériaux pour concevoir un module thermoélectrique. Généralement, des matériaux semi-conducteurs de type-n et type-p sont utilisés.
Pour construire un module thermoélectrique, il nous faut donc N couples de matériaux semi-conducteurs de type-n et de matériaux semi-conducteurs de type-p qui sont tous deux reliés en série électriquement et en parallèle thermiquement (Figure 1.9).

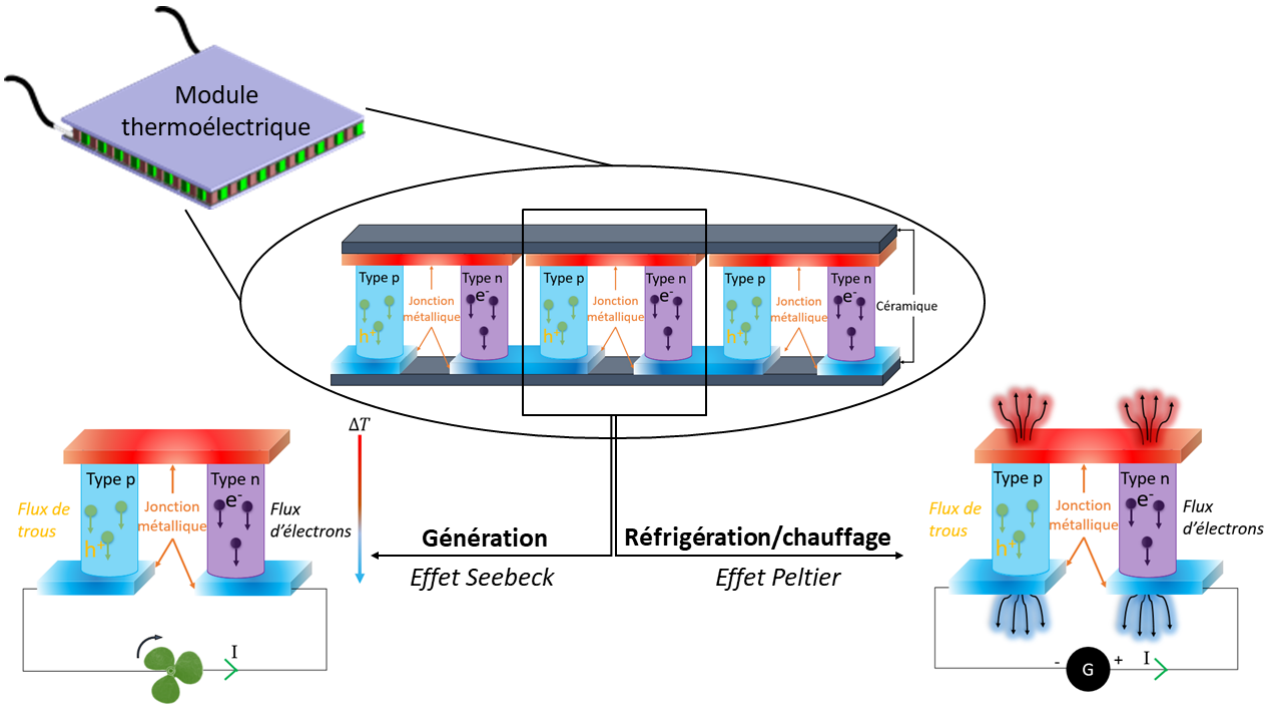


FIGURE 1.9 – Schéma d'un module thermoélectrique au centre, d'un couple de matériau pour la génération d'électricité à gauche et d'un couple de matériaux pour le chauffage, la réfrigération à droite

Refroidissement

Dans un module de refroidissement, c'est l'effet Peltier qui est utilisé. Ainsi, le courant qui parcourt le circuit de la borne positive à la borne négative du générateur de tension passe par une jonction métal – semi-conducteur de type-p (Figure 1.10a). Cela engendre un refroidissement de la jonction car les électrons vont gagner de l'énergie (E_F - E_V) et la prennent au réseau donc le système va absorber de l'énergie à l'extérieur

(environnement). Le phénomène inverse va se produire à la jonction semi-conducteur type-p – métal, où un échauffement de la jonction est observé (Figure 1.10b) car cette fois les électrons perdent de l'énergie (E_C - E_F). Puis lorsque le courant va passer du métal au semi-conducteur de type-n, il y aura un échauffement de la jonction et inversement au niveau de la jonction semi-conducteur de type-n – jonction métallique. Cela est montré sur la Figure 1.9 sur le schéma de droite.

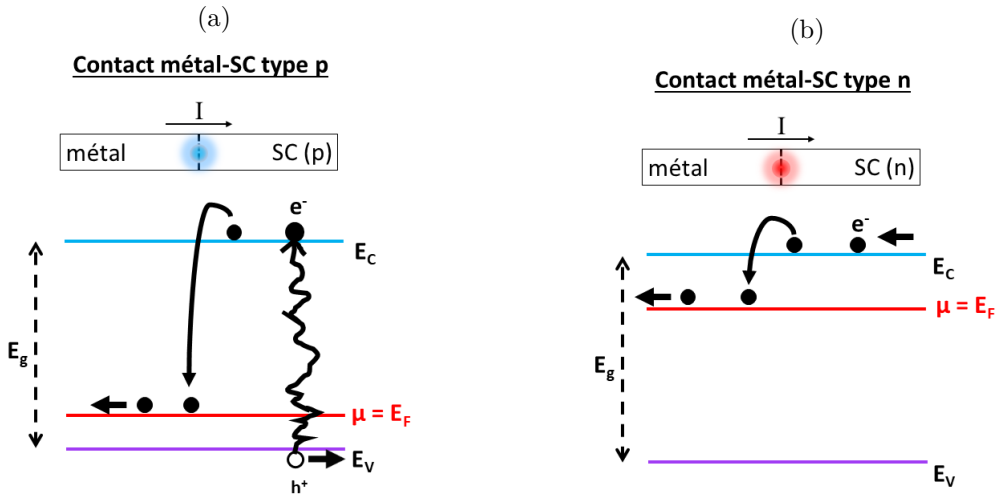


FIGURE 1.10 – (a) Refroidissement de la jonction métal semi-conducteur de type-p et (b) Échauffement de la jonction métal semi-conducteur de type-n.

Thermogénérateur

Dans un module de génération d'électricité, c'est l'effet Seebeck qui est mis en œuvre. Comme nous l'avons vu précédemment, le fait d'imposer un gradient de température aux bornes du module engendre un déplacement des porteurs de charges. La jambe constituée d'un semi-conducteur de type-p va voir ses trous (porteurs de charge majoritaires) se déplacer du chaud vers le froid ce qui engendre une accumulation de charges positives au niveau du côté froid et une accumulation de charges négatives du côté chaud. Il y a donc une polarisation du matériau et donc l'établissement d'un courant électrique du côté froid vers le coté chaud. Il se passe exactement la même chose au niveau de la seconde jambe mais les sens sont inversés car cette fois les porteurs de charges majoritaires sont les électrons.

Le facteur de mérite

L'un des paramètres caractérisant un matériau thermoélectrique est le facteur de mérite ZT. Ce dernier permet d'évaluer les performances d'un matériau ou encore d'un module. Il dépend de différents paramètres comme nous le montre l'équation 1.26 :

$$ZT = \frac{FP}{\kappa}T \quad \text{et} \quad FP = \alpha^2 \times \sigma \tag{1.26}$$

avec :

α	:	Coefficient de Seebeck ($V{\cdot}K^{-1}$)
σ	:	Conductivité électrique ($\Omega{\cdot}m$)
κ	:	Conductivité thermique ($W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$)
FP	:	Facteur de puissance ($W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-2}$)
T	:	Température moyenne de fonctionnement (K)

Ainsi, pour optimiser les performances d'un matériau, il faut un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique élevés ainsi qu'une conductivité thermique faible. Comme nous le montre la Figure 1.11, un tel matériau réunissant toutes ces conditions n'existe pas. En effet, les isolants ont un coefficient de Seebeck élevé et une faible conductivité thermique mais leur conductivité électrique est faible, ce qui diminue drastiquement leur facteur de mérite ZT. Pour les métaux, c'est exactement l'inverse, une forte conductivité électrique est observée au détriment des deux autres paramètres. Il en résulte donc un facteur de mérite faible. Nous remarquons cependant qu'il existe un optimum. En effet, l'utilisation de semi-conducteurs permet d'obtenir un ZT convenable.

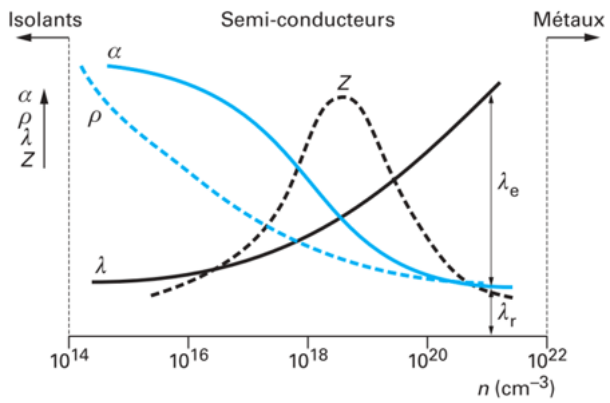


FIGURE 1.11 – Évolution du coefficient de Seebeck, de la résistivité électrique, de la conductivité thermique et du facteur de mérite en fonction de la concentration en porteurs à température ambiante - Tiré de [15]

Rendement des dispositifs thermoélectriques

Comme toute machine thermique, les systèmes thermoélectriques obéissent aux lois de la thermodynamique [14, 15]. Ainsi, l'efficacité, η, d'une machine thermique, en mode générateur, est donnée par le quotient de la puissance utile, P_u, sur la puissance cédée par la source chaude, Q_c. En supposant qu'il n'y a aucune perte de chaleur, que α, ρ et λ sont indépendants de la température, que la résistance de contact électrique et thermique est considérée comme idéale et que le régime stationnaire est atteint, l'efficacité d'un module composé d'une jambe semi-conductrice de type-n et d'une

jambe semi-conductrice de type-p s'écrit :

$$\eta = \frac{P_u}{Q_c} = \frac{RI^2}{K\Delta T + (\alpha_n - \alpha_p)IT_c - \frac{1}{2}RI^2} \tag{1.27}$$

avec :

K	:	Conductance thermique totale
R	:	Résistance électrique totale

Pour une machine thermique en mode réfrigération, un coefficient de performance (COP) est défini en utilisant les mêmes approximations que pour le mode générateur. Mais cette fois-ci, c'est le quotient de la chaleur reçue par la source froide, Q_f, par la puissance fournie par le générateur, P_f.

$$COP = \frac{Q_f}{P_f} = \frac{(\alpha_n - \alpha_p)IT_f - K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2}{(\alpha_n - \alpha_p)I\Delta T + RI^2} \tag{1.28}$$

Pour déterminer l'efficacité maximum en mode générateur ou réfrigération, η_{max} ou COP_{max}, respectivement, il est possible de la calculer en dérivant η par rapport à la résistance de charge ou encore le COP par rapport à l'intensité délivrée. Ce rapport étant égal à 0, on en déduit :

$$\eta_{max} = \underbrace{\frac{T_c - T_f}{T_c}}_{\text{Carnot}} \frac{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} + \frac{T_c}{T_f}} \tag{1.29}$$

et, $$COP_{max} = \underbrace{\frac{T_f}{T_c - T_f}}_{\text{Carnot}} \frac{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} + 1} \tag{1.30}$$

Dans les expressions 1.29 et 1.30, il est possible d'identifier le rendement de Carnot d'un cycle thermique en mode générateur ou réfrigération, respectivement. Les Figures 1.12 et 1.13 représentent respectivement l'efficacité et le coefficient de performance pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$ en fonction de T_c, $\frac{T_f}{T_c}$, respectivement. Une des conséquences directes de l'efficacité de Carnot est que pour un facteur de mérite fixé, plus la température augmente, plus l'efficacité croît.

Il est à noter, qu'actuellement, un « ZT convenable » est un facteur de mérite d'environ 1 pour un gradient de température de 400 K ce qui engendre un rendement de 10% environ.

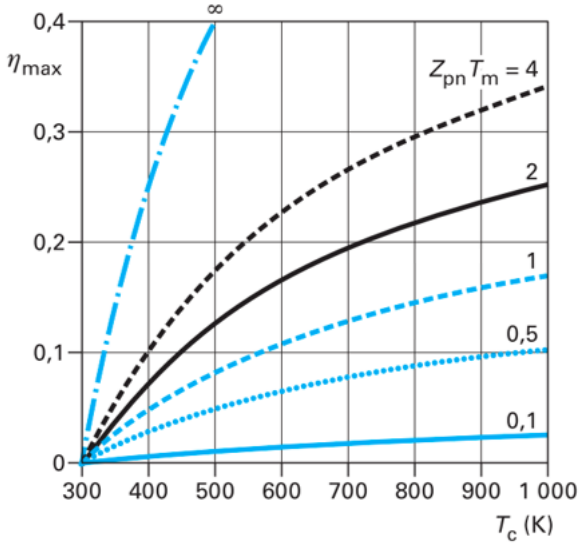


FIGURE 1.12 – Représentations, pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$, de η en fonction de T_c (mode générateur) – Tiré de [15].

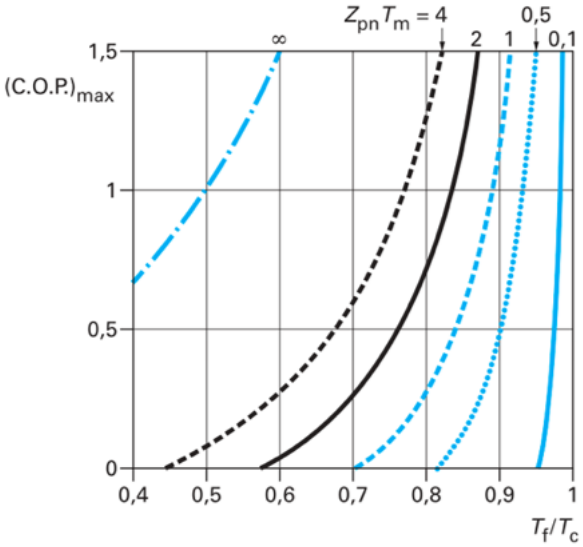


FIGURE 1.13 – Représentations, pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$, du COP en fonction de $\frac{T_f}{T_c}$ (mode réfrigération) – Tiré de [15].

1.5 Les matériaux thermoélectriques

1.5.1 Les matériaux thermoélectriques conventionnels

Les matériaux ayant des performances thermoélectriques intéressantes sont principalement des semi-conducteurs et des semi-métaux. Il existe différentes familles de matériaux thermoélectriques telles que les skutterudites, les siliciures, les oxydes, les Half Heusler et bien d'autres.

La Figure 1.14 présente quelques uns des matériaux thermoélectriques. L'observation de cette figure montre que leurs performances sont optimales sur une plage de température restreinte. Ainsi, un matériau thermoélectrique est choisi en fonction de son

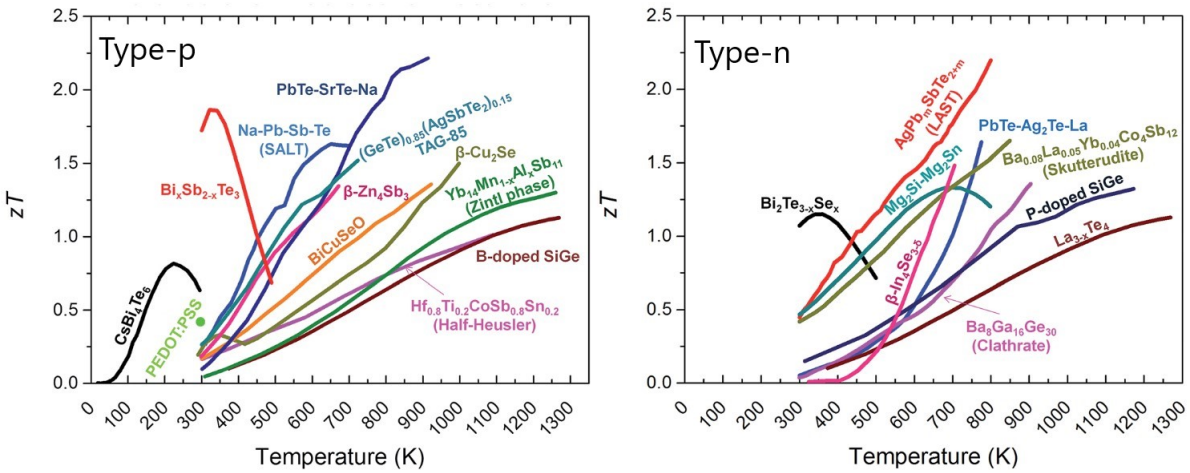


FIGURE 1.14 – Facteur de mérite en fonction de la température de divers matériaux thermoélectriques conventionnels - Tiré de [44].

application ultérieure, c'est-à-dire dans quelle gamme de températures le module thermoélectrique sera utilisé. En général, quatre gammes de températures sont définies.

— Très basses température (100–300 K)

— Basses températures (300–500 K)

— Moyennes températures (500–800 K)

— Hautes températures (800–1200 K)

Dans la gamme des très basses températures (100 K à 300 K), l'alliage de Bi-Te prédomine avec $ZT_{max} \approx 0{,}75$ pour le type-p. Dans la gamme des basses températures (300 K à 500 K), les alliages de Bi-Te prédominent avec $ZT_{max} \approx 1{,}8$ et $ZT_{max} \approx 1{,}2$ pour le type-p et le type-n, respectivement. Pour les températures moyennes (500 K à 800 K), les alliages à base de Pb et Te sont généralement utilisés avec avec $ZT_{max} \approx 2{,}25$ pour le type-p et n. Enfin pour les hautes températures (800 K à 1200 K), les alliages Si-Ge sont des matériaux de choix avec $ZT_{max} \approx 1{,}1$ et $ZT_{max} \approx 1{,}3$ pour le type-p et le type-n, respectivement.

Malheureusement, la plupart de ces alliages sont constitués d'éléments chimiques ayant une abondance limitée (voir Figure 1.15) et une toxicité avérée (Pb, Te, Se ou encore Sb).

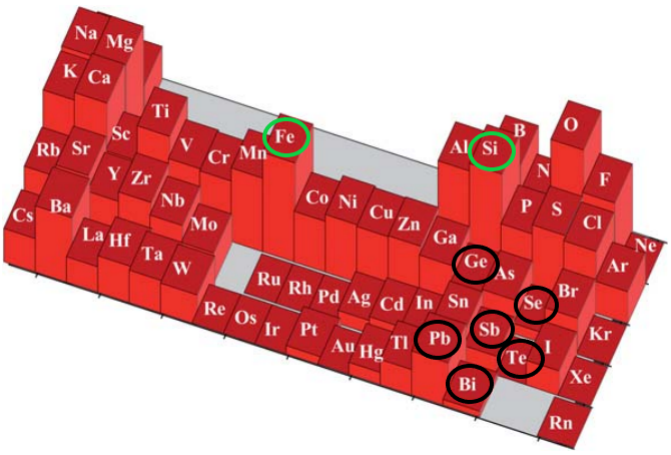


FIGURE 1.15 – Abondance relative des éléments chimiques dans la croûte terrestre [19].

Le dernier point important autant pour l'industriel que pour le consommateur concerne le coût. Comme attendu, plus un élément chimique est rare plus le coût de son alliage sera élevé. LeBlanc *et al.* [16] montrent que le coût des matériaux thermoélectriques, dont le ZT_{max} est aux alentours de 1, est de minimum 4,04 $\$\cdot kg^{-1}$, 9,71 $\$\cdot kg^{-1}$, 13 $\$\cdot kg^{-1}$ et 55 $\$\cdot kg^{-1}$ pour les siliciures, les Half-Heuslers, les skutterudites et les chalcogénures, respectivement. Le plus coûteux des matériaux est SiGe avec un prix de 679 $\$\cdot kg^{-1}$ en raison de la grande quantité de germanium dans le composé.
Un autre point à prendre en considération est la capacité de l'alliage à présenter une

conduction de type-p ou de type-n en fonction du dopant utilisé par exemple. En effet, un module thermoélectrique étant composé de deux jambes, une jambe constituée d'un semi-conducteur de type-p et l'autre d'un semi-conducteur de type-n, l'utilisation d'un matériau pouvant être de type-p et n et ayant un ZT similaire sur la gamme de températures considérée est préférable. Une explication à ce choix est que si le module thermoélectrique est composé du même matériau, la dilatation de ce dernier sera similaire pour les deux jambes du module ce qui diminue la variation de contrainte sur les jonctions et réduit donc les contraintes mécaniques lors de son utilisation.
Dans un second temps, il faut s'enquérir des potentielles voies d'optimisation de ces matériaux et plus précisément du matériau qui nous intéresse dans cette étude, à savoir β-$FeSi_2$.

1.5.2 Les voies d'optimisation

Comme cela a été évoqué précédemment, pour obtenir un bon facteur de mérite, il faut augmenter le facteur de puissance et diminuer la conductivité thermique.
Depuis une trentaine d'années, plusieurs approches sont couramment utilisées (la nanostructuration [45, 46], les systèmes multi-échelles [47, 48], la modification de la structure de bande avec des effets résonants [38, 49, 50], la recherche de systèmes avec des structures multi-vallées [50, 51], le concept de « Phonon-glass electron-single-crystal (PGEC) » etc). Ici, nous ne traiterons que certaines de ces voies. D'une part la nanostructuration permettant de diminuer la conductivité thermique de réseau et d'autre part, l'utilisation de matériaux composites. Ces approches sont pertinentes car elles permettent à certaines familles de matériaux tels que les siliciures, qui présentent un facteur de mérite relativement limité, de concurrencer les matériaux thermoélectriques conventionnels sans pour autant présenter leurs inconvénients (coûteux, peu abondant et/ou toxique). Mais ce ne sont pas les seules approches, les alliages dopés sont également très étudiés car ils permettent de modifier la concentration en porteurs de charges. Globalement ces 3 approches peuvent être réunies sous une seule « étiquette », le concept d'un matériau multi-échelle.

La nanostructuration

En diminuant la taille des grains, le nombre d'interfaces/de frontières pouvant diffuser les phonons augmente. En conséquence, cela va permettre l'augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces, conduisant principalement à une diminution de la conductivité thermique de réseau [60]. La Figure 1.16 montre que la nanostructuration des matériaux thermoélectriques peut conduire à une augmentation du facteur de mérite. Il est à noter que cela n'est pas toujours le cas. En effet, la diminution de la taille des grains permet de diminuer la conductivité thermique mais le nombre d'interfaces

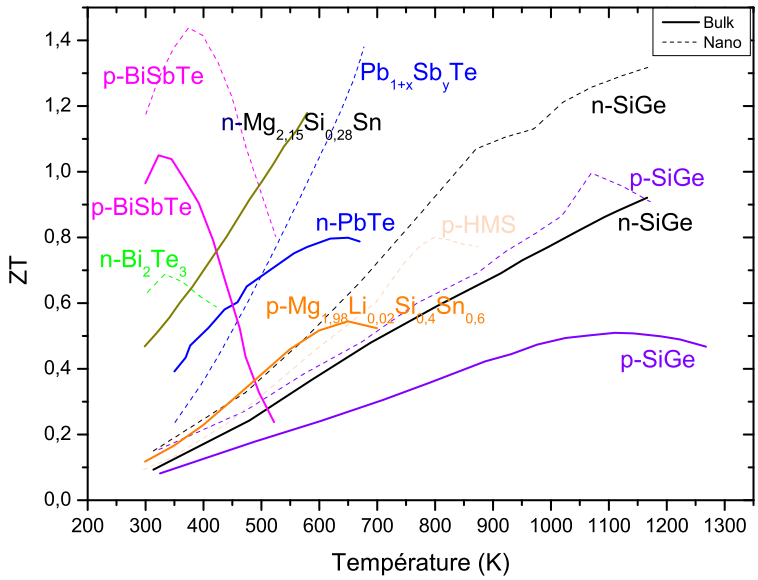


FIGURE 1.16 – Facteur de mérite en fonction de la température de divers matériaux thermoélectriques (n-Bi_2Te_3 [52], p-BiSbTe [53], n-$Mg_{2,15}Si_{0,28}Sn_{0,71}Sb_{0,006}$ [54], $Pb_{1-x}Sb_yTe$ [55], n-PbTe [55], p-$Mg_{1,98}Li_{0,02}Si_{0,4}Sn_{0,6}$ [56], p-HMS Al-doped [57], n-SiGe [58], p-SiGe [59]).

augmentant, il est également plus difficile pour les électrons de s'y déplacer. Ainsi il est possible que l'effet soit contre-balancé par une augmentation de la résistivité électrique.

Une autre alternative est l'utilisation de matériaux composites permettant d'influer de manière plus ou moins significative sur les propriétés thermoélectriques.

Les matériaux composites

Les composites inorganiques - inorganiques

En 1960, Herring [61] étudia l'influence d'un matériau hétérogène, c'est-à-dire constitué de plusieurs composants, sur les propriétés électriques. Quelques années plus tard, en 1991, Bergman et Levy [62] ont étudié les propriétés thermoélectriques d'un matériau constitué de 2 ou plusieurs composants/phases. Ils ont démontré que, pour un matériau composé de 2 phases, le facteur de mérite du matériau ne peut dépasser le facteur de mérite le plus élevé des phases qui le constituent. Autrement dit,

$$\begin{aligned} \text{si} \qquad & \text{matériau} = \text{phase 1} + \text{phase 2 et } \mathrm{ZT}_{phase1} < \mathrm{ZT}_{phase2}, \\ \text{alors} \qquad & \mathrm{ZT}_{materiau} \leq \mathrm{ZT}_{phase2}. \end{aligned}$$

Cependant, ces théories, basées sur des modèles classiques, ne prennent pas en considération l'effet de la nanostructuration.

En ajoutant une seconde phase, avec des grains de taille nanométrique, Takigawa *et al.* [63] montrent qu'il est possible d'augmenter le facteur de mérite à température ambiante en augmentant la proportion de $(Ag_2Te)_x$ au sein de la matrice $(AgBiTe_2)_{1-x}$.

Li *et al.* [64] montrent que l'ajout de Sm_2Se_3 au sein de PbTe dopé Na permet de diminuer la conductivité thermique du matériau. Ainsi, il est possible d'atteindre un ZT de 1,5 contre un ZT d'environ 1 à la même température mais sans phase secondaire.

Dans la littérature, différents composites à base d'alliage de β-$FeSi_2$ dopé Co ont été étudiés.
Une étude porte sur l'ajout de plusieurs oxydes de terre-rare (Y_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3 ou Gd_2O_3), dispersés au sein d'une matrice nanostructurée de $Fe_{0,98}Co_{0,02}Si_2$ [65, 66] dans le but de diminuer la conductivité thermique. Ainsi, il a été montré que la dispersion de ZrO_2 détériore les propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$ à cause de sa décomposition en ZrSi (une phase métallique) et ϵ-FeSi. Néanmoins, l'utilisation de l'oxyde d'yttrium (III), plus stable que ZrO_2, montre qu'une dispersion de 6 % massique de Y_2O_3 permet de diminuer de 5,7 $W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$ pour β-$FeSi_2$ à 2,8 $W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$, soit une diminution d'un facteur 2, grâce à l'augmentation de la diffusion des phonons par Y_2O_3 dont la taille des grains est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Concernant le coefficient de Seebeck et la résistivité électrique, tous deux augmentent. En général, cela est imputable à un changement en concentration en porteurs de charges. Ici, l'augmentation du coefficient de Seebeck semble être due au passage à un régime extrinsèque. La résistivité électrique est principalement due à l'augmentation de la diffusion des porteurs de charges.
Une autre étude sur l'incorporation d'oxyde de terre rare est réalisée. Ici une dispersion de Sm_2O_3, Er_2O_3 ou Ta_2O_5 est utilisée dans une matrice de $Fe_{0,95}Co_{0,05}Si_2$ [67]. Contrairement aux résultats obtenus par Ito *et al.* [66], Sugihara *et al.* [67] montrent que l'addition de Sm_2O_3 mène à un ZT de 0,56 à 595 °C. Ce résultat est dû à la diminution de la conductivité thermique (augmentation de la diffusion des phonons, comme précédemment) ; ainsi qu'à la diminution de la résistivité électrique expliquée par une déformation locale du cristal en raison de la polarisation du réseau ce qui permet d'augmenter la mobilité des électrons. Ces deux effets permettent de contrebalancer la diminution du coefficient de Seebeck, due à la présence des phases ϵ-FeSi et $SmFe_{1,4}$. En conséquence, cette étude diffère de celle menée par Ito *et al.* en plusieurs points. Tout d'abord les matrices $Fe_{1-x}Co_xSi_2$ ne contiennent pas la même quantité, x, de dopant Co. De plus, la méthode de préparation est différente. Enfin, la quantité d'oxyde de samarium (III) dispersée est différente.
Dans la plupart des études, la dispersion d'une phase dont les grains sont de taille nanométrique permet la diminution de la conductivité thermique grâce à l'augmentation de la diffusion des phonons. Cependant, pour $Fe_{0,95}Co_{0,05}Si_2$ + $Si_{0,775}Ge_{0,2}P_{0,025}$, l'incorporation de SiGe dans la matrice de β-$FeSi_2$ engendre une augmentation de la conductivité thermique, de 2,75 $W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$ à 3,75 $W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$ à température ambiante [68]. En conséquence, c'est plutôt l'augmentation du facteur de puissance grâce à l'ajout de SiGe qui explique l'amélioration du ZT (ZT = 0,54 à environ 680 °C). Néanmoins,

il est à noter que la diminution de la taille des grains de β-$FeSi_2$ engendre plus de sites de nucléation lors de la croissance par diffusion de cette phase lors de l'étape de recuit. C'est ainsi qu'à pu être obtenu le meilleur composite.

Il semble que l'incorporation d'une phase nanométrique ait un effet bénéfique sur les performances du matériau. Depuis quelques années, l'utilisation de nanomatériaux carbonés sont prometteurs dans bien des domaines.

Les composites inorganiques - carbone

Le carbone

Les fibres de carbone sont connues pour leurs utilisations dans les matériaux composites dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques [69]. A l'échelle industrielle, les fibres de carbones sont souvent utilisées comme renfort au sein d'un matrice polymère (polyester [70], vinylester [71] ou polyamide [72] par exemple). La faible densité (de l'ordre de 1–2 $g{\cdot}cm^{-3}$) des fibres de carbone et des polymères permet de réduire drastiquement le poids des pièces, comparé aux pièces métalliques, tout en présentant des propriétés mécaniques élevées grâce aux fibres de carbone. Par conséquent, elles sont utilisées dans divers domaines tels que l'industrie aéronautique, spatiale et automobile. D'ailleurs, le groupe BMW a commercialisé en 2013 la première voiture grand public dont le plastique est renforcé par des fibres de carbone [73]. Les fibres de carbone sont également utilisées dans les textiles techniques ou encore dans le sport (cadre des vélos par exemple).

Ici, il est intéressant d'utiliser des matériaux carbonés au sein d'une matrice afin de renforcer le matériau, d'améliorer les propriétés de conduction thermique et électrique. L'introduction de nanomatériaux carbonés pourrait combiner, de manière unique, une bonne conductivité électrique - grâce aux propriétés des nano-objets carbonés - et une faible conductivité thermique – grâce à l'augmentation du nombre d'interfaces due à l'incorporation d'objets de taille nanométrique.

L'aptitude du carbone à former des structures soit cristallines (diamant), soit amorphes (noir de carbone) ou entre les deux (coke) est stupéfiante. Qu'elles soient naturelles ou synthétiques, le carbone existe sous différentes formes allotropiques, Figure 1.17. La plus connue d'entre elle est le diamant qui présente une structure en 3D. Le graphène, qui présente une structure 2D, peut être obtenu à partir de l'exfoliation du graphite qui est l'allotrope du carbone le plus stable thermodynamiquement. En 0D, le fullerène est une structure en forme de cage. Enfin, il existe des structures à une dimension découverte en 1991, les nanotubes de carbone [74]. Ces systèmes unidimensionnels tubulaires peuvent être décrits par l'enroulement (sans recouvrement) d'un (monoparoi)

ou plusieurs (multiparois) feuillets de graphène pour former des tubes qui peuvent être fermés par un demi-fullerène.

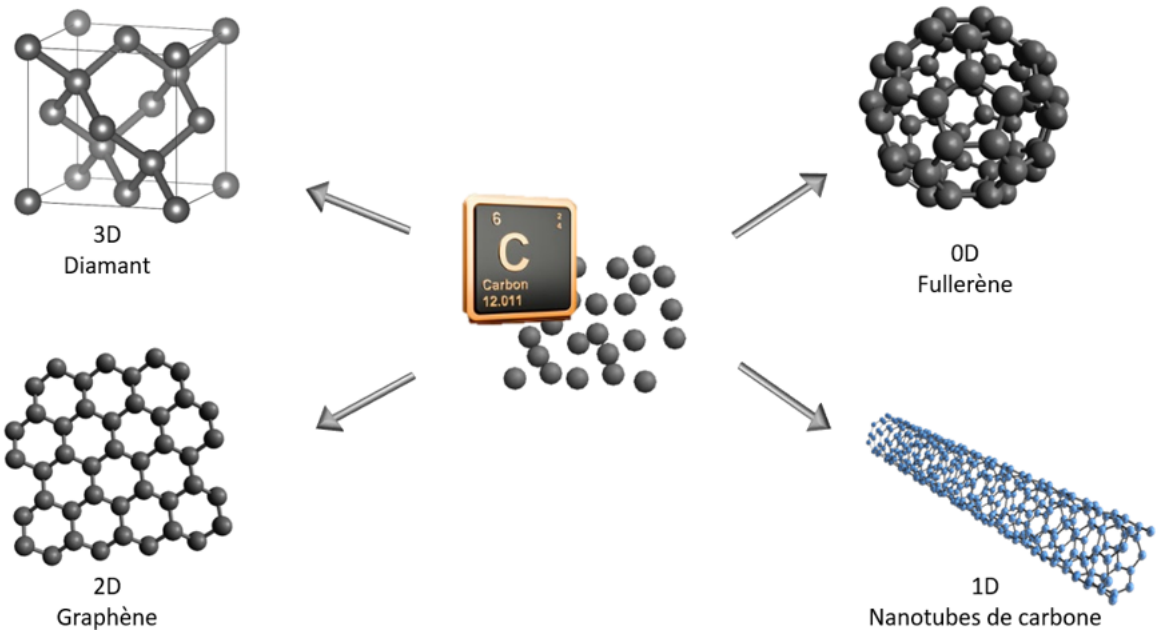


FIGURE 1.17 – Allotropes du carbone pour chaque dimension.

Il existe trois types de nanotubes de carbone :

— SWNTs (Single Walled Carbon NanoTubes) soit les nanotubes de carbone monofeuillet (monoparoi).

— DWNTs (Double Walled Carbon NanoTubes) soit les nanotubes de carbone doublefeuillets (biparois).

— MWNTs (Multi Walled Carbon NanoTubes) soit les nanotubes de carbone multifeuillets (multiparois) avec plus de 2 feuillets.

Les nanotubes monofeuillet sont des cylindres dont la longueur et de diamètre sont variables (de quelques µm à quelques dizaines de µm et de 0,5 nm à 5,0 nm respectivement). Les extrémités peuvent être fermées par un demi-fullerène. En fonction de la manière dont s'enroule le feuillet de graphène, il est possible de distinguer trois types d'arrangement : Chiral, Armchair ou encore Zigzag comme le montre la Figure 1.18.

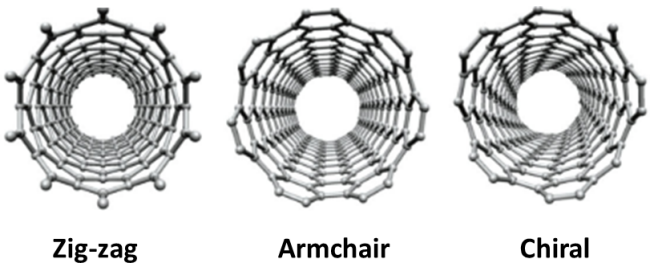


FIGURE 1.18 – Les différents arrangements de nanotubes de carbone monofeuillet - Tiré de [75]

C'est cette propriété structurale qui détermine les propriétés électroniques du nanotube de carbone. Ainsi les SWCNT dit « chiraux » ou « zigzag » ont un comportement de type semi-conducteur alors que la configuration dite « armchair » a un comportement de type conducteur.

Les NTC peuvent aussi comporter plusieurs parois concentriques. Dans ce cas, leur comportement électrique dépend de la combinaison des comportements de chacun des tubes individuels. Globalement, la nature métallique augmente avec le nombre de parois. Dans le cas des NTC biparois, la proportion de nanotubes métalliques est de l'ordre de 80 % [75, 76].

Lorsque des NTC sont incorporés au sein d'une matrice, la dispersion homogène de ces derniers est un facteur clé. Un autre paramètre important est la teneur maximale en NTC que l'on peut ajouter sans pour autant détériorer les propriétés électriques du composite (dans notre cas, éviter une augmentation de la résistivité électrique).
Pour mieux comprendre les phénomènes de transport électronique au sein du composite, il nous faut introduire la notion de « seuil de percolation ».
La théorie de percolation est née en 1957 lorsque S. R. Broadbent et J. M. Hammersley définissent la percolation comme le modèle antagoniste à la diffusion [77].
Supposons une matrice A dans laquelle sont dispersées des particules B. En deçà d'un certain seuil de percolation, ce sont les propriétés de A (de la matrice) qui vont dominer dans le matériau composite. Au-delà du seuil de percolation, ce sont les propriétés de B (les particules) qui vont dominer dans le composite.

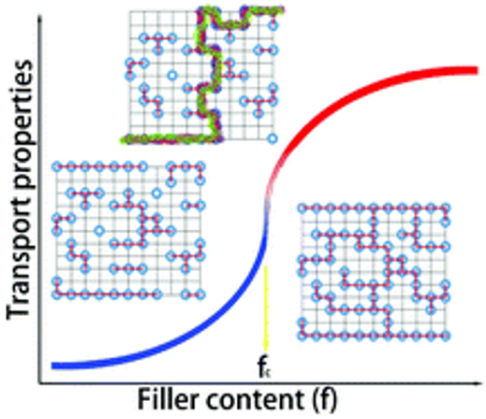


FIGURE 1.19 – Propriétés de transport du composite en fonction de la quantité de « particules » contenues dans le composite - Tiré de [78]

La Figure 1.19 relie les propriétés de transport au taux de remplissage, nous observons la présence d'un palier en amont et en aval du seuil de percolation. Entre ces deux zones se trouve un intervalle qui permet la transition d'un « état » à un autre.
Plusieurs modèles statistiques décrivant ce phénomène existent. Le modèle de Kirkpa-

trick [79] suit une loi de puissance dans laquelle la dimensionnalité du milieu est prise en compte et permet de décrire la conductivité au-delà du seuil de percolation :

$$\sigma = \sigma_0 (f - f_c)^t \tag{1.31}$$

avec :

σ_0	:	Conductivité des particules conductrices
f	:	Fraction volumique de particules
f_c	:	Fraction volumique au seuil de percolation
t	:	Exposant critique décrivant la dimensionnalité du système (t_{2D} = 1,0 - 1,3 et t_{3D} = 1,6 - 2,0)

Ce modèle, comme celui de Zallen [80], montre que le seuil de percolation, pour des particules sphériques, est atteint pour $f_c \approx 0{,}16$ soit lorsque la teneur volumique de particules sphériques est de 16 % volumique [81, 82]. Expérimentalement, des valeurs comprises entre 5 % vol. et 20 % vol. [82] ont été déterminées, soit en concordance avec le modèle proposé. Avec l'utilisation des NTC, cette valeur est drastiquement réduite. Les composites NTC/polymère présentent, généralement, un seuil de percolation aux alentours de 0,1–0,6 % massique [83–85]. Très souvent les NTC monoparois sont utilisés. Dans la littérature, les seuils de percolation pour des composites à base de NTC avec une matrice inorganique sont moins étudiés. Quelques données sont présentes et montrent que pour un composite SWCNT + $MgAl_2O_4$ le seuil de percolation est de 0,64 % [86] ; pour MWCNT + TiO_2, le seuil de percolation varie entre 0,462 % m à 300 K et 0,025 % m à 1050 K [87] en fonction de la température.

Ainsi, en ajustant la quantité de NTC au sein d'une matrice inorganique, il sera possible d'améliorer les propriétés électriques de cette dernière. En revanche, si la quantité de NTC est trop importante, des chemins vont se créer, s'interconnecter les uns aux autres et peuvent détériorer les propriétés thermoélectriques du matériau. Un autre point important est qu'en dépassant le seuil de percolation, les propriétés mécaniques du matériau composite peuvent se dégrader [88].

Les composites avec NTC

Au sein de l'équipe NNCED, des travaux ont été menés sur différents matériaux composites à matrice céramique incluant des NTC. Ces études montrent que pour les composites NTC - métal (M) - oxyde (O), avec M = Fe, Co ou Fe/Co et O = Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ ou MgO qui sont des isolants, l'ajout de NTC entraine une conduction électrique. Cette conduction électrique, de l'ordre de 0,2 $S{\cdot}cm^{-1}$ à 4,0 $S{\cdot}cm^{-1}$, au lieu de $\sigma \leq 1.10^{-9}\,S{\cdot}cm^{-1}$, est la conséquence de la percolation des NTC. D'ailleurs, il est à remarquer que pour CNT–Fe–Al_2O_3, lorsque la teneur en carbone augmente, de 4,8 % m à 5,7 % m, une augmentation de la conductivité électrique est observée, de 0,4 –

0,8 S·cm^{-1} à 2,8 – 4,0 S·cm^{-1} mais comme évoqué précédemment, l'augmentation de NTC au sein de la matrice entraine une diminution des propriétés mécaniques du matériau composite. Enfin, cette étude montre également que les NTC limitent la croissance des grains d'oxyde et donc leur taille.

Les composites thermoélectriques avec NTC

Des études sur l'incorporation de nanotubes de carbone [89–94], de feuillets de graphène [95, 96] ou encore de nano-inclusions de carbone [97] dans une matrice inorganique ont été réalisées et ont montrées des résultats assez surprenants et parfois contradictoires.

Dans leurs travaux, Kim *et al.* [91] ont montré la préparation d'un composite Bi_2Te_3 + 3 vol. % MWCNT. Les MWCNT ont été préparés par dépôt chimique en phase vapeur (dont l'acronyme anglais est CVD). Puis ils ont procédé à une purification par HCl (35%) avec bain à ultrasons afin d'éliminer tout résidu de catalyseur métallique. Ensuite, une fonctionnalisation des NTC a été réalisée dans le but d'attacher des groupes carboxyles à la surface des nanotubes. Enfin, les composés suivant ont été ajoutés aux NTC : $C_{18}H_{35}NH_2$ comme agent stabilisant, $Bi(CH_3COO)_3$ et $TeCl_4$ comme précurseurs, $C_{12}H_{26}S$ comme agent réducteur. Ainsi, la nucléation et la croissance de Bi_2Te_3 ont commencé sur les NTC. Ce composite présente une modification du coefficient de Seebeck, de la conductivité thermique et du facteur de mérite de + 30 %, - 39 % et + 60 %, respectivement, à 450 K. Il est à noter que la présence de NTC au sein de la matrice engendre une augmentation de 67 % de la résistivité électrique (comparé à l'échantillon sans NTC) [91], ce qui peut paraitre surprenant. En effet, les MWCNT présentant un comportement métallique et une conductivité électrique de l'ordre de $10^{-4}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ (en comparaison, celle du cuivre est de $10^{-6}\Omega^{-1}.cm^{-1}$), ce résultat va à l'encontre de l'intuition qui laisserait à penser que l'ajout de NTC devrait entrainer une amélioration de la conductivité électrique. Les auteurs expliquent cette augmentation de la résistivité électrique par un changement de la structure électronique au niveau de la bande interdite due aux NTC.

D'autres auteurs, avec des composites tels que Bi_2Te_3 + 0,5 % m SWCNT [94], $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ + 0,015 % vol. MWCNT [90], $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$ + 0,12 % m MWCNT [89] et Cu_2S + 10 % mol. MWCNT [98] ont montré des tendances similaires. Le composite WS_2 + 0,75 % m MWCNT [93] présente une augmentation du ZT et une diminution de la conductivité thermique, grâce à l'ajout des NTC qui permettent une augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces. Il est également montré que la conductivité électrique augmente grâce à l'augmentation de la concentration en porteurs de charge et à leur mobilité. Enfin, le coefficient de Seebeck diminue légèrement en raison de sa dépendance inverse à la concentration en porteurs de charge. Un autre exemple avec $MnSi_{1,75}Ge_{0,02}$ + 1 % m MWCNT [92] montre que le ZT augmente principalement grâce à une diminution de la conductivité thermique. En effet, le facteur de puissance

n'évolue pas vraiment. La légère augmentation du coefficient de Seebeck est compensée par la diminution de la conductivité électrique. Ce comportement peut être expliqué par un effet de filtrage électronique aux joints de grains.
Néanmoins, il y a des matériaux, comme $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ [99], qui après ajout de NTC ne présentent pas de réelle amélioration du facteur de mérite. Ce dernier reste sensiblement le même. Bien que l'incorporation de MWCNT (entre 0 et 1 % m) permette d'augmenter légèrement le coefficient de Seebeck, cela n'est pas suffisant pour contrebalancer la perte de conductivité électrique. Cela se traduit par une diminution du facteur de puissance. Ainsi malgré la réduction de la conductivité thermique, le facteur de mérite ne change pas. Dans le cas de Zhang *et al.* [94] c'est différent, l'amélioration du ZT est principalement due à l'augmentation du coefficient de Seebeck et non à la diminution de la conductivité thermique qui reste sensiblement similaire à l'échantillon ne contenant pas de NTC (à 300 K).

Tableau 1.1 – Récapitulatif de l'évolution des propriétés thermoélectriques de matériaux composites à base de NTC. L'évolution des grandeurs thermoélectriques sont données par rapport au composé dénué de NTC.

Matériaux	Conductivité		Seebeck	ZT	Ref.
	Électrique	Thermique			
Bi_2Te_3 + 3 % vol. MWCNT	↘	↘	↗	↗	[91]
Bi_2Te_3 + 0,5 % m SWCNT	≈	≈	↗	↗	[94]
$Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ + 0,015 % vol. MWCNT	↘	↘	↗	↗	[90]
$(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$ + 0,12 % m MWCNT	↘	↘	↗	↗	[89]
WS_2 + 0,75 % m MWCNT	↗	↘	↘	↗	[93]
$MnSi_{1,75}Ge_{0,02}$ + 1 % m MWCNT	↘	↘	≈	↗	[92]
Cu_2S + 10 % mol. MWCNT	↘	↘	↗	↗	[98]
$Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ + 1 % m MWCNT	↘	↘	↗	≈	[99]

Comme nous le montre le Tableau 1.1, le dénominateur commun entre tous ces échantillons est la diminution de la conductivité thermique. L'introduction d'objets de taille nanométrique à savoir les NTC, permet l'augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces. En ce qui concerne le facteur de puissance, il n'y a pas vraiment de tendance claire. Bien souvent, le coefficient de Seebeck augmente au détriment de la conductivité électrique.

L'utilisation de nano-inclusions de carbone dans une matrice SnSe [97] donne lieu à une augmentation du facteur de mérite de 55 %. Cette amélioration est due à l'augmentation du facteur de puissance. Elle peut être expliquée par l'augmentation de la concentration en porteurs de charge qui entraine une augmentation de la conductivité électrique. Ceci dit, cette dernière conduit également à la diminution du coefficient de Seebeck. Mais à haute température il devient constant et est indépendant de la teneur

en carbone. Ici, la conductivité thermique augmente légèrement avec l'ajout de carbone à cause de sa forte conductivité thermique ($\lambda > 2\,\mathrm{W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}}$).
Des feuillets de graphène ont été utilisés pour synthétiser des matériaux thermoélectriques composites. Dans $CuInTe_2$ [96], le graphène a été incorporé à la matrice inorganique par broyage mécanique. Cependant aucun changement significatif du ZT_{max} n'a été observé (0,4 avec le composite contre 0,39 pour $CuInTe_2$). A contrario, pour Bi_2Te_3 + 0,2 % vol. graphène [95], le matériau présente une amélioration du facteur de mérite de 35 % grâce à une diminution de la conductivité électrique et thermique et une augmentation du coefficient de Seebeck.

Bien que l'on puisse penser que la conductivité électrique des nanotubes de carbone ait la capacité d'augmenter la conductivité électrique du matériau composite, cela ne semble pas vraiment être le cas si le seuil de percolation n'est pas atteint. Or, si le seuil de percolation est atteint, des chemins de conduction vont être créés d'où l'augmentation de la conductivité électrique mais également de la conductivité thermique.
Ainsi pour augmenter la concentration en porteurs de charge et de manière simultanée la conductivité électrique, il est possible d'utiliser des dopants.

La concentration en porteurs de charge

Le dopage permet de contrôler finement la concentration en porteurs de charge. Et ce, grâce à l'insertion ou à la substitution d'atomes au sein de la structure cristalline. De manière générale, le dopage et donc l'ingénierie des bandes joue un rôle déterminant dans l'augmentation de la conductivité électrique et dans la réduction de la conductivité thermique de réseau [100].
Le dopage induit une augmentation de σ mais également une diminution, en valeur absolue, de α [101]. Dans un premier temps, le facteur de puissance va augmenter lorsque la teneur en dopants augmente et cela jusqu'à une certaine concentration, qui peut être définie comme la teneur optimale en dopants. Ensuite, le facteur de puissance va diminuer en raison de la détérioration trop importante du coefficient de Seebeck qui n'est plus compensé par l'augmentation de la conductivité électrique (voir Figure 1.11).
De surcroit, il faut préciser que si l'apport en dopants n'est pas contrôlé, cela entrainera une réduction de la mobilité des porteurs de charge d'où l'effondrement des propriétés de conductivité électrique [102].
Pour illustrer l'importance de l'optimisation de la concentration en porteurs de charge, prenons l'exemple du siliciure de manganèse, $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1,80}$ [103]. Pour $x = 0$ et $x = 0,0075$, une augmentation de la conductivité électrique jusqu'à ≈ 26 % est observable à 300 K. De surcroit, ce dopage donne lieu à une diminution de la conductivité thermique d'environ 10 % toujours à 300 K.

L'effet du dopage se remarque très clairement sur le facteur de mérite ZT lorsqu'il est optimal. Avec la composition, $Mn(Al_{0,0015}Si_{0,9985})_{1,8}$, le siliciure de manganèse présente un ZT_{max} de + 40 % comparé au matériau non dopé. Ceci est principalement dû à l'augmentation du nombre de porteurs de charge et aux nombreux défauts, engendrés par l'ajout d'aluminium, qui ont permis une augmentation de la conductivité électrique et le maintien du coefficient de Seebeck assuré (non prouvé, mais prédit par les calculs) par la présence de défauts d'empilements dans la structure qui peuvent modifier la densité d'état et permettent de s'approcher du niveau d'énergie de Fermi ainsi qu'une réduction de la conductivité thermique.
Néanmoins, un excès de dopants peut complètement détériorer les propriétés du matériau. Ici, en utilisant $x = 0,0090$, la baisse de la conductivité thermique est moindre et étant donné que la concentration en porteurs de charge diminue, la conductivité électrique est réduite. En conséquence le ZT est plus faible, similaire à un échantillon non dopé

Enfin, la combinaison des 3 voies d'optimisation précédentes peuvent être retrouvées dans les matériaux multi-échelle.

Le concept de matériaux multi-échelle

(a) (b)

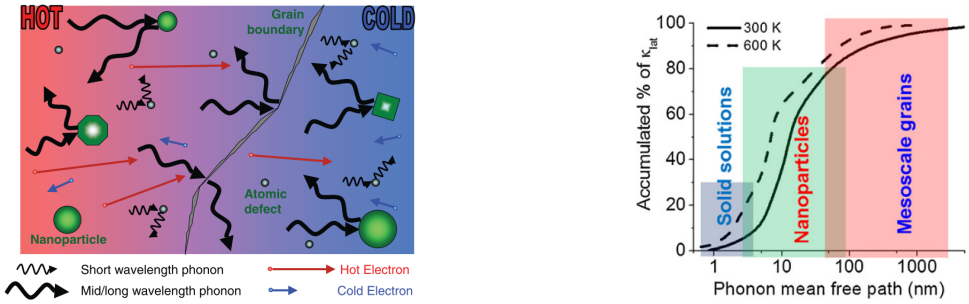


FIGURE 1.20 – (a) Vue de l'esprit de différents mécanismes de diffusion des phonons - Tiré de [104] et (b) Contributions des phonons en fonction des parcours libres moyens pour PbTe - Tiré de [105].

La Figure 1.20a est une vue de l'esprit d'un matériau qui serait composé d'une large distribution en taille à l'aide des joints de grains, des différents types de défauts, des nano-particules etc. Ces différentes échelles, contenues au sein d'un même matériau permettent de diffuser un large spectre de phonons, autant les phonons de basses, moyennes et hautes fréquences.
La Figure 1.20b montre que si, pour l'alliage PbTe, le matériau contient plusieurs échelles (atomique, nanoscopique et mesoscopique), quasiment 100 % des phonons pourraient être diffusés et par conséquent réduire la conductivité thermique de réseau.
Ainsi, l'utilisation de la nanostructuration permet d'avoir une échelle nanoscopique au

sein du matériau. La substitution, ou le dopage contribue à l'échelle atomique. Bien entendu, d'autres types de défauts peuvent contribuer à cette échelle [106]. Les grains de taille mésoscopique peuvent également jouer un rôle.
Ainsi, l'ingénierie de la microstructure a permis d'augmenter le facteur de mérite d'environ 30 % pour $Bi_2Te_{2,79}Se_{0,21}$, soit un ZT = 1,2 à 357 K [47]. En ce qui concerne l'alliage PbTe, il a été montré qu'en utilisant cette approche multi-échelle, un ZT de 2,2 a pu être atteint à une température de 915 K [107].

Pour conclure, après avoir exploré dans la littérature diverses voies d'optimisation de matériaux thermoélectriques, la stratégie choisie pour optimiser le facteur de mérite de β-$FeSi_2$ est de diffuser un large spectre de phonons grâce à l'utilisation d'une approche multi-échelle. La nanostructuration de la matrice, l'incorporation des NTC, la présence de défauts d'empilement dans la structure et la substitution d'atomes au sein de la structure cristalline sont les différentes approches que nous allons combiner pour optimiser le facteur de mérite β-$FeSi_2$. Cette étude nous permettra également de confirmer ou d'infirmer les différents comportements liés à l'incorporation des NTC observés dans la littérature.

1.6 Le disiliciure de fer : β-$FeSi_2$

1.6.1 Diagramme de phases et structure cristalline

Diagramme de phases

Le diagramme de phases du système Fe-Si est donné à la Figure 1.21 [108]. A basses températures, les composés ϵ-FeSi, β-$FeSi_2$ et Fe_3Si sont des composés stables thermodynamiquement [108–110]. A hautes températures, les composés Fe_2Si et α-Fe_2Si_5 sont des composés stables thermodynamiquement[108]. Cependant, Wu *et al.* [111], considèrent α-Fe_2Si_5 et Fe_5Si_3 comme des phases métastables car, dans un cas, α-Fe_2Si_5 présente une enthalpie de formation supérieure à celle de β-$FeSi_2$; dans l'autre cas, Fe_5Si_3 présente elle aussi une enthalpie de formation supérieure à celle de Fe_2Si. Les enthalpies de formation de ces deux composés sont plus élevées que celles de leurs homologues à cause de la présence de lacunes de Fe ou de Si dans leur structure.

Parmi ces composés stables thermodynamiquement, l'un d'entre eux, β-$FeSi_2$, possède des propriétés thermoélectriques en raison de son caractère semi-conducteur.
Pour obtenir la phase β-$FeSi_2$, le composé $FeSi_2$ subit une solidification eutectique à 1212 °C :

$$L \longrightarrow \epsilon\text{-FeSi} + \alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5 \tag{1.32}$$

Puis β-$FeSi_2$, ne commence à se former qu'à 982 °C lors de la réaction péritectoïde entre

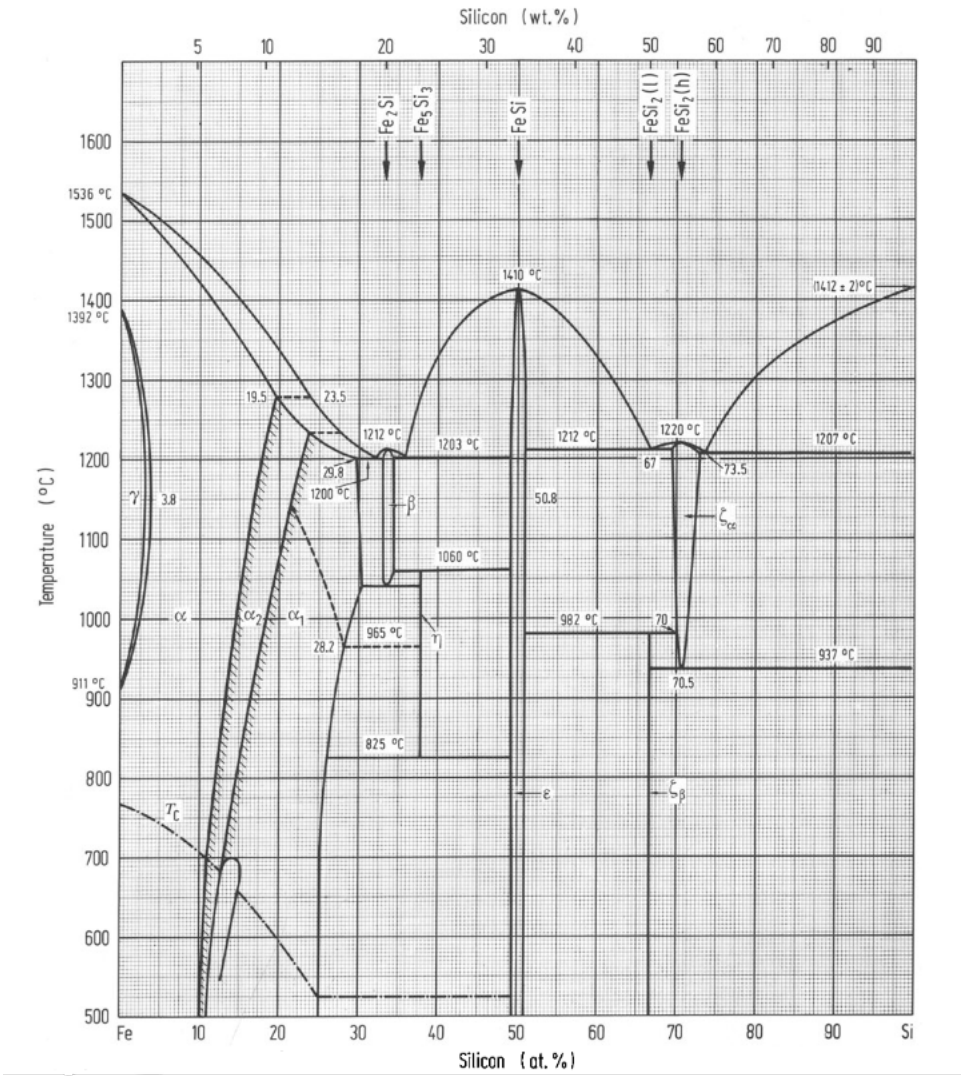


FIGURE 1.21 – Diagramme de phase Fe-Si selon [112]

les deux phases ϵ et $Fe_{0,8}Si_2$ plus communément appelée α-Fe_2Si_5 :

$$\epsilon\text{-FeSi} + \alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5 \longrightarrow 3\ \beta\text{-FeSi}_2 \tag{1.33}$$

A 937 °C, il existe une réaction de décomposition eutectoïde :

$$\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5 \longrightarrow 2\ \beta\text{-FeSi}_2 + \text{Si} \tag{1.34}$$

Au cours des années, différents diagrammes de phase ont été élaborés pour le système Fe-Si [108, 110, 113–115]. Les valeurs reportées sont comprises entre 950 °C et 995 °C pour la réaction péritectoïde entre les phases α et ϵ ; et entre 915 °C et 960 °C pour la décomposition eutectoïde.

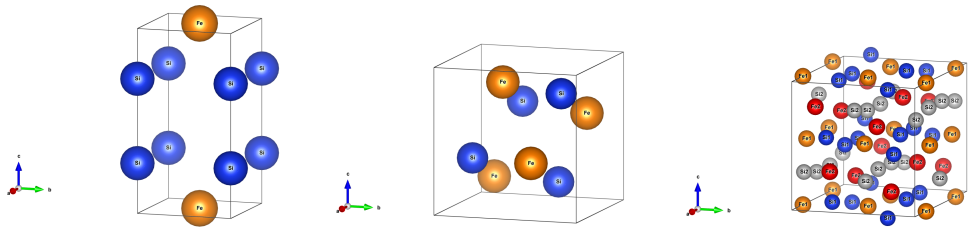
Le composé $FeSi_2$ passe d'une phase métallique, α-Fe_2Si_5, à haute température (T > 982 °C) à une phase semi-conductrice, β-$FeSi_2$, à basse température (T < 982 °C).

On remarque que la phase α dévie de la composition stœchiométrique car elle a une structure quadratique dont le groupe d'espace est P4/*mmm* avec environ 20 % de lacunes de fer [116]. Le passage de la phase β à la phase α est donc lié à l'apparition de lacunes dans le sous réseau de fer [117].

Structure cristalline de β-$FeSi_2$

La phase β-$FeSi_2$, est un composé défini présentant une structure orthorhombique de groupe d'espace *Cmce* [118, 119].

TABLEAU 1.2 – Structure cristalline et paramètres de maille de α-Fe_2Si_5, ϵ-FeSi et β-$FeSi_2$.



α-Fe_2Si_5	ϵ-FeSi	β-$FeSi_2$
Quadratique	Cubique	Orthorhombique
a = 2,696 ± 0,001 Å	a = 4,495 ± 0,002 Å	a = 9,863 ± 0,007 Å
b = 2,696 ± 0,001 Å	b = 4,495 ± 0,002 Å	b = 7,791 ± 0,006 Å
c = 5,147 ± 0,006 Å	c = 4,495 ± 0,002 Å	c = 7,833 ± 0,006 Å

La maille primitive de β-$FeSi_2$, Tableau 1.2, est constituée de 16 atomes de Fe et 32 atomes de Si soit 48 atomes au total. Il a été montré, en accord avec des mesures Mössbauer [120], qu'il existe deux sites de fer [118, 121] ayant la même occupation [122] et également deux sites pour le silicium (8 Fe_I, 8 Fe_{II}, 16 Si_I, 16 Si_{II}).
Ainsi, il est possible de décrire la maille primitive avec uniquement 24 atomes puis faire une translation de (1/2a, 1/2b, 0c) pour obtenir l'autre moitié.
Le Tableau 1.3 référence les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique pour β-$FeSi_2$, α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi.

TABLEAU 1.3 – Position atomique, déviation standard et facteur d'agitation thermique de β-$FeSi_2$, α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi.

		$x \pm \sigma$	$y \pm \sigma$	$z \pm \sigma$	$B \pm \sigma$
β-$FeSi_2$	Fe_I	0,2146 (2)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,1154 (64)
	Fe_{II}	0,5000 (0)	0,3086 (2)	0,1851 (2)	0,1342 (76)
	Si_I	0,1282 (2)	0,2746 (3)	0,0512 (4)	0,3014 (156)
	Si_{II}	0,3727 (2)	0,0450 (3)	0,2261 (3)	0,3828 (200)
α-Fe_2Si_5	Fe	0,5	0,5	0,0	-
	Si	0,0	0,0	0,2717 (6)	-
ϵ-FeSi	Fe	0,13650 (2)	0,13650 (2)	0,13650 (2)	-
	Si	0,84262 (5)	0,84262 (5)	0,84262 (5)	-

Les atomes de fer sont isolés les uns des autres et sont entourés par 8 atomes de silicium (4 Si_I et 4 Si_{II}).

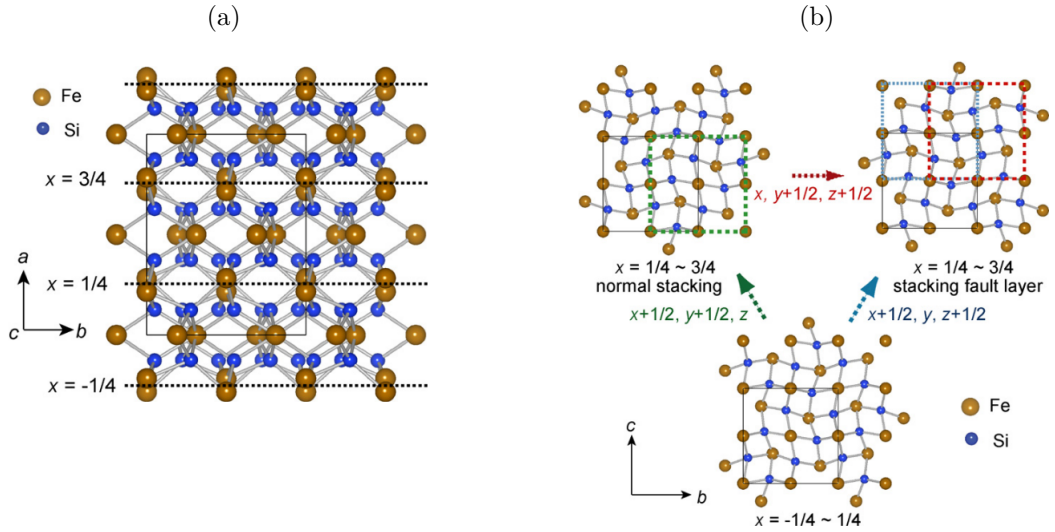


FIGURE 1.22 – (a) Structure cristalline de β-$FeSi_2$ selon l'axe c et (b) Projections selon l'axe a présentant un empilement normal et un défaut d'empilement. - Tiré de [123].

Initialement, le groupe d'espace de β-$FeSi_2$ avait été déterminé comme étant C*mmm*, dans la mesure où un seul site pour le fer avait été trouvé [124]. Si la structure de β-$FeSi_2$ est observée selon la direction [001], comme le montre la Figure 1.22a [123], il est possible de distinguer un empilement de type ABAB selon la direction *a*. Comme reporté par Yamane *et al.*, les défauts d'empilement se situent selon l'axe *a*. La Figure 1.22b montre que pour passer de x = - *1/4* à x = *1/4*, une translation de 1/2 selon les axes x et y est nécessaire. Parfois, cette translation se produit selon les axes x et z, c'est alors qu'un défaut d'empilement est obtenu. Ces défauts d'empilements engendrent des changements d'intensité des pics de diffraction lors de l'acquisition d'un diffractogramme et peuvent être détectés par diffraction des électrons (à l'aide d'un MET). La quantité de défauts d'empilement dépend beaucoup de la méthode de synthèse choisie [25].

1.6.2 Propriétés électroniques de β-$FeSi_2$

Majoritairement il est observé que β-$FeSi_2$ est de type-n mais on observe l'existence de type-p pouvant être reliée soit à la présence d'impuretés soit à un écart à la stœchiométrie bien que cela reste à démontrer. Lorsqu'il n'est pas dopé, ce matériau, β-$FeSi_2$, est généralement décrit comme un semi-conducteur de type-n [125, 126]. Néanmoins, Lange [127] écrit que « Non intentionnellement dopés, les siliciures sont généralement de type-p ». Il ajoutera que la nature des défauts responsables de la conduction électrique par les trous n'est pas connue. Quelques années plus tard, les travaux de Chai *et al.* [110] ont montré que lors du processus cinétique de transformation de la phase

α-Fe_2Si_5 à β-$FeSi_2$, des défauts intrinsèques se forment. D'après leurs calculs, les énergies de formation de Fe_i (fer en interstitiel),Fe_{Si} (antisite) et V_{Fe} (lacune de Fe) sont les plus faibles donc les défauts les plus stables thermodynamiquement. Néanmoins, ils présentent des niveau donneurs ou donneurs et accepteurs profonds. Ainsi, ils ne contribuent pas de manière significative au nombre de porteurs de charge. Outre les 3 défauts présentés précédemment, le défaut le plus stable est V_{Si} (lacune de Si). D'après les calculs d'énergies de formation de ce défaut, il a été déterminé que c'est un niveau accepteur. Ainsi, ce défaut accepteur explique certains résultats de la littérature, à savoir que β-$FeSi_2$ est un semi-conducteur de type-p en raison de la formation de lacunes de Si (mais un dopage non-intentionnel ne peut pas être exclu). Pour Chai *et al.*, β-$FeSi_2$ exhibant une conduction électrique de type-n s'explique par un dopage non-intentionnel.

Une des spécificités de ce matériau est qu'il peut facilement changer de type de conduction, SC de type-n ou de type-p, suivant l'élément chimique utilisé comme dopant au sein de la structure cristalline. L'usage de Ti [128] , V [129], Cr [129–131], Mn [129], Zr [128], Nb [128], B [132], Al [133, 134], ou Ga [135] mène à un semi-conducteur de type-p alors que l'emploi de Co [129, 134], Ni [129], Pd [129], Pt [129], B [136], As [132] ou P[134] conduit à un semi-conducteur de type-n.

Étonnamment, bien que le bore n'ait que 3 électrons de valence, soit 1 de moins que le silicium il a permis d'obtenir non seulement un semi-conducteur de type-p [132], ce qui était prévisible, mais aussi un semi-conducteur de type-n [136].

Dans la littérature, beaucoup de recherches ont été menées sur l'étude et la compréhension de la structure de bandes électroniques de β-$FeSi_2$. Cependant, selon la méthode de calcul ou encore les approximations utilisées, il existe un désaccord entre les auteurs concernant le type de bande interdite (voir Tableau 1.4). Pour certains, c'est un matériau présentant une bande interdite indirecte alors que pour d'autres, comme Eisebitt *et al.* [137] ou encore Filonov *et al.* [33] c'est une

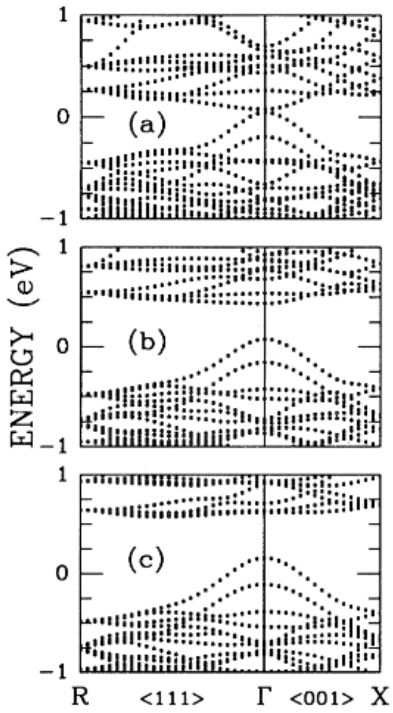


FIGURE 1.23 – Ouverture progressive de la bande interdite de β-$FeSi_2$ en fonction des directions <111> et <001> de la zone de Brillouin. a) $\varepsilon = 0{,}7$ b) $\varepsilon = 0{,}9$ et c) $\varepsilon = 1{,}0$ - Tiré de [138]

bande interdite quasidirecte car il n'existe
que quelques meV entre la bande interdite
directe et indirecte comme cela est présenté sur les Figures 1.2a et 1.2b.
Les valeurs de l'intervalle de bande reportées dans la littérature représentent une forte dispersion/disparité que ce soit pour la bande interdite indirecte ou directe dont les valeurs vont respectivement de 0,44 eV à 0,82 eV et de 0,46 eV à 0,82 eV [33, 110, 121, 137–146]. Ceci dit, plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la bande interdite est de type indirecte de $Y \rightarrow \Gamma - Z$.

De plus, comme l'ont montré Miglio *et al.* [138], voir Figure 1.23, lors du passage de la structure fluorine hypothétique (CaF_2) de γ-$FeSi_2$, une phase instable qui n'est présente que pour les couches minces [147], à la structure orthorhombique de la phase β-$FeSi_2$, on observe clairement une ouverture de la bande interdite. ε étant le paramètre de distorsion quantifiant le passage de la phase γ à β, il est compris entre 0 et 1. Notons que 1 signifie l'obtention de la structure orthorhombique de β-$FeSi_2$. Une petite distorsion, due à l'effet Jahn-Teller [33, 121, 138, 148, 149], explique le passage d'un gap indirect à un gap direct d'où la difficulté de trancher entre gap indirect et quasidirect.

Tableau 1.4 – Valeurs et type de la bande interdite de β-$FeSi_2$ d'après les données de la littérature. * Valeurs mesurées à l'aide du logiciel Plot Digitizer.

Méthodes de calcul	**Bande interdite (eV)**		**Ref.**
	Indirecte	Directe	
LDA - Combinaison linéaire d'orbitales « Mufffin Tin » (LMTO)	≈ 0,77	0,80	[121]
	0,75	0,742	[33]
	Quasidirect		
LDA - Combinaison linéaire d'orbitales « Muffin Tin » (LMTO)-ASA	0,44	0,51	[141]
	0,44	0,52	[142]
Onde sphérique augmentée (AWS)	0,44	0,46	[143]
LDA - Onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FLAPW)	≈ 0,83	0,78	[137]
	Quasidirect		
Approximation à gradient généralisé (GGA) - Onde plane	0,73	0,82	[144]
Pseudo-potentiel d'énergie totale - CASTEP	0,7		[145]
Approximation à gradient généralisé (GGA) - Onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FLAPW)	0,71	0,74	[119]
Pseudo-potentiel – PAW – PBE	0,70	0,75	[110]
Approximation à gradient généralisé (GGA) – Pseudo-potentiel	0,671	0,721	[139]
Onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FLAPW) – Partition de l'énergie cohésive du cristal	≤ 0,52	0,52	[138]
Onde plane augmentée linéarisée à potentiel (LAPW)	0,67	≈ 0,69*	[140]

Comme nous le montre le Tableau 1.5, d'après des mesures optiques, le matériau présente généralement une bande interdite directe. Cependant, des mesures à basses températures, entre 10 K et 80 K, montrent des résultats contradictoires avec une bande interdite indirecte. D'après Giannini *et al.* [153], il est difficile d'observer un gap indirect à des températures plus élevées à cause de la contribution de certains niveaux d'impuretés.

TABLEAU 1.5 – Tableau récapitulatif des données de la littérature concernant la valeur et le type de la bande interdite de β-$FeSi_2$ des monocristaux et couches minces. Détermination expérimentale. a :résistivité électrique , b :conductivité électrique , c :optique , d :spectroscopie photothermique , e :SXE + SXA , f :XPS + BIS. CP = Couche polycristalline, CE=Couche épitaxiée.

	Forme	Procédé	Bande interdite (eV)		Technique	Ref.
			Indirecte	Directe		
Massif	Polycristal	Fusion + recuit	0,88 ± 0,4		a	[24]
	Polycristal	Fusion + recuit	0,85		b	[117]
	Polycristal	HGF + recuit	0,85		c + a	[150]
	Monocristal	TGSG	0,810 (70 K)	-	c	[151]
Couche minces	Couche 800 nm	IBS + LPCVD + recuit		0,89	c	[152]
	CP 450 nm	Dépôt Fe + recuit	0,84 (10 K) 0,83 (80 K)	0,89 (10 K) 0,90 (80 K)		[153]
	CE 750 nm	MBE	0,765	0,87	c	[33, 154]
	CE 200 nm	MBE	0,8		c	[142]
	CP	Implantation Fe + recuit		0,875	c	[155]
	CP	IBS (+ recuit)		0,868 – 0,885		[156]
	CP	Implantation de fer + recuit		0,802 – 0,869	c	[157]
	CP	EBE + recuit		0,85	d	[158]
	CE 10 nm	+ recuit		1,0 ± 0,2	f	[159]
	CP 125 nm	IBS	0,8 ± 0,2		e	[137]
	CP	LA		0,85	c	[150]
	CP 55,5 nm	MBE	0,663	0,816	c	[139]

Pour un matériau massif la valeur de la bande interdite de β-$FeSi_2$ est comprise entre 0,81 et 0,88 eV et les couches minces entre 0,66 et 1 eV. Globalement, il semble raisonnable de conclure que la bande interdite de β-$FeSi_2$ semble être de 0,8–0,9 eV.

1.6.3 Méthodes de préparation

Les monocristaux

Pour préparer des monocristaux de β-$FeSi_2$, deux méthodes sont principalement utilisées :

— Transport chimique en phase vapeur (CVT)

— Croissance en solution avec gradient de température (TGSG)

CVT - Le principe

La Figure 1.24 montre que le procédé de croissance de monocristaux par CVT est basé sur une réaction de sublimation de $FeSi_2$ assisté par un agent de transport qui est en général un halogénure. Avec β-$FeSi_2$, en général c'est I_2 qui est utilisé. Le transport de matière a lieu grâce à un gradient thermique. Cette méthode permet d'obtenir des échantillons monocristallins ayant de bonnes propriétés électriques et structurales [125, 160–165].

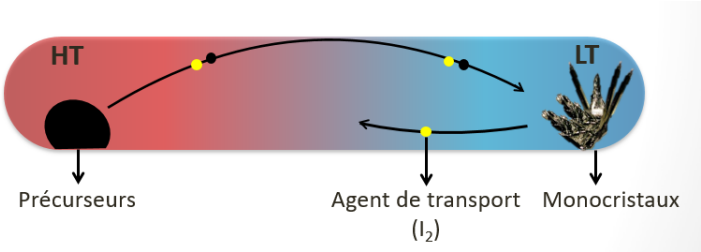


FIGURE 1.24 – Principe du transport chimique en phase vapeur.

En utilisant la synthèse par transport chimique en phase vapeur [125, 161–165], Wang *et al.* [160] nous montrent que si la température, du côté froid, n'est pas assez élevée (< 875 °C) nous obtiendrons du silicium ou encore la phase ϵ-FeSi (ils ont la forme d'une « bille », Figure 1.25). Si la température est trop élevée (950 °C), c'est α-Fe_2Si_5 qui sera obtenu (sous forme de « plaque »).

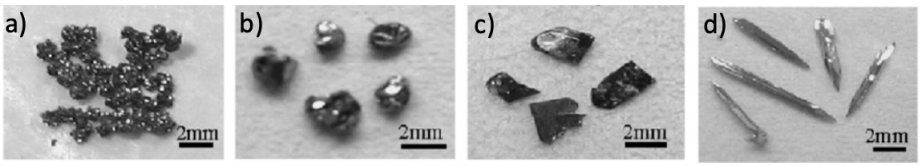


FIGURE 1.25 – Obtention de a) Si, b) ϵ-FeSi, c) α-Fe_2Si_5 et d) β-$FeSi_2$ par croissance CVT – Tiré de [160].

Généralement, en utilisant cette méthode de synthèse, des monocristaux de β-$FeSi_2$ en forme « d'aiguille » sont obtenus. En fonction de la période de croissance, ces derniers sont plus ou moins longs. Leurs dimensions sont de l'ordre de $1 \times 1 \times 10$ mm. De plus, la durée de croissance est relativement importante entre 72 h [161] et 672 h [160]. Parfois, la formation de mâcle est observée, cela peut être évité en utilisant des matériaux de départ de plus haute pureté [125].

TGSG - Le principe

La Figure 1.26 montre que le procédé de croissance de monocristaux par TGSG est basé sur la solubilité de $FeSi_2$ dans le solvant choisi. Ainsi, en appliquant un gradient de température entre la source de $FeSi_2$ à la température T_S et la zone de croissance à la température T_G, la formation d'un monocristal débute.

La croissance en solution avec gradient de température implique l'utilisation de Zn [166–168], Ga [168], Sn [169] ou encore Sb [170, 171] en tant que solvant et $FeSi_2$ en tant que soluté. Ici, la forme des monocristaux varie entre des « aiguilles » avec ou sans mâcles, des polyèdres ou encore des parallélépipèdes (Figure 1.27). Les durées de synthèse varient entre 72 h [151] et 504 h [167]. Une comparaison avec les cristaux obtenus par CVT montre que ces cristaux sont plus gros de par leur forme donc un

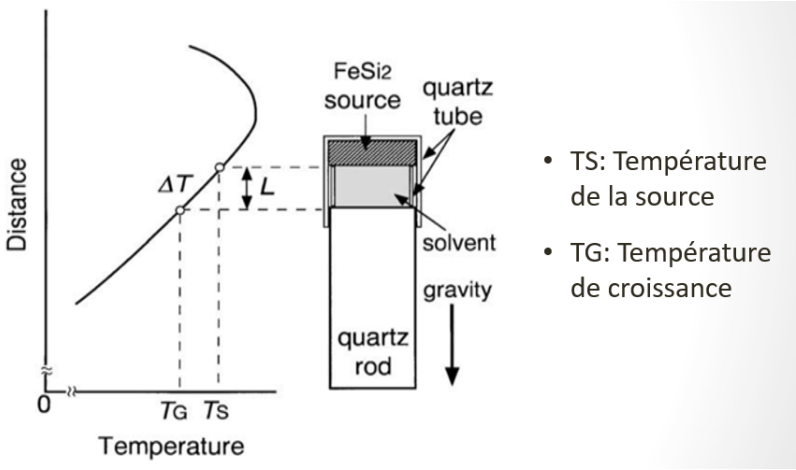


FIGURE 1.26 – Principe de la croissance en solution avec gradient de température - Tiré de [166].

peu plus faciles à caractériser. Cependant, l'utilisation de solvant laisse des traces d'impuretés au sein du matériau.

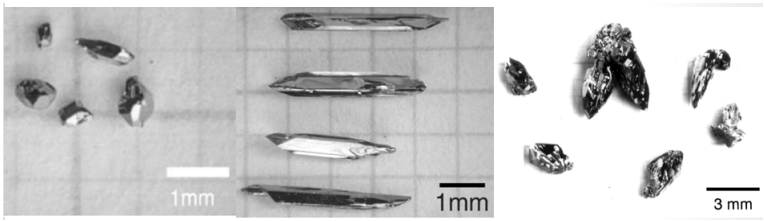


FIGURE 1.27 – Obtention de β-$FeSi_2$ dans différentes conditions de synthèse par TGSG - Tiré de [166, 172, 173].

Les polycristaux

Il existe différentes combinaisons de techniques issues de la métallurgie pour synthétiser des polycristaux de β-$FeSi_2$ que nous pouvons regrouper sous les items suivants :

1. fusion + recuit
2. synthèse par voie solide + recuit
3. mécano-synthèse

Fusion + recuit

Cette méthode consiste en la fusion de morceaux de fer et de silicium par four à arc, four à induction ou encore « trempe sur roue ». Une fois la fusion réalisée, la goutte obtenue est composée de α-Fe_2Si_5 + ϵ-FeSi en accord avec le diagramme de phase de Fe-Si (Figure 1.21). Afin de promouvoir la formation de la phase semi-conductrice, il va falloir obligatoirement procéder à une étape de recuit. Selon ces auteurs [131, 174–177], la température et le temps de recuit oscillent entre 800 °C et 900 °C et de 10 h à 168 h, respectivement. La température de recuit doit forcément être inférieure à 937 °C

(Figure 1.21). Lors de ces synthèses, il peut y avoir des étapes supplémentaires telles que du mécano-broyage [174, 175], du pressage à chaud [131, 174, 176–178], à froid [179] ou du SPS (Spark Plasma Sintering) [180, 181] pour consolider le matériau.
Quelques auteurs [180, 182] nous montrent une exception à cette règle en réalisant la synthèse, *in situ*, lors du frittage SPS :

$$\alpha\text{-}Fe_2Si_5 + \epsilon\text{-}FeSi \xrightarrow{SPS} 3\ \beta\text{-}FeSi_2$$

Ainsi il est possible de réduire drastiquement le temps de synthèse. D'après Han *et al.* [180], pour obtenir β-$FeSi_2$ il ne suffit pas que de former α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi, il faut qu'ils soient nanostructurés pour pouvoir promouvoir la phase β. C'est pour cette raison qu'ils ont préparé α-Fe_2Si_5 + ϵ-FeSi par four à arc suivi d'une « trempe sur roue » afin d'obtenir une nanostructuration des deux phases non désirées. Enfin, ils ont procédé à l'élaboration de β-$FeSi_2$ par SPS réactif à une température de 750 °C durant 5 min. Ainsi, ils ont obtenu la phase semi-conductrice, cependant elle n'était pas assez dense. Par conséquent, ils ont dû procéder à un recuit à T = 650 °C (5 min), *in situ*, du matériau.

Synthèse solide + recuit

La dernière méthode, similaire à la précédente, consiste à faire subir des traitements thermiques à 1000 °C - 1100 °C (de 3 h à 48 h) au matériau puis faire suivre par des étapes de frittage et de recuit à une température comprise entre 800 °C et 850 °C pendant 24 h à 168 h [101, 183–185]. Le principal inconvénient de cette méthode est le temps de synthèse de β-$FeSi_2$.

Il existe bien entendu d'autres méthodes plus atypiques et bien moins répandues dans la littérature tels que la synthèse de β-$FeSi_2$ par magnésioréduction [25] ou encore par cryo-broyage [186].

Mécano-synthèse

La mécano-synthèse est une méthode très répandue pour la préparation de β-$FeSi_2$ car elle a l'avantage de réduire la taille des grains et ainsi améliorer les propriétés thermoélectriques du matériau. Et plus précisément, de diminuer la conductivité thermique de réseau. Ceci dit, le matériau doit ensuite être fritté, étape durant laquelle la coalescence des grains a lieu. Ainsi l'amélioration des propriétés thermiques due à une diminution de la taille des grains peut être limitée voir annulée.
L'un des avantages de cette méthode est qu'elle peut être aisément transposable en procédé industriel. Cependant, l'un des principaux inconvénients de cette méthode est le

temps de broyage qui peut être très long. D'après Umemoto [187], le temps de mécanosynthèse pour obtenir la phase β à partir d'un mélange de poudre de Fe et de Si à la composition $Fe_{30}Si_{70}$ est de 500 h. Ce temps peut être réduit à 200 h en poursuivant par un traitement thermique sous une pression de 36 MPa à 1000 °C pendant environ 10 min puis un traitement thermique à 720 °C pendant 1 h.

Les couches minces

Il existe de très nombreuses manières de synthétiser sous forme de couches minces telles que le dépôt en phase vapeur (Electron Beam Evaporation) [158, 188], le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (Low Pression Chemical Vapor Deposition) [152, 174], l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy) [142, 189–191], l'épitaxie en phase vapeur aux organometalliques (MetalOrganic Chemical Vapor Deposition) [192–195], la synthèse par faisceau d'ions (Ion Beam Synthesis) [137, 156, 196–199], ou encore l'épitaxie par déposition réactive (Reactive Deposition Epitaxy) [200]. Cette partie ne sera pas plus développée car le sujet d'étude porte sur β-$FeSi_2$ massif.

1.6.4 Propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$

Résistivité électrique

Monocristaux

La Figure 1.28 nous présente les valeurs de résistivité électrique reportées sur monocristaux dans la littérature. Lors de la préparation des échantillons, les auteurs ont travaillé avec du fer et du silicium à la stœchiométrie 1:2 ou ont directement utilisé $FeSi_2$ (ϵ-FeSi + α-Fe_2Si_5) comme matériau de départ. La variation de résistivité électrique dans la littérature est principalement due à un dopage non intentionnel de β-$FeSi_2$ par le solvant utilisé lors de la croissance par flux (TGSG) ou encore par l'agent de transport I_2 lorsque la préparation est réalisée par transport chimique en phase vapeur. Comme nous le montre Udono *et al.* [172], la pureté du solvant lors de la synthèse a une grande importance. En effet, à 300 K et dans les mêmes conditions de synthèse, le fait d'utiliser un solvant Sn 6N au lieu de 5N engendre une augmentation de la résistivité électrique d'un facteur 17. De plus, la pureté des matériaux de départ est également importante car, comme nous le montre Gotoh *et al.* [167], le fait d'utiliser du fer 5N au lieu de 4N permet de diminuer d'un facteur 3 la résistivité électrique à température ambiante.

Un autre facteur qui joue sur la résistivité électrique est l'écart à la stoechiométrie. Toujours d'après Gotoh *et al.* [167], un excès de silicium ou de fer entraine une diminution de la résistivité électrique. L'écart à la stœchiométrie permet d'augmenter la concentration en porteurs de charge, ce qui explique l'augmentation de la conductivité

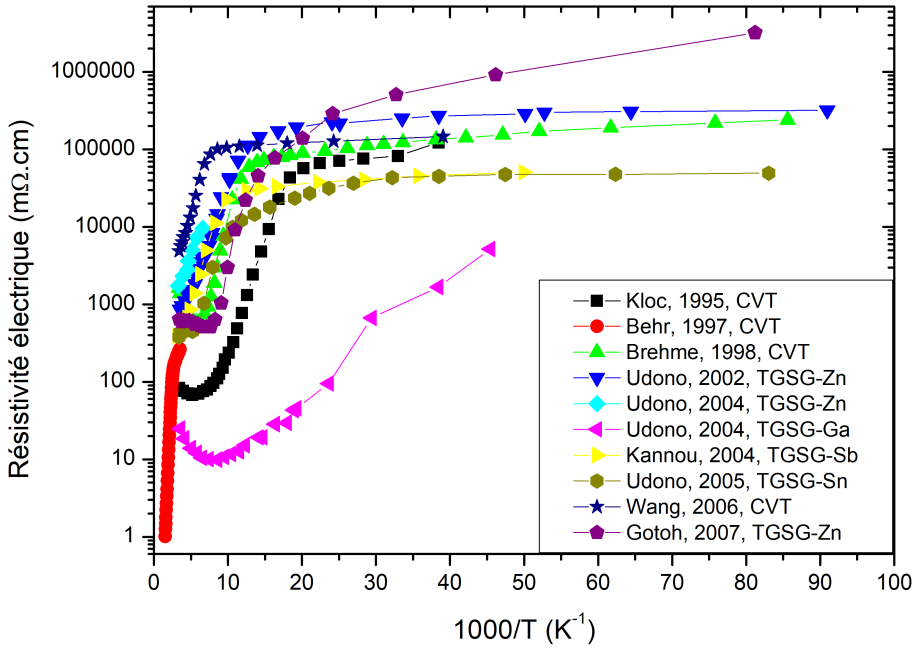


FIGURE 1.28 – Évolution de la résistivité électrique de β-$FeSi_2$ mesurée sur monocristaux en fonction de l'inverse de la température (CVT : Kloc *et al.* [165], Behr *et al.* [164], Brehme *et al.* [201], Wang *et al.* [160] ; TGSG : Udono *et al.* [151, 166, 169], Kannou *et al.* [170], Gotoh *et al.* [167]).

électrique.

Nous remarquons également que, bien que les valeurs soient différentes, il y a une diminution de la résistivité électrique lorsque la température augmente.

D'ailleurs, pour certains tracés [160, 165, 166, 169, 170, 201], cette diminution de la résistivité électrique (avec la température) est très lente jusque une certaine température, T_a, à partir de laquelle la résistivité électrique va diminuer de façon bien plus importante. Entre cette température T_a et T = 300 K, une différence de ≈ 2 ordres de grandeurs au niveau de la résistivité électrique est observée alors que pour T < T_a, elle varie lentement. En conséquence, une rupture de pente, plus ou moins prononcée, est observée. D'après Wang *et al.* [160] ces épaulements sont caractéristiques d'une forte concentration en impuretés qui vont être ionisées grâce à l'augmentation de la température.

D'après les tracés de la Figure 1.28, il n'existe pas de différence notable entre les deux types de préparations de monocristaux (CVT et TGSG) sur la résistivité électrique.

Des mesures de résistivité électrique ont également été réalisées sur des monocristaux de β-$FeSi_2$ dopé Cr [130][202], Mn [202], Al, Ni [203][202] ou encore Co [204] (voir Tableau 1.6).

Pour Udono *et al.*, qui utilisent la croissance en solution avec gradient de température pour préparer β-$FeSi_2$ dopé Ni la limite de dopage est inférieure à 1 % m,

TABLEAU 1.6 – Tableau récapitulatif de la résistivité électrique et de l'énergie d'activation de β-$FeSi_2$ dopé à 300 K.
* signifie que la valeur a été estimée.

Dopant	Teneur (% at.)	Teneur (% m)	Type	ρ (Ω·cm)	E_A (meV)	Ref.
Ni	0,1*	0,05	n	0,44	55	[203]
	0,2*	0,1	n	0,18	60	[203]
	1*	0,5	n	0,2	26	[203]
	2	1*	n	6,7	95	[202]
	5	2,6*	n	0,45	60	[202]
Co	0,6*	0,3	n	1,59	47	[204]
	2*	1	n	0,64	52	[204]
	6*	3	n	0,28	52	[204]
	1	0,5*	n	0,9	40	[202]
	3	1,5*	n	1,1	50	[202]
Cr	1	0,5*	p	0,22	80	[202]
Mn	0,3	0,15*	p	3,3	50	[202]

autrement la formation de Ni_xSi_y est privilégiée au détriment de celle de β-$FeSi_2$ [203]. En utilisant la méthode CVT pour la croissance de β-$FeSi_2$, Heinrich *et al.* ont réussi à doper le matériau jusqu'à ≈ 2,6 % m. Ces données montrent également que, pour un même auteur, lorsque la concentration en dopant augmente, la résistivité électrique du matériau diminue. Ce comportement est dû à l'augmentation de la concentration en porteurs de charge. Pour le dopage Co des travaux de Heinrich *et al.* [202], ce comportement n'est pas vraiment observé mais avec uniquement deux points et aucune détermination de la concentration en porteurs, il est difficile de se prononcer.
Pour le Co, l'énergie d'activation (E_A) soit la différence entre l'énergie de Fermi et l'énergie de la bande de conduction dans le cas d'un semi-conducteur extrinsèque de type-n, semble quasi-indépendante de la concentration en dopants et varie entre 40 meV et 52 meV. Pour le Ni, c'est différent car la plage de variation est plus étendue entre 26 meV et 95 meV. Il est à noter que cette loi d'activation thermique n'est observée que si la concentration en impuretés est suffisamment faible.

Polycristaux

Comme pour les monocristaux, dans la Figure 1.29 on remarque le caractère intrinsèque du semi-conducteur de par l'augmentation de la résistivité électrique en fonction de la température. A faible température, la résistivité des matériaux est très élevée. Ce qui est cohérent étant donné que à T = 0 K, un semi-conducteur n'est rien d'autre qu'un isolant puis grâce à l'apport d'énergie dû à l'augmentation de la température, les porteurs de charges peuvent franchir la bande interdite par activation thermique. Cela a pour conséquence de conduire le courant électrique d'où la diminution de la

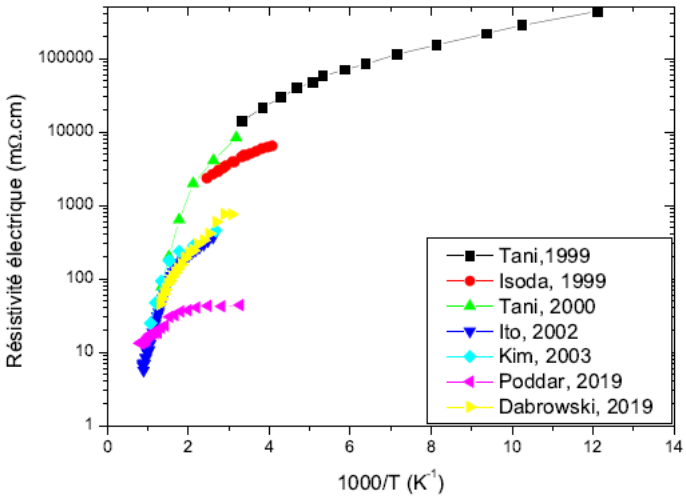


FIGURE 1.29 – Évolution de la résistivité électrique de β-$FeSi_2$ mesurée sur polycristaux en fonction de 1000/T (Ref : Dabrowski *et al.* [134], Tani *et al.* [101, 184], Poddar *et al.* [205], Isoda *et al.* [136], Kim *et al.* [131], Ito *et al.*[206]).

résistivité électrique. Cette diminution est drastique à faible température puis elle est plus faible à partir de la température ambiante.
Cette diminution de la résistivité électrique en fonction de la température obéit, en régime intrinsèque c'est-à-dire à haute température, à la loi d'Arrhénius :

$$\rho = \rho_0 . e^{\frac{E_a}{k_B T}} \tag{1.35}$$

avec :

ρ	:	Résistivité électrique
ρ_0	:	Facteur pré-exponentiel
E_a	:	Énergie d'activation (à $T = 0K$, $E_a = E_g/2$ pour semi-conducteur intrinsèque)
k_B	:	Constante de Boltzmann ($1{,}38.10^{-23}$ J·K^{-1})
T	:	Température

Plusieurs auteurs ont caractérisé β-$FeSi_2$ dopé. Les travaux de Kim *et al.* [131] ont montré que pour Co comme pour Cr, lorsque la teneur en dopants augmente, la résistivité électrique diminue. Dans le cas de $Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ la résistivité électrique est de l'ordre de 10 mΩ·cm à 50 °C contre 17 mΩ·cm pour $Fe_{0.85}Cr_{0.15}Si_2$. En augmentant légèrement la concentration en Co, elle atteint 5 mΩ·cm pour $Fe_{0.94}Co_{0.06}Si_2$ [207]. Concernant $FeSi_{1.95}P_{0.05}$, elle augmente à ≈ 500 mΩ·cm à la même température [134]. Pour un semi-conducteur de type-n, le dopage au Pt conduit à une résistivité électrique légèrement plus faible, soit ≈ 8 mΩ·cm à la même température pour $Fe_{0.95}Pt_{0.05}Si_2$. Ainsi les dopages au Pt et Co présentent les résistivités électriques les plus faibles.
En ce qui concerne le dopage pour l'obtention d'un semi-conducteur de type-p, l'utilisation de Al permet d'obtenir une résistivité électrique de ≈ 20 mΩ·cm pour $FeSi_{1.93}Al_{0.07}$

sur toute la gamme de températures (de 30 °C à 500 °C) [207].

Couches minces

Pour les couches minces, la résistivité électrique en fonction de la température, Figure

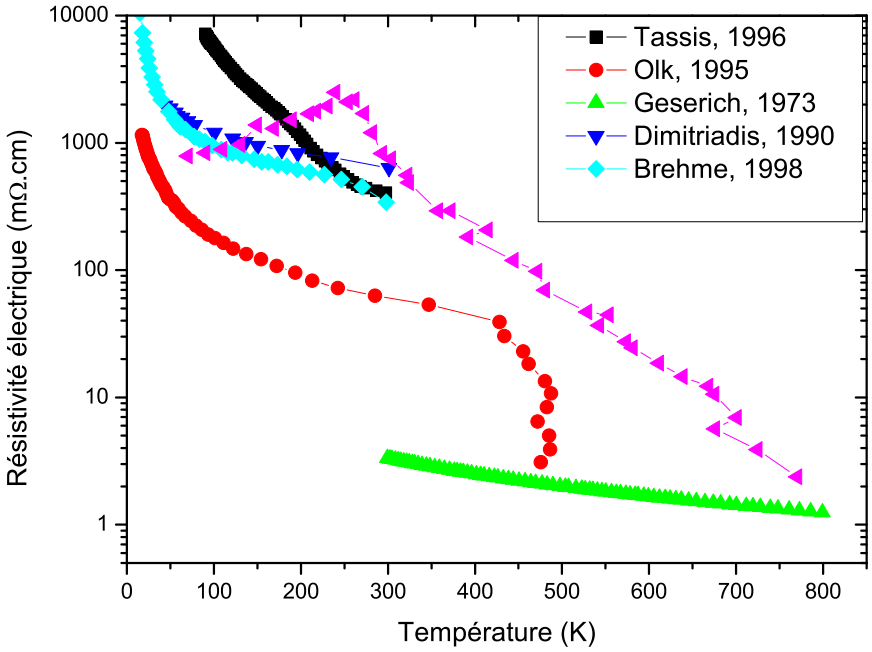


FIGURE 1.30 – - Tracé de la résistivité électrique de β-$FeSi_2$ mesurée sur couches-minces en fonction de la température (Ref : Geserich *et al.* [208], Bost *et al.* [152], Dimitriadis *et al.* [158], Olk *et al.* [209], Tassis *et al.* [210], Brehme *et al.* [201])

1.30, présente une décroissance exponentielle (excepté pour Olk *et al.* ainsi Bost *et al.*).

Conclusion

D'après les Figures 1.28, 1.29 et 1.30, quelle que soit la dimensionnalité, 3D ou 2D, nous observons une diminution de la résistivité électrique en fonction de la température. Cependant, il est à noter que lorsque l'on passe du 3D au 2D, il y a une diminution de la résistivité électrique. Ceci laisse à penser que la dimensionnalité d'un matériau à des conséquences sur ses propriétés électroniques.

Coefficient de Seebeck

La Figure 1.31 nous montre que β-$FeSi_2$ non dopé peut être un semi-conducteur de type-n ou de type-p. Ce phénomène est dû à un dopage non intentionnel du matériau ou encore à la pureté des matériaux de départ. Kojima *et al.* [212] nous montre que la pureté du fer utilisé a une influence significative sur la valeur du coefficient de Seebeck

mais pas forcément sur le type de conduction comme cela est montré par Behr *et al.* [125] sur des monocristaux. Pour l'un, l'utilisation de fer de faible pureté engendre une augmentation du coefficient de Seebeck (Figure 1.31) alors que pour l'autre, cela engendre une conduction de type-p (et de type-n en utilisant du fer de haute pureté, 5 N).

Un autre point remarquable de la Figure 1.31, est la grande disparité des valeurs du

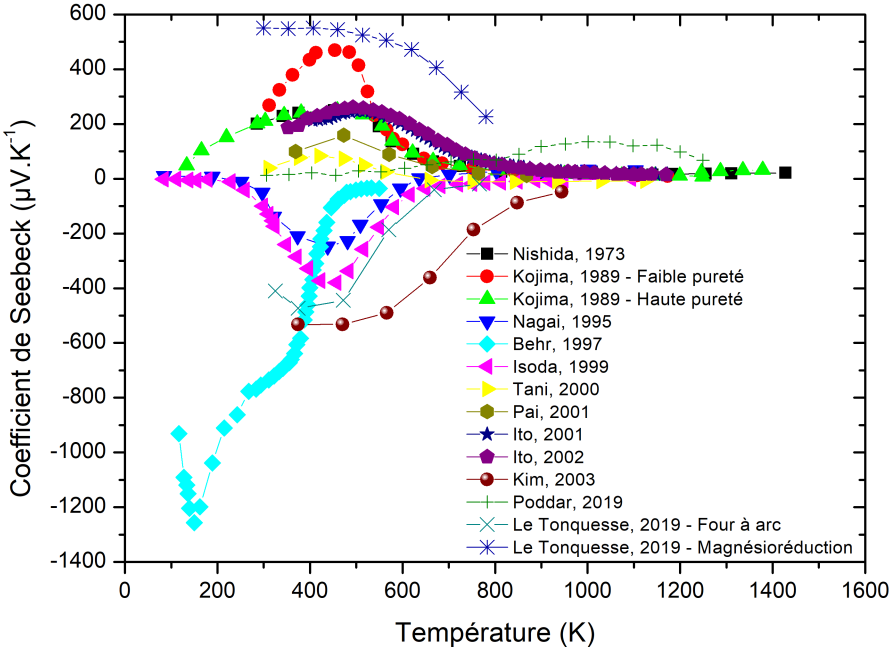


FIGURE 1.31 – Évolution du coefficient de Seebeck de β-$FeSi_2$ mesurée sur polycristaux en fonction de la température (Ref : Nishida *et al.* [211], Kojima *et al.* [212], Nagai *et al.* [213], Behr *et al.* [164], Isoda *et al.* [136], Tani *et al.* [101], Pai *et al.* [214], Ito *et al.* [206, 215], Kim *et al.* [131], Poddar *et al.* [205], Le Tonquesse *et al.* [25])

coefficient de Seebeck observées dans la littérature. Cependant, nous notons que, en valeur absolue, le coefficient de Seebeck maximum est situé entre 400 K et 600 K. Ce qui nous amène, à priori, à penser que la plage d'application de ce matériau est sur cette gamme de températures là.

Il est à noter que pour Poddar *et al.* [205], en 2019, le coefficient de Seebeck maximum de β-$FeSi_2$ se situe plutôt aux environs de 1000 K.

Comme le montre la Figure 1.32, en dopant le matériau avec Mn, Al, Zr, Cr, Nb ou Ti, un semi-conducteur de type-p sera obtenu. Mais si le dopant est Co, B, P ou Pt, un semi-conducteur de type-n sera obtenu. Pour certains dopants, comme le platine, le chrome, le titane ou encore le cobalt, le fait de diminuer leurs teneurs implique une augmentation du coefficient de Seebeck. Le dopage permet également de choisir le type de conduction souhaité ainsi que d'améliorer le coefficient de Seebeck pour *in fine* augmenter le facteur de mérite (voir section 1.6.2).

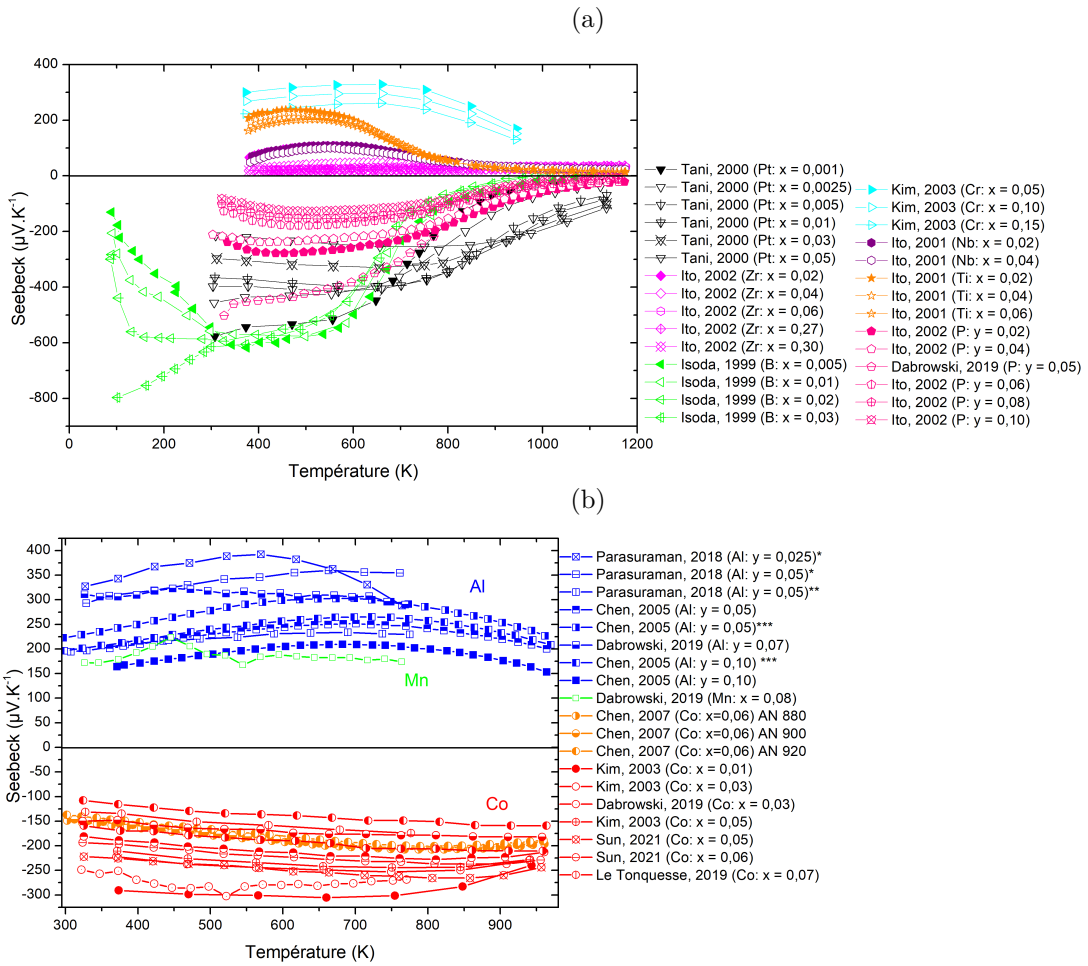


FIGURE 1.32 – Evolution du coefficient de Seebeck de (a) β-$Fe_{1-x}Dopant_xSi_2$ et β-$FeSi_{2-y}Dopant_y$ avec Dopant = Pt [101], Zr [216], B [136], Cr [131], Nb[128], Ti [128] ou P [134, 206] et (b) β-$Fe_{1-x}Dopant_xSi_2$ et β-$FeSi_{2-y}Dopant_y$ avec Dopant = Al [134, 177], Mn [134] ou Co [25, 131, 134, 217, 218].
* : recuit à 700 °C - 10 h,
** : recuit à 800 °C - 10 h
*** : sous atmosphère d'azote.

Les Figures 1.32a et 1.32b montrent que plus la concentration en dopant augmente, plus le coefficient de Seebeck est dégradé.
Ces travaux montrent qu'il n'y a pas seulement la teneur en dopant qui a une influence sur le coefficient de Seebeck, mais également la température à laquelle le recuit est réalisé [177] ou encore la température appliquée lors du pressage à chaud des échantillons [217]. En effet, pour un même échantillon mais recuit à des températures différentes, celui recuit à la température la plus basse présente un coefficient de Seebeck multiplié par un facteur 1,5. Il est à noter que lors de cette étude une dispersion de Si est présente afin d'améliorer la conductivité thermique.
On remarque également que le dopage au Co suscite un fort intérêt et présente un coefficient de Seebeck variant entre $-100\,\mu V{\cdot}K^{-1}$ et $-300\,\mu V{\cdot}K^{-1}$ [25, 131, 134, 217, 218]. Le phosphore [134, 206] et le bore [136] semblent être des dopants intéressants car ils permettent d'atteindre un coefficient de Seebeck $\approx -500\,\mu V{\cdot}K^{-1}$ et $\approx -600\,\mu V{\cdot}K^{-1}$,

respectivement, aux alentours de 300 K. Néanmoins leur forte résistivité électrique dégrade le facteur de puissance malgré un fort coefficient de Seebeck.

Conductivité thermique

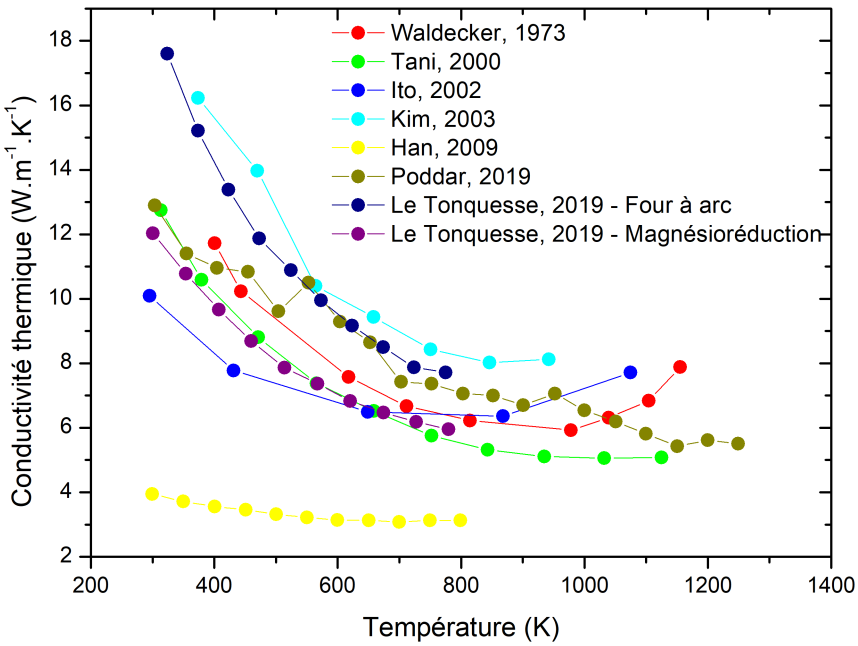


FIGURE 1.33 – Évolution de la conductivité thermique de β-$FeSi_2$ mesurée sur polycristaux en fonction de la température (Ref : Waldecker *et al.* [219] , Tani *et al.* [101], Ito *et al.* [206], Kim *et al.* [131], Han *et al.* [180], Poddar *et al.* [205], Le Tonquesse *et al.* [25])

Pour β-$FeSi_2$, la conductivité thermique électronique est négligeable face à la conductivité thermique du réseau [206, 216]. C'est donc en travaillant sur cette dernière que la conductivité thermique pourra diminuer afin d'optimiser le facteur de mérite ZT. La Figure 1.33 nous montre que sans nanostructuration la conductivité thermique de β-$FeSi_2$ est comprise entre 10–20 $W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$ à température ambiante. Lorsque la température augmente, la conductivité thermique diminue. Les travaux de Han *et al.* [180] montrent qu'en diminuant la taille des grains à 200–500 nm, il est possible de diminuer drastiquement la conductivité thermique. En effet, la nanostructuration permet de diminuer le libre parcours moyen des phonons et donc de diminuer la conductivité thermique de réseau.

Facteur de mérite

Comme nous le montre la Figure 1.34, le facteur de mérite et même le facteur de mérite maximum de β-$FeSi_2$ est très faible excepté pour Poddar *et al.* [205] qui présentent un $ZT_{max} = 0{,}2$ valeur usuellement atteinte seulement en présence de dopants

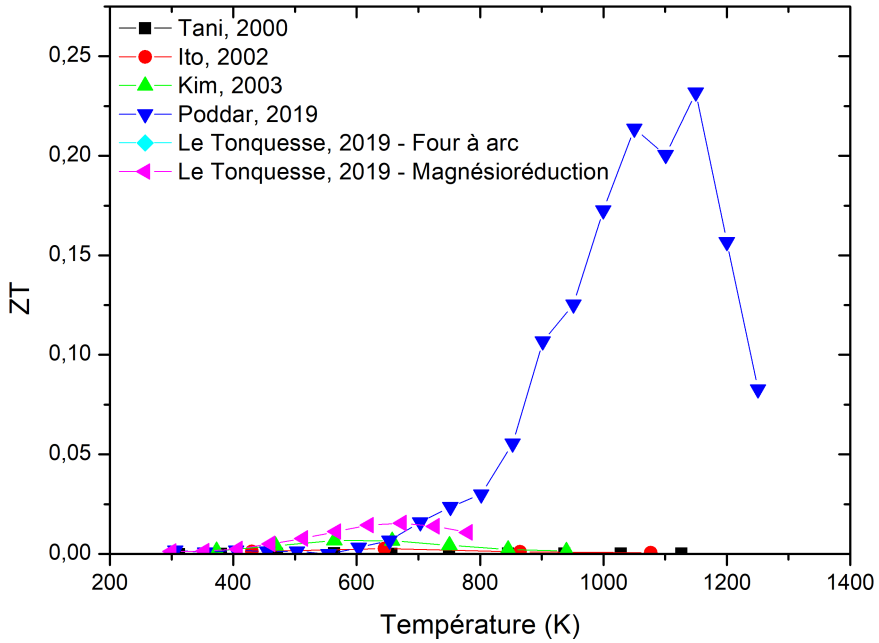


FIGURE 1.34 – Tracé du facteur de mérite, ZT, de β-$FeSi_2$ mesurée sur polycristaux en fonction de la température (Ref : Tani *et al.* [101], Ito *et al.* [206], Kim *et al.* [131], Poddar *et al.* [205], Le Tonquesse *et al.* [25])

comme l'aluminium. De plus, le facteur de mérite qu'ils présentent est très élevé pour un matériau préparé à partir de poudre de fer et de silicium avec une pureté de 98,9 % et 98,5 % [220] respectivement. Ce matériau a été préparé par broyage mécanique sous atmosphère d'argon durant 6 h. Le frittage de la poudre a été réalisé par pressage à chaud de quelques minutes (de 2 min à 6 min). Enfin, pour promouvoir la phase semi-conductrice, deux recuits consécutifs de 6 h à 800 °C sous vide ont été réalisés. Ce qui peut expliquer une telle performance est la présence de Si dispersé dans la matrice. En effet, si l'on observe le diffractogramme de ces échantillons, ils présentent la phase β-$FeSi_2$ mais également la phase α-Fe_2Si_5 et du Si. Cependant, Rajasekar *et al.* [221] ont également travaillé sur la dispersion de Si au sein de la matrice semi-conductrice sans atteindre ces résultats. C'était plutôt l'influence du dopant, l'aluminium, qui a permis d'augmenter le ZT.

Au fil des années, Figure 1.35, les travaux sur β-$FeSi_2$, ont permis d'améliorer ses performances. Jusqu'à présent, le meilleur ZT de 0,54 est présenté en 2015 par Mohebali *et al.* [68] pour un matériau composite $(FeSi_2)_{0,75}(SiGe)_{0,25}$. En 2019, Du *et al.* [207] ont montré des résultats encourageants (ZT ≈ 0,3) avec un matériau co-dopé Ru et Co, ou encore en 2020 avec un dopage Al puis un alliage avec Os pour donner $Fe_{0,80}Os_{0,20}Si_{1,96}Al_{0,04}$ dont le facteur de mérite maximum est de 0,35 [181]. Un ZT de 1,2 a été montré par Nozariasbmarz *et al.* [222], cependant β-$FeSi_2$ ne constitue pas la

part majoritaire de ce matériau.

Pour une lecture plus précise de la Figure 1.35, le Tableau 1.7 récapitule ces données.

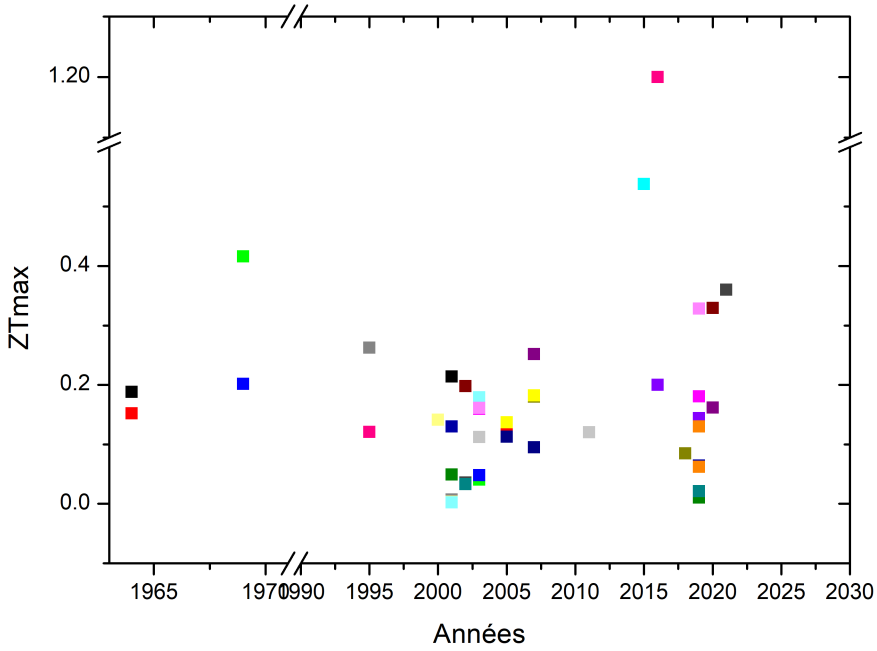


FIGURE 1.35 – ZT atteint par β-$FeSi_2$ dopé et composite en fonction des années.

TABLEAU 1.7 – ZT atteint par β-$FeSi_2$ dopé et composite en fonction des années.

Auteurs [Ref]	Années	Composé	ZT_{max}
Ware *et al.* [24]	1964	$FeSi_2$-2% $FeAl_2$	0,15
Ware *et al.* [24]	1964	$FeSi_2$-5% $CoSi_2$	0,18
Hesse *et al.* [133]	1969	$FeSi_2$ type-*p*	0,20
Hesse *et al.* [133]	1969	$FeSi_2$ type-*n*	0,40
Gro*β* *et al.* [223]	1995	$Fe_{0.93}Co_{0.07}Si_{1.99}Al_{0.01}$	0,12
Takizawa *et al.* [185]	1995	$Fe_{0,92}Ru_{0,05}Cr_{0,03}Si_2$	0,26
Tani *et al.* [101]	2000	$Fe_{0,95}Pt_{0,05}Si_2$	0,14
Ito *et al.* [128]	2001	$Fe_{0.94}Zr_{0.06}Si_2$	0,007
Ito *et al.* [215]	2001	$Fe_{0,92}Mn_{0,08}Si_2$	0,13
Ito *et al.* [128]	2001	$Fe_{0.96}Ti_{0.04}Si_2$	0,003
Ito *et al.* [215]	2001	$Fe_{0,98}Co_{0,02}Si_2$ + 2% m Cu	0,05
Ito *et al.* [128]	2001	$Fe_{0.96}Nb_{0.04}Si_2$	0,002
Ito *et al.* [216]	2002	$Fe_{0.76}Zr_{0.24}Si_2$	0,035
Drasar *et al.* [224]	2002	$Fe_{0,95}Co_{0,05}Si_2$ + 0,01 CoSi	0,19
Ito *et al.* [206]	2002	$FeSi_{1,98}P_{0,02}$	0,03
Yamashita *et al.* [225]	2003	$Fe_{0.926}Mn_{0.074}Si_2$	0,16
Kim *et al.* [131]	2003	$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_{1.958}Ge_{0.042}$	0,11
Yamashita *et al.* [225]	2003	$Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$	0,18
Kim *et al.* [131]	2003	$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$	0,04
Yamashita *et al.* [225]	2003	$Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si_2$	0,16
Kim *et al.* [131]	2003	$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$	0,10
Kim *et al.* [131]	2003	$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_{1.96}Ge_{0.04}$	0,05
Zhao *et al.* [226]	2005	$Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_2$	0,17
Chen *et al.* [227]	2005	$FeAl_{0.05}Si_2$	0,11
He *et al.* [228]	2007	$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$	0,18
Chen *et al.* [217]	2007	$Fe_{0.94}Co_{0.06}Si_2$	0,25
He *et al.* [228]	2007	$FeSi_{1.94}Al_{0.06}$	0,09
Qu *et al.* [229]	2011	8% m ZnO $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$	0,12
Qu *et al.* [229]	2011	$Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$	0,15
Mohebali *et al.* [68]	2015	$(FeSi_2)_{0.75}(Si_{0.8}Ge_{0.2})_{0.25}$	0,54
Nozariasbmarz *et al.* [222]	2016	$(Si_{0.88}Ge_{0.12})_{0.925}$–$(Fe_{0.34}Si_{0.66})_{0.05}$–$Ag_{0.025}$ + 2 at. %P + 1 at. %Cu	1,2
Nozariasbmarz *et al.* [222]	2016	$FeSi_2$ + 1 at. %Cu	0,2
Redzuan *et al.* [230]	2018	$Fe_{28.49}Co_{0.59}Si_{70.5}$/Si	0,08
Le Tonquesse *et al.* [25]	2019	$Fe_{0.93}Co_{0.07}Si_2$	0,18
Redzuan *et al.* [231]	2019	$Fe_{28.91}Co_{0.59}Si_{67.68}P_{2.82}$/Si	0,13
Dabrowski *et al.* [134]	2019	$FeSi_{1.95}P_{0.05}$	0,02
Du *et al.* [207]	2019	$Fe_{0.89}Ru_{0.05}Co_{0.06}Si_2$	0,33
Dabrowski *et al.* [134]	2019	$FeSi_2$	0,01
Dabrowski *et al.* [134]	2019	$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$	0,14
Dabrowski *et al.* [134]	2019	$FeSi_{1.93}Al_{0.07}$	0,06
Dabrowski *et al.* [134]	2019	$Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_2$	0,06
Du *et al.* [181]	2020	$FeSi_{1.96}$Al0.04	0,16
Du *et al.* [181]	2020	$Fe_{0.80}Os_{0.20}Si_{1.96}Al_{0.04}$	0,33
Sun *et al.* [218]	2021	$Fe_{0.91}Co_{0.09}Si_2$	0,36

1.7 Choix du matériau composite

Comme nous l'avons vu précédemment, le facteur de mérite de β-$FeSi_2$ est peu encourageant, cependant lorsque le matériau est nanostructuré, dopé ou encore composite, il apparait un vrai potentiel d'optimisation car la conductivité thermique est diminuée d'un facteur 3 [180]. C'est pour cette raison que nous avons choisi l'étude d'un matériau possédant une nanostructuration grâce à sa méthode de préparation. En effet, la diminution de la dimensionnalité au sein du système permet de modifier principalement la conductivité thermique, et plus précisément la conductivité thermique de réseau qui représente la plus forte contribution (environ 99 % de la conductivité thermique totale), sans pour autant altérer les propriétés électroniques.
Un autre moyen de maximiser le facteur de mérite est d'optimiser la concentration en porteurs de charge. Ayant choisi le disiliciure de fer, il est possible d'utiliser un substituant à cet effet. Il a été montré par différents auteurs que l'ajout d'une faible quantité d'un ou plusieurs éléments chimiques mène à l'augmentation du facteur de puissance dans un premier temps puis par ricochet augmente le ZT.

Enfin, nous avons décidé d'incorporer des nano-objets dans la matrice de β-$FeSi_2$ afin d'obtenir un matériau multi-échelle. Notre choix s'est porté sur les nanotubes de carbone qui ont montré des résultats prometteurs avec d'autres matériaux thermoélectriques tels que $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$ [89], $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ ou encore Cu_2S [98].

Chapitre 2

Techniques de synthèse et de caractérisation

L'objectif de ce projet étant d'étudier les propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$ en utilisant une approche multi-échelles, le matériau a été étudié sous forme de massif micro-cristallin, de massif nano-cristallin et de nanocomposite.
Différentes techniques issues de la métallurgie des poudres ont été utilisées comme le mécano-broyage et le frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering). Concernant l'élaboration des composites, des techniques de sonication et de cryogénie ont été privilégiées. Des caractérisations structurales (diffraction des rayons X), micro-structurales (microscopie), mécanique (micro-dureté) et spectroscopique (Raman) ont été réalisées. L'étude des propriétés thermoélectriques a pu être menée grâce aux mesures électriques (résistivité électrique et coefficient de Seebeck) et thermiques (conductivité thermique). Enfin des caractérisations calorimétriques ont été réalisées pour étudier la stabilité de cet alliage sous contrainte.

2.1 Synthèse

Lors de la préparation des échantillons différentes techniques issues de la métallurgie ont été utilisées (fusion au four à arc, broyage mécanique, frittage par Spark Plasma Sintering) associées dans certains cas a des étapes de recuit. Des nano-objets ont également été incorporés et dispersés pour la conception de nanocomposites avant consolidation du matériau.

2.1.1 Le four à arc

La technique de fusion par four à arc [232] est utilisée pour synthétiser des alliages purs ou des préalliages. Un four à arc (Figure 2.1) est constitué d'une électrode négative de tungstène et d'un creuset en cuivre qui joue le rôle de l'électrode positive et est

refroidi par une circulation d'eau en son sein.
Avant de procéder à la fusion des matériaux, il est nécessaire de s'assurer qu'une qualité suffisante de l'atmosphère dans l'enceinte soit atteinte. Pour y parvenir, au minimum 3 mises sous vide suivies d'une purge de l'enceinte à l'argon 5 N sont réalisées. Lors de la fusion du matériau, l'enceinte est sous pression partielle d'argon (P = 0,4 bar). Pour former l'alliage désiré, un arc électrique est créé entre la pointe en tungstène et l'échantillon. Le matériau est chauffé par effet Joule jusqu'à atteindre son point de fusion (T = 1212 °C pour β-$FeSi_2$) et former un alliage. Il est à noter que les électrons se déplacent de l'électrode positive à l'électrode négative ce qui signifie que les ions se déplacent dans le sens contraire. De ce fait, la contamination par la pointe en tungstène est limitée.
Une fois la fusion réalisée, tout échantillon dont la perte de masse est > à 0,3 % est écarté. En effet, lors de la formation de l'arc, lorsqu'il entre en contact avec l'échantillon, des projections de matériau peuvent avoir lieu. De plus, lors de la fusion, il est possible de perdre de la matière par évaporation.

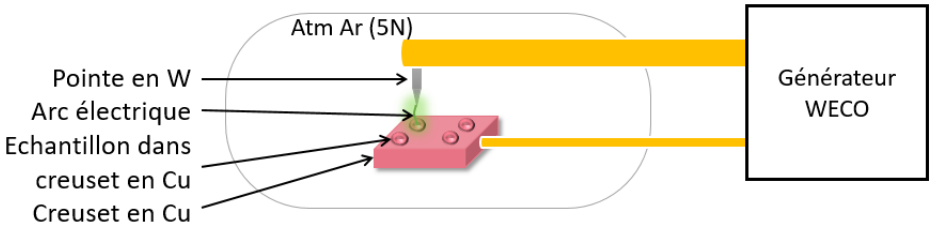


FIGURE 2.1 – Principe du four à arc.

2.1.2 Broyage des poudres

Le broyage à haute énergie a été choisi pour cette étude car il présente de nombreux avantages tels que sa simplicité d'utilisation, son faible coût et sa capacité à passer de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle si nécessaire. Cependant, il présente certains inconvénients. En effet, les bols mais surtout les billes de broyage sont des consommables qu'il est nécessaire de renouveler une fois détériorées. De plus, un fort risque de contamination existe [233]. Enfin, il peut exister une perte de rendement à cause de la « soudure à froid » de la poudre avec les billes et le bol de broyage. En conséquence, il peut y avoir perte de matière pour cette raison. Pour palier ce problème, il est possible d'utiliser un liquide lors du broyage.

Lors de cette étude, le broyeur planétaire FRITSCH "Pulverisette 7" a été utilisé en boite à gants, sous atmosphère d'argon, de façon à limiter les risques de contamination par l'oxygène. Le broyeur planétaire est constitué de deux jarres qui tournent sur elles-mêmes et qui sont fixées sur un plateau également en rotation (voir Figure 2.2). Ainsi, lors de la mise en fonctionnement, le plateau tourne dans un sens et les jarres de broyage

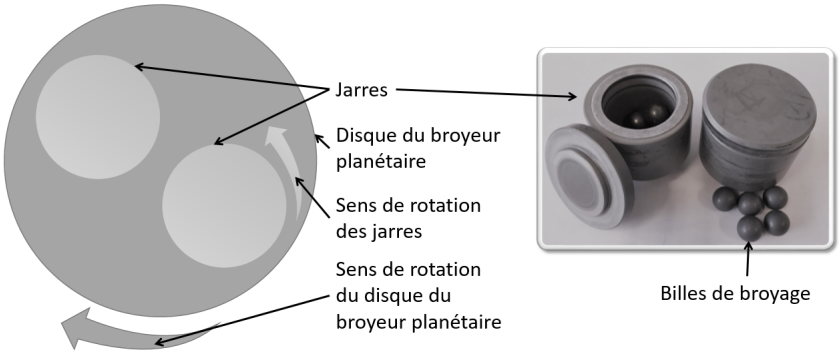


FIGURE 2.2 – Principe du broyeur planétaire.

dans le sens opposé. Ainsi, chacun de ces deux systèmes générant une force centrifuge, lors de la mise en rotation, ces forces centrifuges vont agir alternativement dans des directions similaires et opposées. En conséquence, les billes de broyage vont agir par friction et par impact sur la poudre.

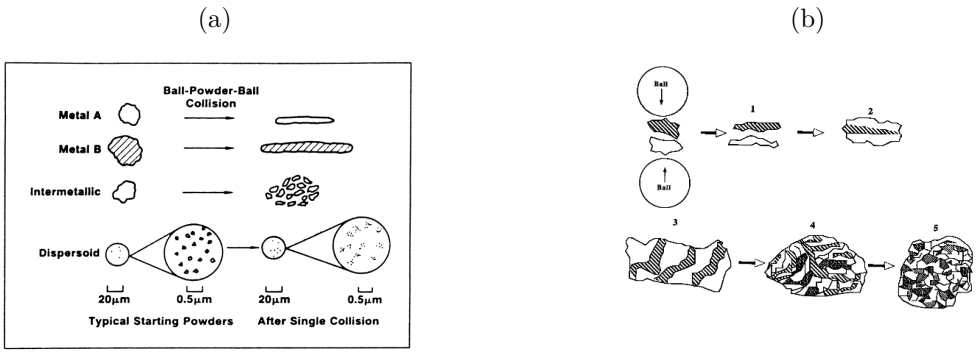


FIGURE 2.3 – (a) Caractéristiques de la déformation des poudres de départ durant le broyage mécanique [233], et (b) caractéristiques de la déformation de 2 poudres de départ A et B durant la mécanosynthèse [234].

Lors du broyage haute énergie, les collisions à répétition des particules contre les billes et/ou le bol de broyage ainsi qu'entre elles, entrainent des déformations plastique, des fractures ou encore des soudures entre les grains. Ces différents mécanismes conduisent à la réduction de la taille des cristallites, pouvant atteindre l'échelle nanométrique, ainsi qu'à un mélange des différents constituants, le cas échéant (Figure 2.3). De plus, cela engendre de nombreux défauts ponctuels tels que des lacunes, interstitiels, dislocations, défauts d'empilement, etc. au sein de la structure cristalline [60, 233, 235].

Le matériau que nous avons choisi pour les jarres et les billes de broyage est le nitrure de silicium. Ce matériau a été sélectionné pour deux raisons. La première, est sa bonne capacité d'abrasion (voir Tableau 3.1). La deuxième raison est que Si_3N_4 est un matériau isolant électriquement [236]. En conséquence si il y a contamination de la poudre par le bol ou les billes de broyage, cela n'influencera pas ou peu les propriétés électriques du matériau. Néanmoins une contamination par Si_3N_4, même non visible sur un diffractogramme, peut augmenter la résistivité électrique du matériau car le

nombre d'interfaces augmente.
Lors de cette étude, la vitesse de rotation du plateau a été fixée à 1020 rpm, celle des bols de broyage à 510 rpm ce qui équivaut à une accélération des billes aux alentours de $80\,\mathrm{m{\cdot}s^{-2}}$. Lors des différents broyages mécaniques réalisés, 5 billes de broyage avec un diamètre $\varnothing = 15\,\mathrm{mm}$ sont introduites dans le bol de broyage dont la contenance est de $\mathrm{V} = 45\,\mathrm{mL}$. En conséquence, en considérant un rapport massique 1/10 c'est-à-dire, 1 g de poudre pour 10 g de billes, le taux de remplissage maximum atteint est de $\approx$ 21 %.
Ici, les broyages à haute énergie sont réalisés à température ambiante, néanmoins, il a été montré que la température du bol de broyage varie entre 50 °C et 180 °C (en fonction de la vitesse et du nombre de billes dans le bol). Localement, la température (estimée) peut atteindre 1000 °C dans certains cas [233]. En conséquence, le broyage est périodiquement interrompu par un temps de repos dans le but d'éviter un échauffement trop important. C'est pour cette raison que le broyage réalisé ici n'est pas continu, la poudre est broyée durant 15 min suivies de 15 min de pause.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux paramètres ci-dessous qui peuvent être ajustés et optimisés en fonction du matériau étudié :

— Rapport masse de poudre / masse de billes
— Broyage en milieu liquide ou broyage à sec
— Durée de broyage

Une fois les paramètres déterminés, l'utilisation est simple, il suffit de placer le composé, broyé grossièrement au mortier et au pilon (en agate), réparti équitablement dans chacune des jarres.

Dans le cadre de cette étude, deux voies ont été explorées :

— *Broyage mécanique (BM).* Cette technique consiste à broyer l'alliage d'intérêt afin de réduire la taille des grains et des agrégats. Schématiquement, cela signifie :

$$\text{Phase A} \rightarrow \text{Phase A}$$

— *Mécanosynthèse (MS).* Cette technique est similaire à la précédente à la différence qu'elle consiste à réaliser une synthèse *in-situ* par apport d'énergie. Schématiquement, cela signifie :

$$\text{Phase A} + \text{Phase B} \rightarrow \text{Phase C}$$

Elle permet également de diminuer la taille des cristallites.

Selon le choix de la voie de synthèse le broyage mécanique ou la mécanosynthèse sera privilégiée. Dans les deux cas les paramètres de broyage reste identiques, seul

les poudres de départ changent. Dans le cas du BM, l'utilisation d'une poudre monophasée a été privilégiée alors que dans le cas de la MS, une poudre multiphasée a été utilisée.

TABLEAU 2.1 – Densité et abrasivité des différents matériaux des jarres et billes de broyage - Tiré et traduit de [237].

Materiau (bols et billes)	Densité ($g{\cdot}cm^3$)	Abrasivité
Agate (99,9 % SiO_2)	2,6	bien
Corindon fritté (99,7% Al_2O_3)	3,7	potentiellement bien
Zircone (97% ZrO_2)	5,7	très bien
Bols en polypropylène	1,4	acceptable
Billes en téflon avec noyau en acier	5,0	acceptable
Chrome nickel acier inoxydable	7,8	potentiellement bien
Chrome acier trempé	7,8	bien
Carbure de tungstène (93% WC + 6% Co)	4,7	très bien
"Syalon" Nitrure de silicium (90% Si_3N_4)	3,2	extrêmement bien

2.1.3 Dispersion de nano-objets

Des matériaux nanocomposites constitués d'un composé inorganique (β-$FeSi_2$ et ses alliages, $CrSi_2$, CoSi et Bi_2Te_3) et de nanotubes de carbone ont également été élaborés au cours de cette thèse.
Deux types de NTC ont été choisis, les NTC biparois (notés 2NTC) synthétisés par l'équipe NNCED (CIRIMAT, Toulouse) et les NTC multiparois (notés 8NTC) commerciaux (Nanocyl, Belgique).
La synthèse des 2NTC est réalisée par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD) en utilisant $Mg_{0,99}Co_{0,0075}Mo_{0,0025}O$ en tant que catalyseur. Ce traitement est réalisé sous atmosphère réductrice (H_2-CH_4, 18 % mol. CH_4) à une température maximum de 1000 °C. A l'issue de ce procédé, la poudre composite obtenue est traitée à l'acide chlorhydrique 37 %. Cette étape est nécessaire pour séparer les NTC et éliminer tout oxyde ou particule métallique restante [238, 239]. Ensuite, plusieurs lavages à l'eau déionisée sont réalisés jusqu'à obtenir un pH neutre. Enfin, la suspension de 2NTC dans l'eau est prête à être utilisée. Concernant les nanotubes commerciaux, ils sont également préparés par CCVD mais nous n'avons pas plus de détails sur le protocole de préparation. Les nanotubes de carbone 2NTC et 8NTC sont fonctionnalisés par HNO_3. Cette fonctionnalisation permet d'améliorer la dispersion des NTC dans l'eau car la présence de groupes fonctionnels -COOH à la surface des NTC permet de les rendre plus hydrophiles (Figure 2.4) [240]. Ainsi, lors de l'étape de sonication, réalisée à l'aide d'une sonde à ultrasons « Sonics Materials 75042 », les NTC sont dispersés en milieu aqueux et un ajout, gramme par gramme, de l'alliage inorganique est réalisé selon le protocole élaboré par Claire Arnaud durant sa thèse [241]. Entre chaque ajout

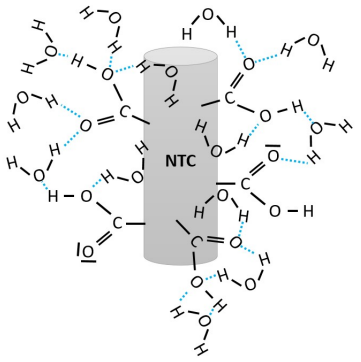


FIGURE 2.4 – Schéma NTC fonctionnalisé en milieu aqueux

de poudre, un cycle de sonication est lancé. Les caractéristiques de la sonotrode utilisée (Figure 2.5) sont les suivantes : 13 mm de diamètre, amplitude maximale de 124 µm et une longueur immergeable de 250 mm pour un volume à traiter de 10 ml à 250 ml.
Dans notre cas, nous avons utilisé des cycles de sonication dont la durée varie, entre 4 min et 30 min, avec 5 s ON puis 5 s OFF et une amplitude de 30 % de l'amplitude maximale. Les échantillons ont été préparés dans des piluliers en plastique d'une hauteur d'environ 5 cm ainsi la sonde était immergée sur environ 4 cm soit 2 mm avant de toucher le fond du flacon. Un bac de glace a été placé sous le flacon contenant la suspension de la poudre composite pour réduire l'échauffement causé par la sonication qui pourrait engendrer une dégradation des NTC.

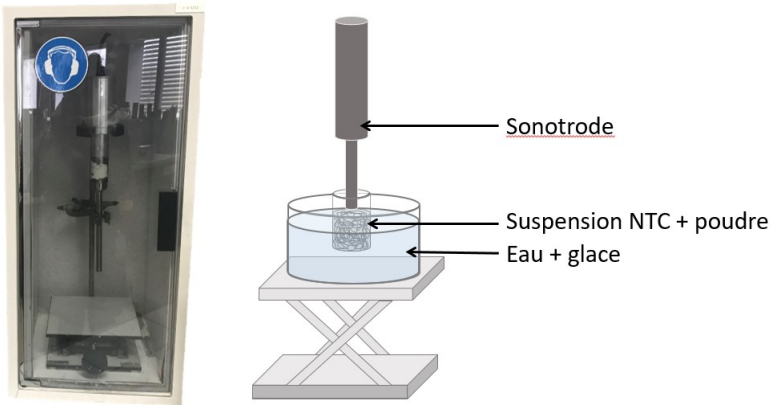


FIGURE 2.5 – Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide d'une sonotrode.

Une fois la sonication terminée, l'échantillon est rapidement cryogénisé en le plongeant dans l'azote liquide (77 K) (Figure 2.6). C'est l'étape de cryogénisation. Enfin une étape de lyophilisation est nécessaire afin de sublimer l'eau dans le but de maintenir la dispersion des NTC, l'utilisation d'un séchage classique (par évaporation) engendrerait une agglomération de ces derniers. Ainsi les échantillons congelés sont mis sous vide ($P \approx 0{,}1$ mbar) à une température, $T = -80$ °C pendant 72 h. Cette étape est réalisée avec un lyophilisateur Christ Alpha 2.4 LSC plus.

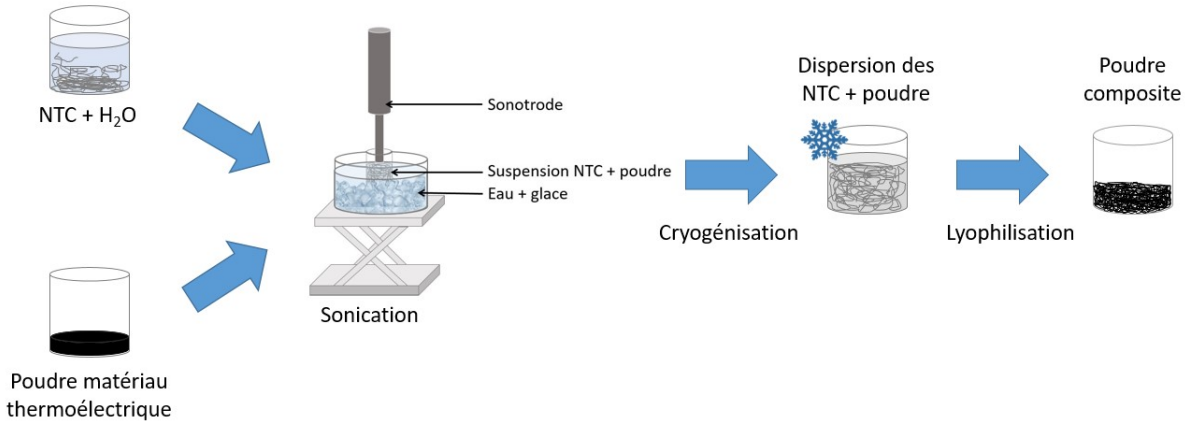


FIGURE 2.6 – Préparation de la poudre composite.

2.2 Mise en forme par Spark Plasma Sintering

L'étape de frittage SPS a été réalisée sur la plateforme PNF2 (Plateforme Nationale CNRS de Frittage Flash) localisée à l'Université Toulouse 3, Paul Sabatier avec l'appareil Dr.Sinter 632Lx unit de Fuji Electronic Industrial CO., Japan.

Le frittage, également appelé consolidation, permet la densification des poudres. Lors de cette étude, il a été réalisé par Spark Plasma Sintering (SPS ou frittage flash). Cette technique est comparable au frittage sous charge en température à la différence que la chaleur ne vient pas chauffer le moule par l'extérieur. Ici, un courant continu pulsé de forte intensité est appliqué au niveau des électrodes ce qui permet de chauffer, par effet Joule, le moule de pressage dont le matériau est conducteur ainsi que l'échantillon (voir Figure 3.2). De ce fait, la vitesse de montée en température est très rapide, elle peut atteindre plus de 600 $K \cdot min^{-1}$ [242]. La pression appliquée peut être relativement élevée et atteindre 500 MPa.
Il est à noter que nous avons utilisé du papier carbone (Papyex®) entre la poudre et le moule dans le but d'éviter toute contamination du moule (ici en graphite jusqu'à P = 100 MPa ou en carbure de tungstène dopé au Co quand P > 100 MPa) lors du frittage, assurer un bon contact et faciliter l'étape de démoulage.
L'intérêt principal de cette technique de frittage est qu'elle permet d'obtenir des échantillons avec une bonne densité relative (c'est-à-dire > 90%) dans des temps assez courts (c'est-à-dire quelques minutes en général).
Différents paramètres doivent être optimisés durant le cycle de frittage SPS :

— la vitesse de chauffe, afin de s'assurer que le matériau chauffe à la même vitesse que le moule et les pistons,

— la température de frittage, qui sera plus ou moins élevée pour contrôler, par exemple, la coalescence des grains ou encore la formation des phases désirées,

— la durée du palier, plus il sera long, plus les grains vont croitre mais plus le

matériau aura tendance à être dense,

— la pression appliquée,

— le moment d'application de la pression,

— la vitesse de refroidissement, plus elle sera lente, plus les contraintes seront relachées lentement afin d'éviter le risque de fracture du matériau,

— La complexité du cycle (plusieurs paliers, différentes pressions appliquées à différents moments etc...),

— le matériau constituant le moule et les pistons, choisi en fonction du matériau à consolider afin d'éviter toute réactivité entre la poudre et l'appareillage. Mais également en fonction de la gamme de températures et de pressions,

— l'atmosphère (vide, argon ...).

Pour limiter la coalescence des grains les paramètres les plus importants sont le temps, la température et la pression appliquée lors du frittage. En effet, plus ces valeurs seront faibles plus la croissance des grains sera limitée. Cependant, le matériau doit également être dense. Et pour densifier au maximum, c'est l'inverse, cela nécessite une durée, une température et une pression appliquée élevée. Par conséquent, pour obtenir un matériau dense et nanostructuré, il va falloir trouver un compromis entre ces différents paramètres.

Afin de déterminer les domaines (T, P) de frittage d'une poudre, un essai est réalisé en appliquant une pression qui reste fixe au cours de l'expérience et en augmentant la température progressivement. Ce frittage préliminaire permet de déterminer la gamme de température sur laquelle le matériau peut être fritté à une pression donnée.
Pour cela, un capteur mesure le déplacement du piston, plus le matériau se densifie, plus le piston va descendre. L'axe z étant dirigé vers le bas, le déplacement du piston augmente jusqu'à atteindre sa limite. Ainsi, lorsque le piston ne se déplace plus alors que la température augmente cela signifie qu'à la pression de travail P, le matériau a atteint sa limite de densification.
Ce faisant, dans le cadre de cette étude nous nous sommes intéressés à cartographier une large gamme de P-T de façon à obtenir des matériaux nanocristallins et de densité relativement élevée.

De plus, nous nous sommes également intéressés au frittage SPS réactif [242] qu'il est possible d'utiliser pour la synthèse de matériaux thermoélectriques. Ce procédé permet de synthétiser et de densifier le matériau en simultané durant l'étape de frittage.

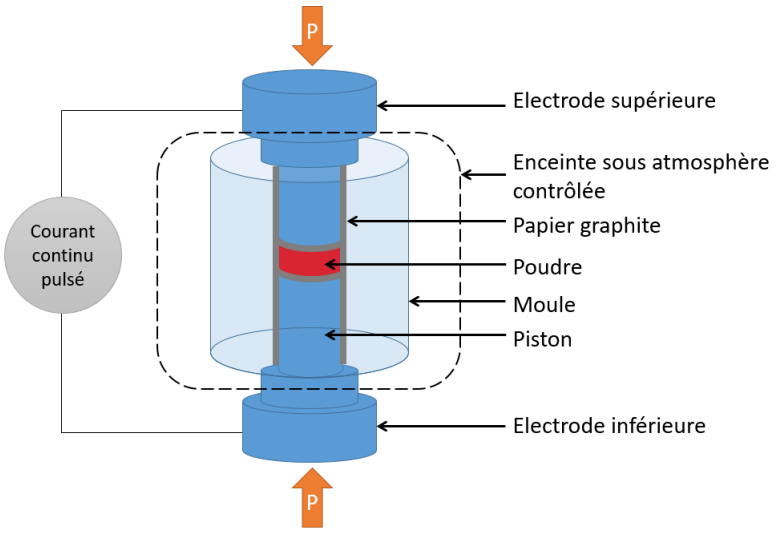


FIGURE 2.7 – Principe du frittage par Spark Plasma Sintering.

2.3 Caractérisation structurale

2.3.1 Diffraction des rayons X

Principe

La Diffraction des Rayons X [243] (DRX) est une technique de caractérisation de nombreux types de matériaux (massifs, poudres ou couches minces, cristallins). Elle permet de déterminer les paramètres de maille, les positions atomiques d'une structure cristalline et d'identifier la composition d'un échantillon à l'aide de la position des pics indexées dans des bases de données. L'intensité des pics permet de quantifier la proportion de chaque phase ainsi que la présence d'orientation préférentielle. Enfin, la largeur des pics à mi-hauteur donne des informations sur la taille des cristallites ainsi que sur le taux de micro-contraintes.
Un faisceau de rayons X, qui est un ensemble d'ondes électromagnétiques, va interagir avec l'échantillon. Ainsi, les photons des rayons X vont interagir avec la densité électronique du milieu. L'onde va être déviée, diffractée de manière élastique (c'est-à-dire sans perte d'énergie) par les atomes puis détectée par un capteur de photons X.

La loi de Bragg permet de relier la longueur d'onde λ et l'angle de Bragg θ à la périodicité entre les plans d_{hkl} comme nous le montre l'équation 2.1 :

$$2 \times d_{hkl} \times sin(\theta) = n \times \lambda \quad \text{avec } n \in \mathbb{Z}^+ \tag{2.1}$$

Équipements et conditions expérimentales

Les diffractomètres utilisés, sur la plateforme d'Analyse et de Caractérisation (PAC) du Pôle Chimie Balard, sont des diffractomètres utilisant un montage à focalisation ap-

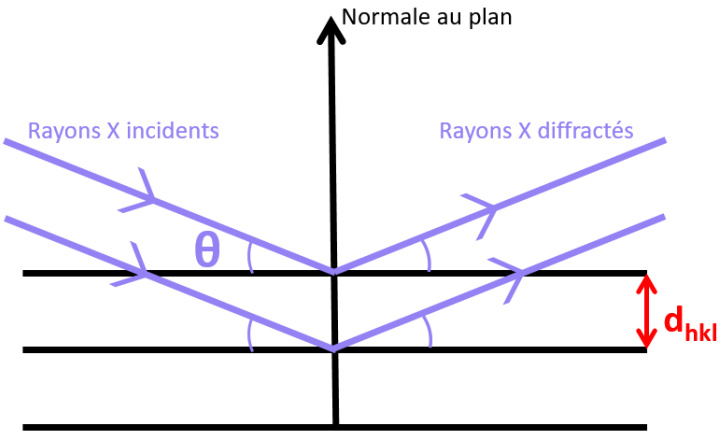


FIGURE 2.8 – Principe de la diffraction des rayons X.

prochée de *Bragg-Brentano* (voir Figure 2.9). Lors des travaux de cette thèse, différents diffractomètres ont été utilisés :

— un diffractomètres Malvern Panalytical X-Pert PRO source Cu K-α ($\lambda = 0{,}154\,06$ nm), équipé d'un passeur. Les conditions d'utilisation sont les conditions standard soit U = 45 kV et I = 30 mA,

— un diffractomètre Bruker D8 Discover équipé d'un monochromateur Johansson pour la source Cu K-α1 ($\lambda = 0{,}154\,06$ nm) et d'un détecteur rapide à haute résolution en énergie. Les conditions d'utilisation sont les conditions standard soit U = 40 kV et I = 40 mA,

— un diffractomètre Malvern Panalytical Empyrean, source Co K-α ($\lambda = 0{,}178\,901$ nm) équipé d'un passeur. Les conditions d'utilisation sont les conditions standard soit U = 40 kV et I = 30 mA.

De plus, un diffractomètre Bruker D4 ENDEAVOR équipé d'un détecteur à scintillation (θ-2θ) et de fentes variables avec une source au Cu K-α ($\lambda = 0{,}154\,18$ nm) a été utilisé au CIRIMAT (Toulouse) principalement afin de vérifier la formation ou le maintien de la phase β-$FeSi_2$ après frittage SPS.

Les logiciels Xpert Highscore (PANalytical) associé à la base de données PDF-2(ICSS 2001) et EVA ont été utilisés pour l'identification des phases à Montpellier et Toulouse, respectivement.

L'utilisation d'un diffractomètre équipé d'une radiation Co K-α, permet de palier le problème de fluorescence du fer lors de l'utilisation d'une source au Cu. En effet, lorsque l'énergie du rayonnement incident E_i est supérieure à l'énergie de liaison d'un électron de la couche K, la fluorescence de l'élément est observée. Lors de l'utilisation du Cu comme source de rayonnement, $E_i(Cu) = E_{K_{1s}} - E_{L_3 2p_{3/2}} = 8046$ eV. Or l'énergie de liaison d'un électron de la couche K du fer est de $E_{K_{1s}}(Fe) = 7112$ eV. Ainsi $E_i(Cu) > E_{K_{1s}}(Fe)$, ce qui explique la fluorescence du fer en utilisant un diffractomètre source Cu. Ce qui n'est pas le cas avec un diffractomètre source Co ($E_i(Co) = 6931$ eV $<$

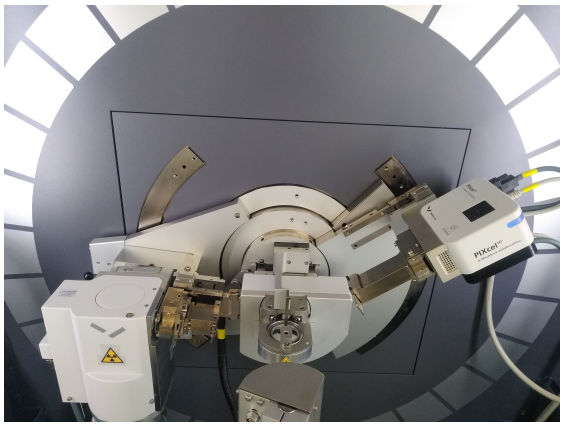


FIGURE 2.9 – Diffractomètre radiation Co de la PAC.

$E_{K_{1s}}(Fe) = 7112\,\text{eV}$)[244].
Lorsque la diffraction est réalisée sur une poudre, il est possible de jouer sur différents paramètres dans le but d'améliorer la qualité du diffractogramme. Pour améliorer la statistique de comptage, il est possible d'augmenter la surface de l'échantillon afin d'augmenter le nombre de photons X diffractés. La taille des particules doit être réduite autant que possible afin d'éviter ou de minimiser les problèmes de micro-absorption et d'extinction. Ainsi, les matériaux à analyser ont été broyés à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate.
Enfin, des problèmes d'intensité peuvent apparaitre si l'orientation des grains n'est pas aléatoire (cela donne lieu à des orientations préférentielles) d'où l'intérêt de faire tourner sur lui-même l'échantillon à l'aide d'un support rotatif.

Affinement structural

Pour traiter et interpréter les données d'un diffractogramme, il est possible de procéder à des affinements. Ceci consiste à simuler un diffractogramme à partir des données structurales d'un composé (groupe d'espace, nature et position des atomes dans la maille, paramètre de maille). Puis différents paramètres vont être ajustés afin de reproduire au mieux le diffractogramme expérimental.

La méthode Rietveld La méthode Rietveld [245] est une méthode d'affinement très utilisée. Elle utilise le principe des moindres carrées. Cela signifie qu'elle tend à minimiser la valeur résiduelle de la somme pondérée des différences au carré entre $y_{i_{obs}}$ et $y_{i_{calc}}$ [246]

$$S_y = \sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2 \tag{2.2}$$

Avec $\omega_i = \frac{1}{y_{i_{obs}}}$ soit l'inverse de l'intensité observée au point i.

La Figure 2.10 montre les $y_{i_{obs}}$ (en rouge), c'est-à-dire le tracé expérimental du diffractogramme de β-$FeSi_2$, les $y_{i_{calc}}$ (en noir) c'est-à-dire l'affinement, et enfin la dif-

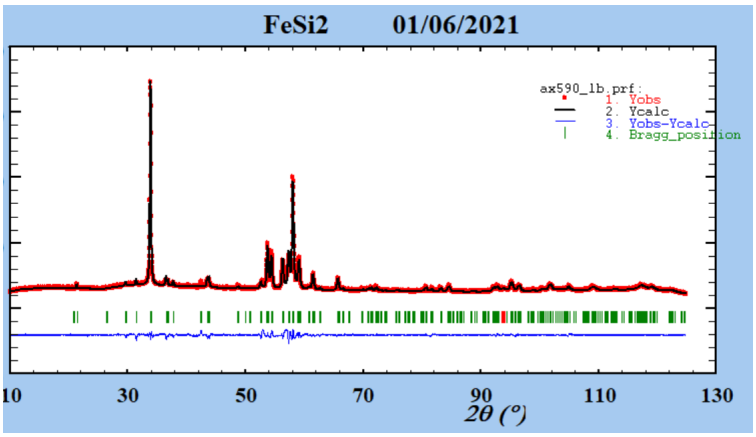


FIGURE 2.10 – Exemple d'un affinement de la structure β-$FeSi_2$ avec le logiciel FullProf.

férence entre les deux (en bleu). Plus la différence tend vers 0, soit une ligne droite horizontale, plus l'affinement est de qualité.

L'affinement des paramètres structuraux et de profils d'un diffractogramme permettent d'accéder à plusieurs informations telles que les paramètres de maille, les positions atomique, l'agitation thermique mais encore la taille des cristallites, le pourcentage de micro-contraintes de l'échantillon ou encore la quantification de la proportion de différentes phases dans un matériau. Un affinement consiste à faire varier, de manière successive, un certain nombre de paramètres et à chaque itération, les coefficients représentant la qualité de l'affinement sont calculés. Par conséquent, ce sont les valeurs qui conduisent aux meilleurs coefficients de qualité qui sont retenues.

Stratégie de l'affinement :

TABLEAU 2.2 – Etalon utilisé pour chaque diffractomètre utilisés à la PAC pour créer le fichier .IRF.

Diffractomètre	Étalon
Malvern Panalytical X-Pert PRO	Y_2O_3 (standard local au RRXG)
Malvern Panalytical Empyrean	Y_2O_3 (standard local au RRXG)
Bruker D8 Discover	Corindon sintered alumina disc NIST Standard Reference Material 1976b

Lors de cette thèse, l'affinement des diffractogrammes a été réalisé, dans la plupart des cas, par la méthode Rietveld à l'aide du logiciel FullProf. Pour la détermination de la proportion de phase ou des paramètres de maille, la fonction pseudo-Voigt a été utilisée, soit Npr = 5. Pour la détermination de la taille des crystallites et du taux de microcontraintes, la fonction de profil Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt convoluée avec asymétrie de divergence axiale [247] a été choisie, soit Npr = 7.
Pour cette dernière, une fonction instrumentale, obtenue grâce à une mesure avec un

étalon (voir Tableau 2.2), a été utilisée pour nous affranchir de la contribution de l'appareil de mesure.

La stratégie d'affinement a toujours été la même. Tout d'abord, le bruit de fond est déterminé manuellement avec un nombre de points variant entre 20 et 30, généralement. Ensuite, les différents paramètres sont affinés les uns après les autres dans l'ordre qui suit :

— le décalage du zéro,

— l'intensité (si affinement Rietveld), elle permet de déterminer la proportion de chaque phase (si plusieurs phases),

— les paramètres de maille (a, b et c), ils permettent d'ajuster la position les pics de Bragg,

— les paramètres de largeur à mi-hauteur (w, puis v puis u), elle permet de déterminer la taille des cristallites,

— le paramètre de forme (η_0),

— le paramètre X pour déterminer les micro-contraintes,

— si Npr = 7, le paramètre Y permettant de déterminer la taille des cristallites car u = v = w = 0,

— l'élargissement de déformation anisotrope (si nécessaire),

— les positions atomiques,

— les facteurs d'agitation thermique.

Qualité de l'affinement :

La qualité d'un affinement peut être déterminée à l'aide de différents coefficients de fiabilité, qui seront présentés ci-dessous.

R_p, dépend des positions atomiques, du facteur d'échelle et du facteur de température [248]. Plus, il est proche de 0, plus le modèle simulé est proche des données expérimentales.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}}|}{\sum_i y_{i_{obs}}} \tag{2.3}$$

Ensuite, il existe le coefficient de fiabilité pondéré :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^{\frac{1}{2}}}{\sum_i \omega_i y_{i_{obs}}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \leq 20 \tag{2.4}$$

Le facteur de Bragg, R_B :

$$R_{Bragg} = R_B = \frac{\sum_k |I_{k_{obs}} - I_{k_{calc}}|}{\sum_k I_{k_{obs}}} \leq 10 \tag{2.5}$$

Et enfin, le GoF (Goodness of Fit) très souvent appelé "Chi2" qui est une référence pour juger de la qualité d'un affinement.

$$GoF = \frac{\sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2}{N - P + C} = \chi^2 < 5 \tag{2.6}$$

Avec N, le nombre de points mesurés dans le difractogramme, P, le nombre de paramètres libres lors de l'affinement, et C, le nombre de paramètres imposés lors de l'affinement.
Néanmoins, ces valeurs sont à utiliser mais avec précaution. En effet, il est possible d'avoir de très bon coefficients d'affinement mais cela n'est pas réellement représentatif de l'affinement. En effet, si la gamme angulaire, lors de la diffraction des rayons X, n'était pas suffisamment large ou encore si le pas est trop grand lors de l'acquisition du diffractogramme, les facteurs de qualité peuvent sembler correct mais ne le sont pas vraiment à cause de la faible qualité du diffractogramme à partir duquel l'affinement a été réalisé. A l'inverse, un diffractogramme de qualité peut être très difficile à affiner ainsi des coefficients de qualité artificiellement élevés peuvent être obtenus en raison d'un mauvais affinement.
Aussi, il existe des structures qui sont plus difficiles à affiner que d'autres. Dans le cas de β-$FeSi_2$, il est compliqué d'affiner certaines intensités car il existe des défauts d'empilements au sein de la structure qui ne sont pas pris en compte dans les affinements de type Rietveld.

Affinement des défauts d'empilement

Pour améliorer la qualité d'affinement de certaines structures complexes contenant des défauts d'empilement, il est possible d'utiliser le logiciel "FAULTS" [249]. Ce logiciel est très similaire au programme d'affinement Rietveld néanmoins il ne fonctionne pas uniquement avec un modèle qui prend en compte le profil d'intensité d'une structure cristalline périodique. Le modèle de la fonction instrumentale utilisée est Thompson-Cox-Hasting [250] avec la fonction pseudo-Voigt dans l'approximation de la fonction Voigt.
Cette approche permet de déterminer la probabilité de défauts d'empilements dans la structure cristalline. Elle est exprimée en pourcentage. Tout comme pour les affinements de type Rietveld, il est possible de déterminer la qualité de l'affinement grâce au Chi2 (χ^2).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} w_i \left[y_i - y_{c,i}(\alpha)\right]^2 \tag{2.7}$$

où, α est une probabilité. En effet, la structure cristalline étant définie comme une superposition de couches $i, j, k, l, m, ...$, $\alpha_{i,j}$ représente la probabilité que la couche i soit suivi de la couche j. En conséquence, pour réaliser ce type d'affinement, une bonne connaissance de la structure cristalline du matériau est nécessaire.

2.3.2 Analyse micro-structurale

La microstructure des échantillons a été étudiée à l'aide de différentes techniques de microscopie. Que ce soit le microscope photonique (ou communément appelé optique (MO)), électronique (ME) (les plus communs : à transmission ou à balayage), ils sont tous constitués d'une source de rayonnement, d'un système optique permettant de focaliser la source de rayonnement et ainsi assurer la fonction première du microscope, agrandir l'image d'un objet et enfin, un détecteur. La principale différence entre le MO et le ME est que le MO est constitué de lentilles en verre pour focaliser un faisceau de lumière alors que le ME utilise des lentilles électromagnétiques et un faisceau d'électrons.

Le microscope optique

Dans cette étude, un microscope optique Olympus BX51 a été utilisé. Les grandissements disponibles sont x5, x10 et x50. Son utilisation s'est limitée à l'observation de l'état de surface des échantillons lors des différentes étapes de polissage ainsi qu'à l'observation de différentes phases lorsque la taille des grains ou agrégats le permettait.

La préparation des échantillons L'observation de la microstructure à l'aide des microscopes électroniques nécessite une préparation de la surface de l'échantillon.
Deux approches ont été envisagées et testées :

— le polissage mécanique,

— l'attaque chimique.

Un polissage mécanique a été réalisé manuellement jusqu'à obtenir un polissage miroir. Pour cela, deux protocoles de polissage ont été expérimentés.

Protocole 1 : Au début, un pré-polissage grossier est réalisé au papier abrasif SiC 800 (correspondant à 22 µm [251]). Ensuite, dans le but d'effacer les rayures réalisées par le papier SiC 800, un papier abrasif SiC 1000 (soit 18 µm) est utilisé. Enfin, un polissage fin avec un papier abrasif SiC 4000 (soit $\approx$ 4 µm). A l'issue de cette étape, de l'alumine de granulométrie 1 µm en suspension dans l'eau sur un drap de polissage « SUPRA » (PRESI) est utilisée jusqu'à effacer toutes les rayures de 4 µm et obtenir

un fini miroir. Lors du polissage avec les papiers abrasifs de différentes granulométries, de l'eau a été utilisée pour éviter un échauffement de la pastille lors du polissage et évacuer les micro particules du matériau abrasé. De plus, avant de passer à un papier avec une granulométrie plus faible, les échantillons sont observés au MO afin de s'assurer que toutes les rayures engendrées par le papier abrasif précédent sont effacées. Néanmoins, pour certaines caractérisations, la qualité du polissage n'était pas suffisante. En conséquence, le processus de polissage a été légèrement modifié.

Protocole 2 : Après l'étape de polissage fin au papier abrasif SiC 4000 (du protocole 1), le polissage est poursuivi à l'aide d'une suspension diamantée ADS polycristalline de granulométrie 3 µm puis d'une suspension diamantée ADS monocristalline de granulométrie 1 µm sur un drap de polissage « SUPRA » (PRESI). Enfin, une étape de finition à la silice colloïdale à 0,25 µm est ajoutée.

L'attaque chimique a été utilisée dans le but de révéler les grains (sur les pastilles après SPS) afin de les observer par MEB. Dans un premier temps, l'échantillon a tout d'abord été poli miroir selon le protocole de polissage 1 cité ci-dessus. Dans un deuxième temps, un mélange HNO_3 (65 %) : HF (40 %) : H_2O [217] dans les proportions 1 : 1 : 2 a été réalisé. Néanmoins, l'attaque est trop agressive. Le temps d'immersion dans la solution a été réduit mais les essais n'étaient pas très concluants. En revanche pour une observation au MO des phases α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi, l'attaque chimique s'est révélée efficace.

Microscope Électronique à Balayage

Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) est couramment utilisé pour observer la microstructure des échantillons. Lors de son utilisation, il est possible de travailler en électrons rétro-diffusés ou en électrons secondaires. De plus, il est possible de réaliser des analyses chimiques de la composition du matériau à analyser (EDX).
Les observations MEB ont été réalisées sur plateforme de Microscopie Électronique et Analytique (MEA) de l'Université de Montpellier ainsi qu'au centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing situé à Toulouse. Ainsi, l'utilisation des MEB FEI Quanta 200 FEG couplé à un système d'analyse de la composition (voir section 2.3.2) EDS et Hitachi S-2600N ainsi que CAMSCAN CRYSTAL PROBE X500FE ont été utilisés pour déterminer la taille des grains (grâce à l'EBSD ou encore une observation en électrons secondaires), la morphologie ou encore la composition des échantillons (grâce à l'EDS). A Toulouse, le « MEB FEG JEOL JSM 6700F - EDS » a été utilisé afin de caractériser les poudres avant frittage SPS.

Électrons rétro-diffusés Grâce aux électrons rétro-diffusés, il est possible d'observer les contrastes de phase et ainsi déterminer l'homogénéité d'un matériau. Plus l'élément chimique sera lourd (numéro atomique, Z, élevé), plus il apparaitra de teinte claire (blanc). A l'inverse, les éléments chimiques plus légers, apparaitront sombres. L'interaction entre le faisceau d'électrons et le noyau des atomes s'opère de manière quasi-élastique. Ainsi, les électrons rétro-diffusés sont, comme nous le montre la Figure 2.11, peu déviés et possèdent une énergie légèrement inférieure à l'énergie des électrons du faisceau incident.
Il est à noter qu'avec ce mode d'observation, la vision du relief est mauvaise. Pour observer la topographie, les électrons secondaires seront à privilégier.

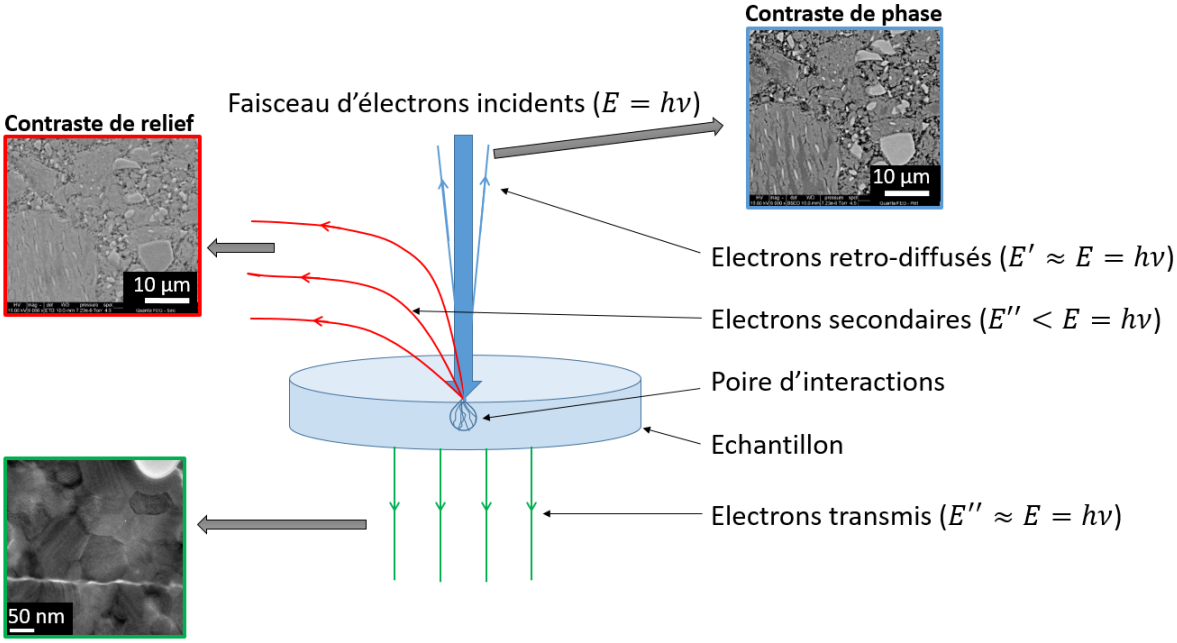


FIGURE 2.11 – Interactions entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Électrons secondaires En électrons secondaires, les reliefs peuvent être observés grâce à une bonne profondeur de champ. La taille des grains peut être déterminée si la résolution du microscope le permet. Cependant, en électrons secondaires, les contrastes de phase sont moins visibles cette fois.

L'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon a lieu de façon inélastique. En effet, l'électron incident va interagir avec un électron peu lié à la bande de conduction (BC). En lui cédant une partie de son énergie, l'électron incident va permettre à l'électron de la BC d'être éjecté. C'est un électron secondaire avec une énergie plus faible que celle du faisceau d'électrons incident.

Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) Au cours de l'analyse de la microstructure d'un échantillon, sa composition chimique peut être

déterminée par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie. Pour cela, le MEB est équipé d'un système de microanalyse X à sélection d'énergie. Ainsi, lors de l'interaction électron-matière, les photons X générés vont pouvoir être détectés et leur intensité en fonction de leur énergie va pouvoir être tracée. L'intensité des photons X étant proportionnelle à la teneur de l'élément chimique analysé, une identification semi-quantitative est possible.

Diffraction d'électrons rétro-diffusés (EBSD)

L'analyse d'un échantillon par diffraction d'électrons rétro-diffusés [252] (EBSD pour « Electron BackScatter Diffraction ») est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer les orientations cristallines d'un grain et la phase qui le compose. Ainsi, il est possible de déterminer les différentes phases présentes dans un échantillon ainsi que la taille des grains et leurs orientations cristallines.
Pour réaliser de la diffraction d'électrons rétro-diffusés, le MEB est équipé d'un écran au phosphore sur lequel le diagramme de diffraction va être produit ainsi que d'une caméra à bas niveau de lumière dont la fonction est de récupérer l'image de ce diagramme (Figure 2.12). Le placement de l'échantillon est non conventionnel avec cette technique et nécessite un angle de 70° par rapport à l'incidence normale du faisceau d'électrons. Cette particularité à pour but de maximiser l'émission d'électrons rétro-diffusés.
Le principe de cette méthode repose, de manière similaire à la diffraction des rayons X, sur l'interaction de la matière avec non pas un rayonnement X mais avec les électrons. Comme nous l'avons évoqué précédemment, cette diffusion est quasi-élastique. Une partie des électrons rétro-diffusés va être diffractée par les plans cristallins de la structure. Cette diffraction obéit à la loi de Bragg (Équation 2.1).
La diffraction de ces électrons va former sur un écran au phosphore des lignes que l'on nomme les « lignes de Kikuchi », qui pourront être indexées, lorsque la surface analysée possède une qualité cristalline élevée.
Dans notre cas, l'échantillon a été poli miroir à l'aide du protocole 2 de polissage de du paragraphe 2.3.2. De plus, dans le but d'améliorer la résolution spatiale, une fine couche de carbone ($< 2\,\text{nm}$) a été déposée.

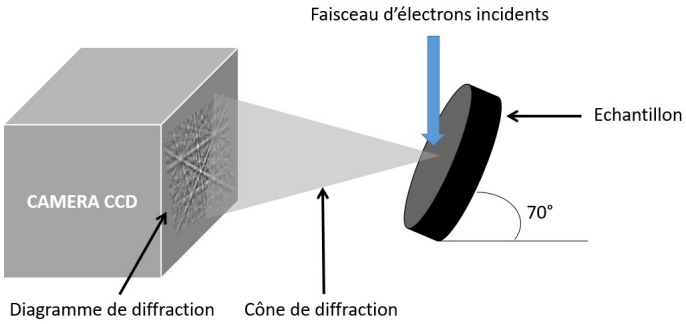


FIGURE 2.12 – Principe de l'EBSD.

Microscope Électronique en Transmission

Lors de cette étude, l'observation d'une lame mince de β-$FeSi_2$ a été réalisée à Toulouse au centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing (UAR, Unité d'Appui à la Recherche). Un microscope électronique en transmission à émission de champ JEOL 2100 F a été utilisé afin de déterminer la taille des grains d'un échantillon nanostructuré.
Le Microscope Électronique en Transmission (MET) est souvent utilisé pour l'observation de la structure d'un échantillon à l'échelle atomique. Néanmoins, il nécessite une préparation des échantillons massifs plus fastidieuse car les échantillons doivent être amincis jusqu'à être transparents pour le flux d'électrons.
En effet, cette fois-ci, ce sont les électrons traversant l'échantillon (transmis) qui vont être détectés afin d'analyser la composition, la structure ou encore la morphologie de l'échantillon.

La préparation des échantillons. Elle a été réalisée au centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing. Les deux techniques suivantes ont été utilisées :

— la préparation classique. Elle consiste à découper l'échantillon en carré de 3 mm de côté. Ensuite, il est aminci par polissage mécanique puis ionique pour obtenir une cuvette transparente aux électrons.

— la préparation FIB (Faisceau d'Ions Focalisés). Les échantillons ont été préparés à l'aide d'un FEI Helios NanoLab600i à double faisceau SEM FIB équipé d'un micromanipulateur EasyLift pour un soulèvement *in situ*.

  Dans un premier temps, une couche de carbone de 20 nm d'épaisseur sur une surface de 20 µm × 2 µm a été déposée. Dans un second temps, le faisceau d'ions a ensuite été utilisé pour déposer une couche de Pt de 3 µm d'épaisseur sur la même zone.

2.4 Caractérisations thermoélectriques

2.4.1 Électriques

La résistivité électrique

La résistivité électrique (ρ) a été mesurée à l'aide d'un appareil conçu au laboratoire (voir Figure 2.13). Il utilise la méthode Van der Pauw [253] qui consiste à injecter un courant électrique, I, puis à mesurer la différence de potentiel, U, qui en découle. La mesure a été réalisée grâce à quatre pointes en tungstène, montées sur ressort, en contact avec l'échantillon par pression mécanique. Ainsi, les courants suivants ont été injectés : I_{AB}, I_{BC}, I_{CD} et I_{DA} ; ce qui a généré les tensions suivantes : U_{CD}, U_{DA}, U_{AB}

et U_{BC}, respectivement. Cela dans le but de calculer la résistance (loi d'Ohm, $U = RI$) dans les 4 configurations selon la relation 2.8 puis de déterminer la résistance moyenne.

$$R_{AB,CD} = \frac{\overbrace{U_{CD}}^{Mesurée}}{\underbrace{I_{AB}}_{Injecté}} \tag{2.8}$$

Pour calculer la résistivité électrique, l'équation 2.9 est utilisée :

$$\rho = \frac{\pi \times e \times R_{moy}}{ln(2)} \times f \quad \text{et} \quad f = 1 \quad \text{si} \quad \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} < 1,5 \tag{2.9}$$

avec :

ρ	:	Résistivité électrique (mΩ·cm)
e	:	Épaisseur de l'échantillon (mm)
f	:	Facteur de forme
R_{moy}	:	Résistance électrique moyenne (Ω)

Pour réaliser ce type de mesure, certaines conditions doivent être respectées :

— Les deux faces de l'échantillon doivent être parallèles,

— Positionner les contact (pointes en W) au plus proche des bords de l'échantillon,

— La dimension des contacts doit être très faible devant la dimension de l'échantillon.

— Les 4 contacts doivent former une croix comme le montre la Figure 2.13

Ainsi, cette technique de mesure est aussi bien adaptée aux matériaux massifs (pastilles suffisamment fines) qu'aux couches minces.
Enfin, la température est mesurée au plus proche de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple de type K.

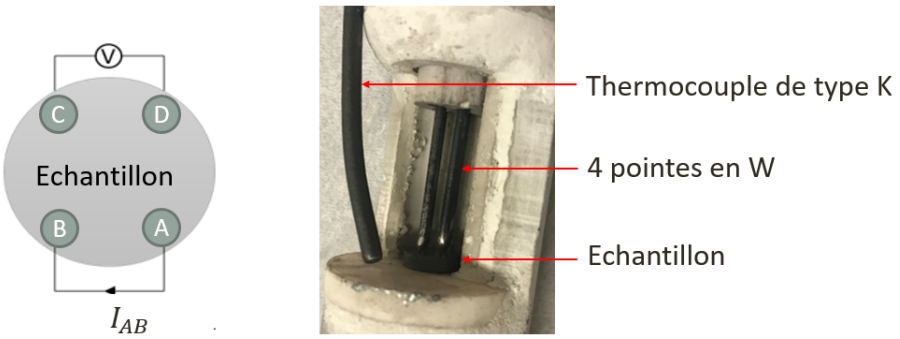


FIGURE 2.13 – Principe de la mesure de résistivité électrique par la méthode Van der Pauw.

Lors des mesures de résistivité électrique, l'enceinte a été placée sous vide primaire dynamique (P $\leq$ 0,1 mbar). Le type de cycle thermique utilisé est représenté sur la Figure 2.14. Ce cycle thermique a été utilisé pour la quasi-totalité des échantillons avec

une variable, la température à atteindre. En effet, certains échantillons ont été caractérisés à une température plus faible, par exemple Bi_2Te_3 pour lequel les caractérisations ont été réalisées jusqu'à maximum T = 350 °C.

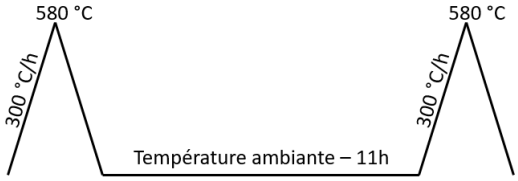


FIGURE 2.14 – Cycle thermique pour les mesures de résistivité électrique.

Le coefficient de Seebeck

La mesure du coefficient de Seebeck a été réalisée à l'aide d'un dispositif conçu au laboratoire (voir Figure 2.15). Il consiste à appliquer un gradient de température, par chauffage d'une face de la pastille à l'aide d'une lampe halogène. Les thermocouples, placés sur chacune des faces de la pastille (un du côté chaud, l'autre du côté froid) vont mesurer la différence de température entre les deux faces ainsi que la différence de potentiel (voir Figure 2.16).

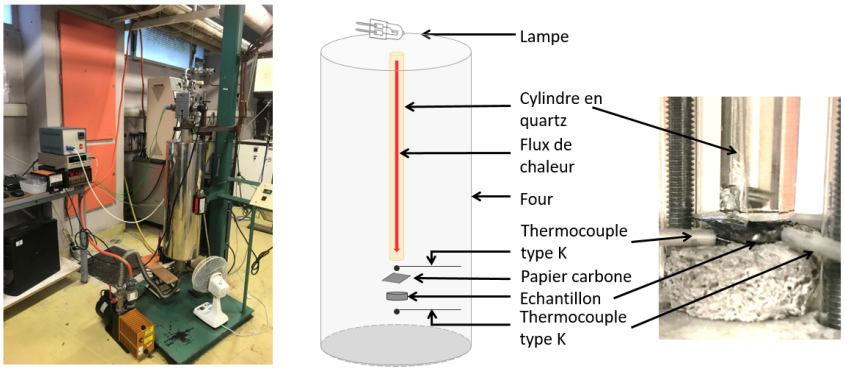


FIGURE 2.15 – Dispositif de mesure du coefficient de Seebeck.

Le dispositif utilisé est constitué de :

— Une lampe halogène, qui va permettre de chauffer une face de l'échantillon pour obtenir un gradient de température

— Un cylindre en quartz, pour assurer la propagation de la chaleur générée par la lampe

— Deux thermocouples Alumel/Chromel pour mesurer la température du coté chaud et froid

— Un four, pour réaliser les mesures en température

— Un nanovoltmètre pour mesurer la différence de potentiel (ddp) générée par le gradient de température entre les deux faces du matériau c'est-à-dire aux bornes des thermocouples

— Un générateur de puissance avec un équipement de régulation pour délivrer la puissance voulue par la lampe

Le fait d'imposer un gradient de température et de mesurer la ddp permet de calculer le coefficient de Seebeck de l'échantillon. En réalité, c'est un peu plus complexe que cela, car il n'est pas possible d'avoir directement accès au coefficient de Seebeck du matériau. En pratique, c'est la ddp entre les fils de chromel de chacun des deux thermocouples qui est mesurée (idem pour l'alumel). En conséquence, la différence de potentiel mesurée permet de connaitre le coefficient de Seebeck du chromel et de l'échantillon ((Equation 2.10)). Ensuite, une correction est appliquée pour supprimer la contribution du chromel [254, 255] ainsi le coefficient de Seebeck de l'échantillon peut être déterminé.

$$\alpha_S - \alpha_C = \frac{dV}{dT} \quad \text{lorsque } dT \text{ tend vers } 0 \tag{2.10}$$

avec :

α_S	:	Coefficient de Seebeck de l'échantillon (µV·K^{-1})
α_C	:	Coefficient de Seebeck du Chromel (µV·K^{-1})
dV	:	Ddp aux bornes du Chromel (µV)
dT	:	Gradient de température (K)

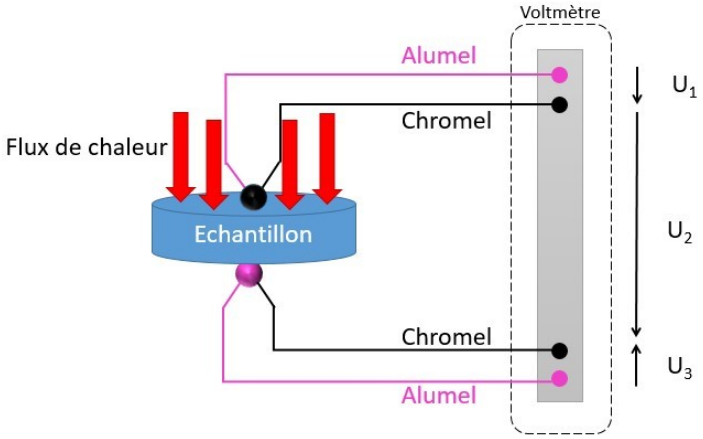


FIGURE 2.16 – Principe de mesure du coefficient de Seebeck.

Grâce à ce dispositif, les mesures de coefficient de Seebeck ont été réalisées avec un gradient de $\Delta T = 5\,°C$. En effet, le gradient de température doit être faible devant la température ($\Delta T << T$).
Sur la Figure 2.15, il est à noter qu'une feuille de papier carbone (Papyex®) a été insérée entre le thermocouple et l'échantillon. Le papier carbone étant noir, il permet une bonne absorption des photons. Ainsi, il assure l'homogénéité de la température à la surface de l'échantillon. De plus, il joue le rôle d'électrode en assurant un bon contact entre le thermocouple de type K (c'est-à-dire Alumel/Chromel) et l'échantillon.
Les mesures ont été réalisées sous vide primaire dynamique (P=1.10^{-2} mbar).

2.4.2 Thermiques

La conductivité thermique

La conductivité thermique a été mesurée au NIMS (Tsukuba, JP) et a été obtenue indirectement à partir de la mesure de la diffusivité thermique, de la chaleur spécifique et de la densité des matériaux à l'aide de la relation 2.11.

$$\kappa = D \times \varrho \times C_p \tag{2.11}$$

avec :

κ	:	Conductivité thermique ($W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$)
D	:	Diffusivité thermique ($m^2{\cdot}s^{-1}$)
ϱ	:	Masse volumique du matériau ($kg{\cdot}m^{-3}$)
C_p	:	Capacité calorifique ($J{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$)

La mesure de diffusivité thermique a été réalisée à l'aide de la technique Laser Flash avec l'appareil LFA 467 HyperFlash® dont le principe est donné ci-dessous. Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées à l'aide d'une référence NETZSCH LFA-reference-sample Pyroceram 9606 ($\varnothing = 8\,mm$ et $e = 2\,mm$). Enfin, la densité a été mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède (section 2.5.3).

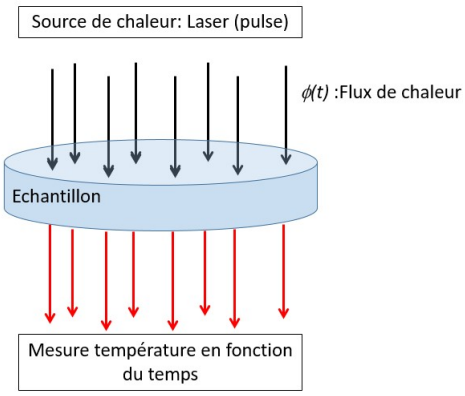


FIGURE 2.17 – Principe de la mesure de la conductivité thermique. Inspiré de [256, 257].

La technique Laser Flash permet de mesurer la diffusivité thermique d'un matériau qui caractérise la vitesse à laquelle se propage la chaleur.

Dans des conditions adiabatiques, c'est-à-dire sans perte de chaleur, il a été montré par Parker *et al.* [258] en 1961 que :

$$D = \frac{1,38 \times e^2}{\pi^2 \times t_{1/2}} \tag{2.12}$$

avec :

D	:	Diffusivité thermique ($mm^2 \cdot s^{-1}$)
e	:	Epaisseur de l'échantillon (mm)
$t_{1/2}$	:	Temps necessaire à l'échantillon pour atteindre 50 % de la température maximale (s)

Lorsqu'une face de l'échantillon est soumise à un pulse laser de forte intensité et courte durée, l'échantillon va s'échauffer et grâce à la mesure de la température sur l'autre face du matériau, comme le montre la Figure 2.17, la diffusivité thermique est déterminée.
Cependant, expérimentalement, nous sommes rarement dans des conditions adiabatiques. Ainsi, un dépôt de noir de carbone est réalisé à la surface de l'échantillon afin de maximiser l'absorption de la chaleur au travers de l'échantillon.

ATG/DSC

La thermogravimétrie est une technique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Dans notre cas, elle nous a permis d'estimer la température à partir de laquelle une poudre de disiliciure de fer s'oxyde. Cette étude a été réalisée sous atmosphère inerte (flux d'argon) dans un premier temps puis sous air dans un deuxième temps.
Le principe de l'ATG repose sur la mesure de la masse de l'échantillon dans une enceinte sous atmosphère contrôlée au cours d'un cycle de température. Lorsque il y a un gain de masse, cela signifie soit qu'il y a adsorption de molécules de gaz, soit une oxydation par exemple. A l'inverse, si une perte de masse est détectée, une désorption des molécules de gaz s'est produite, soit une réduction ou une décomposition par exemple. Lors de cette mesure, il est possible de contrôler le profil de température (chauffage, refroidissement, isotherme, rampe) ainsi que l'atmosphère de l'enceinte (flux d'air, d'argon, débit du gaz).
La DSC, quant à elle, repose sur la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence quand ils sont soumis à un même profil de température. Elle donne des informations sur la chaleur de transformation ou encore la détermination de la capacité calorifique (C_p).

Pour réaliser ces analyses, l'appareil Netzsch STA 449 F1 a été utilisé, Figure 2.18. Cet instrument a permis de coupler l'ATG à des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ainsi l'ATG peut détecter certaines transformations, telles que l'oxydation, la désorption, la sublimation ou encore l'évaporation, qui peuvent avoir lieu dans une atmosphère et une température donnée, et le couplage DSC permet de détecter la fusion ou encore la cristallisation qui, elles, n'impliquent pas de variation de masse.

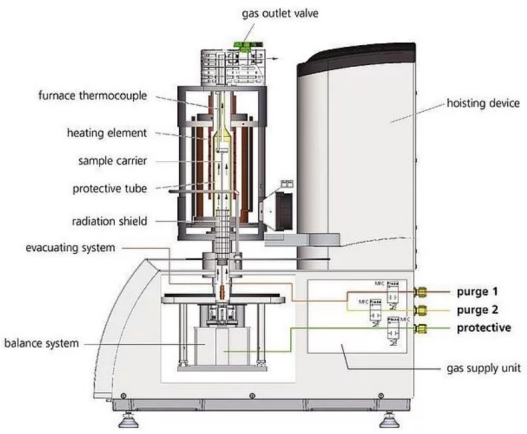


FIGURE 2.18 – Appareil d'analyse thermogravimétrique couplé DSC. Netzsch STA 449 F1 [259].

2.5 Caractérisations complémentaires

2.5.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur l'interaction entre la lumière et la matière. Elle permet l'étude de la dynamique de réseau.
Une source lumineuse monochromatique rectiligne (laser) est utilisée. Lorsque les photons entrent en contact avec le composé, trois cas de figures peuvent se produire :

— Les photons peuvent être, en partie, réfléchis

— Les photons peuvent être, en partie, absorbés

— Les photons peuvent être, en partie, diffusés

Lorsqu'ils sont diffusés, ils peuvent, soit conserver leur énergie, on parle de diffusion Rayleigh (diffusion élastique), soit être diffusés avec une longueur d'onde différente. Ainsi, un échange d'énergie entre les photons et les électrons des atomes à lieu, c'est une diffusion inélastique de la lumière (pas de conservation de l'énergie), aussi appelé l'effet Raman.
Si les photons sont diffusés avec une énergie plus faible que l'énergie du photon incident, la longueur d'onde des photons diffusés sera plus élevée ($E = hc/\lambda$) que la longueur d'onde du laser. C'est le décalage de Stockes. A l'inverse, si l'énergie est plus élevée, donc la longueur d'onde plus faible, le décalage sera dit anti-Stockes.
Cette technique d'analyse donne accès a différentes informations sur le composé tels que les vibrations inter et intra-moléculaires au centre de la zone de Brillouin, c'est-à-dire en Γ. En conséquence, seul les phonons optiques sont concernés. Néanmoins, tous les modes optiques ne sont pas forcément observables par diffusion Raman. Ils obéissent aux règles de sélection qui dépendent de la symétrie du système étudié [260].

Le spectromètre Raman utilisé est un Horiba Jobin Yvon - LabRAM ARAMIS. Son détecteur C.C.D (Charge Coupled Device) refroidi par module à effet Peltier permet

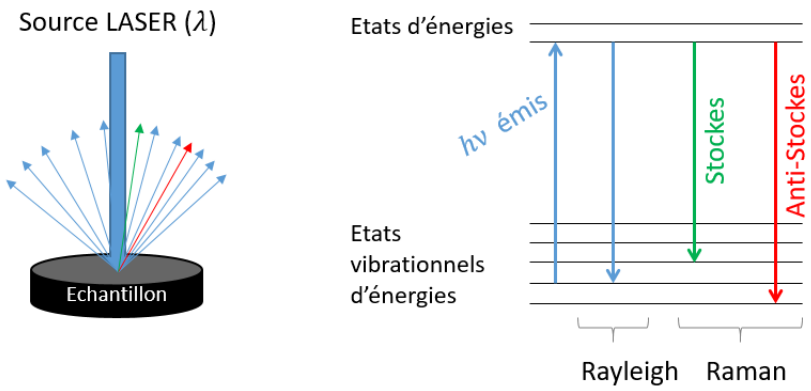


FIGURE 2.19 – Principe de la diffusion élastique (effet Rayleigh) et inélastique (effet Raman) des photons - Tiré de [261].

de limiter le bruit sur les mesures.
Un spectre Raman est composé de bandes vibrationnelles dont la position permet d'identifier le matériau. La largeur à mi-hauteur permet d'avoir des informations sur le désordre structural au sein du matériau tel que la détermination du temps de vie des différents modes vibrationnels qui va dépendre de l'anharmonicité, des interactions phonons-électrons, du désordre et de la taille des grains.
Il est à noter qu'un décalage en fréquence peut-être le résultat d'un échauffement ou encore de contraintes mécaniques.
Enfin, dans le cas de la caractérisation des NTC, cette technique est fréquemment utilisée afin de déterminer la qualité structurale des échantillons mais également le diamètre des NTC [262], en particulier grâce à l'analyse des modes de respiration radiale (RBM), aux faibles nombres d'onde.

2.5.2 Micro-dureté Vickers

La micro-dureté Vickers a été calculée à partir des mesures réalisées à l'aide d'un testeur de dureté Micro-Vickers Mitutoyo HM-220 (Figure 3.19).
Le principe de cette technique consiste à appliquer une charge en poussant un pénétrateur en diamant dans l'échantillon dont la surface a préalablement été polie (dans notre cas, mécaniquement en utilisant le protocole 1 section 2.3.2 sans aller jusqu'à la finition miroir). Le diamant est maintenu dans le matériau pendant t = 10 s pour être ensuite relâché. Le pénétrateur en diamant est en forme de pyramide de base carrée et d'angle au sommet entre faces de 136° d'où une empreinte en forme de pyramide. Les mesures des deux diagonales de l'empreinte sont déterminées par traitement d'images (ces dernières étant réalisées à l'aide d'un microscope optique). Ensuite, la micro-dureté

est calculée selon la formule 2.13 :

$$HV = \frac{2F * sin(\frac{136}{2})}{d^2} = 1.854 * \frac{F}{d^2} \tag{2.13}$$

avec :

F	:	Force appliquée (N)
d	:	Moyenne des diagonales (mm)

Ici, la masse appliquée est m = 0,2 kg et la micro-dureté est exprimée en GPa. A ce propos, la différence entre les essais de dureté et de micro-dureté dépend de la charge de la force appliquée.

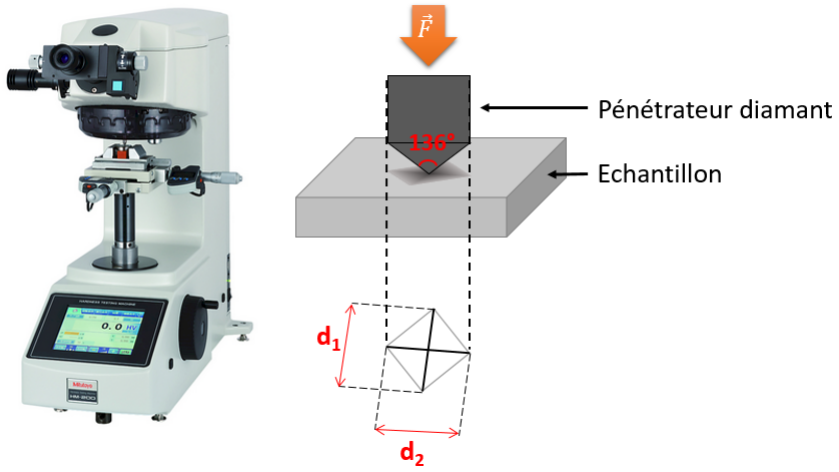


FIGURE 2.20 – Principe des mesures de dureté Vickers.

2.5.3 Mesure de la masse volumique

Pour mesurer la masse volumique des échantillons, différentes techniques ont été utilisées en fonction du type d'échantillon à analyser.

Le pycnomètre

Pour les poudres, un pycnomètre Micromeritics, AccuPyc II 1340 à He (Figure 2.21a) a été utilisé au sein de l'équipe NNCED de Toulouse. Le principe de la mesure de densité à l'aide d'un pycnomètre est basé sur la mesure du volume de gaz déplacé entre la cellule contenant l'échantillon et la cellule d'expansion.

Dans un premier temps un blanc est réalisé afin de calibrer l'instrument. Dans un deuxième temps les mesures sont réalisées. Pour cela, une masse m_{ech} de l'échantillon est introduite dans la cellule. Un cycle de 10 purges à l'hélium est réalisé, à P_{atm}, dans le but de chasser l'air. Ensuite, un cycle de 10 mesures avec de l'hélium est réalisé. Ainsi, de l'hélium est injecté dans la cellule contenant l'échantillon, à P_1 = 1,310 04 bar,

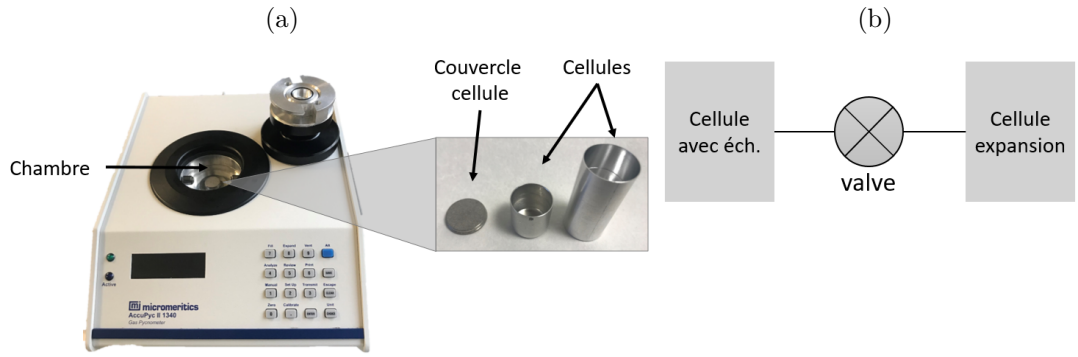


FIGURE 2.21 – (a) Pycnomètre Micromeritics, AccuPyc II 1340 à He ; (b) Schéma du principe de fonctionnement du pycnomètre.

jusqu'à remplissage. Ensuite, la vanne située entre la cellule contenant l'échantillon et la cellule d'expansion s'ouvre. Il y a donc expansion du gaz à la pression P_2.
Ainsi, le volume de l'échantillon peut être calculé à partir de l'équation suivante [263] :

$$V_{ech} = V_{cel} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \tag{2.14}$$

Enfin, connaissant la masse de l'échantillon, la masse volumique peut être calculée :

$$\varrho_{ech} = \frac{m_{ech}}{V_{ech}} \tag{2.15}$$

La méthode géométrique

Pour les échantillons massifs, après frittage SPS, leur masse volumique est déterminée par méthode géométrique dans un premier temps. Cette méthode permet d'avoir une mesure approximative de la masse volumique de l'échantillon. En considérant que les échantillons sont des cylindres parfaits de $\varnothing = 8\,\text{mm}$ de diamètre et de $e = 2\,\text{mm}$ de hauteur, il est possible de déterminer leur volume, la masse étant mesurée à l'aide d'une balance de précision « Pioneer Ohaus », il est possible de déterminer la masse volumique grâce aux équations suivantes :

$$\varrho = \frac{m}{V_{cylindre}} \tag{2.16}$$

avec,

$$V_{cylindre} = \frac{\pi \times e \times \varnothing^2}{4} \tag{2.17}$$

Ainsi, pour chaque échantillon, 5 mesures de hauteur sont réalisées à l'aide d'un micromètre « Mitutoyo » (résolution : 0,001 mm ; 1 mesure au centre et sur 4 bords opposés de la pastille). Le diamètre est mesuré 4 fois au minimum. Pour la hauteur et le diamètre, les valeurs mesurées sont ensuite moyennées pour obtenir une valeur moyenne finale.

Une fois la masse volumique déterminée, elle est comparée à la valeur de la littérature [118]. Si la densité relative de l'échantillon est supérieure ou égale à 90 % alors il est possible de déterminer la masse volumique de l'échantillon de manière plus précise en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède.

La méthode de la poussée d'Archimède

En utilisant la méthode de la poussée d'Archimède, la masse volumique obtenue est bien plus précise que précédemment. En effet, les pastilles sont rarement des cylindres parfaits, en conséquence cette méthode permet de prendre en considération toutes les aspérités, tous les défauts de la pastille et d'avoir une mesure de qualité.

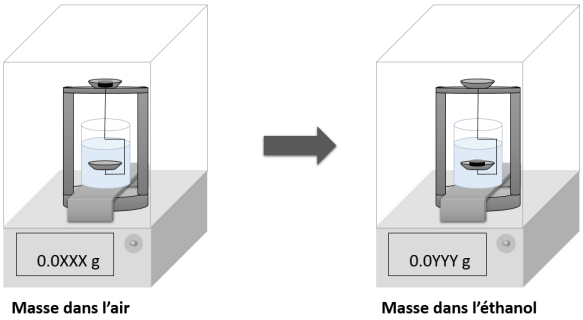


FIGURE 2.22 – Principe de la mesure de la masse volumique d'un corps solide par la méthode d'Archimède.

Néanmoins cette méthode n'est utilisée que lorsque une densité géométrique $\geq 90\,\%$. La détermination d'un volume par la méthode de la poussée d'Archimède repose sur le principe qu'un corps immergé dans un liquide possède un poids équivalent à celui du liquide qu'il déplace.
La mesure de la masse de la pastille est tout d'abord réalisée dans l'air puis dans un liquide (Figure 2.22), ici l'éthanol. L'éthanol a été choisi car, comparé à l'eau, il permet de diminuer la formation de bulles d'air autour de la pastille (ce qui fausserait les résultats obtenus). La température est constamment mesurée à l'aide d'un thermomètre (car $\varrho_{liquide}$ Eq. 2.18 varie avec la température).
Une fois les deux mesures réalisées, la pastille est séchée et les mesures sont réitérées une dizaine de fois.

$$\varrho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{liquide}} \times \varrho_{liquide} \tag{2.18}$$

avec :

ϱ	:	Masse volumique de l'échantillon (g·cm^{-3})
m_{air}	:	Masse de l'échantillon dans l'air (g)
$m_{liquide}$	:	Masse de l'échantillon dans le liquide choisi (g)
$\varrho_{liquide}$	:	Masse volumique du liquide choisi (g·cm^{-3})

Chapitre 3

Voies de synthèse de β-$FeSi_2$ nanostructuré et de ses alliages

Comme énoncé dans le Chapitre 1, un matériau nanostructuré présente une augmentation du nombre d'interfaces ce qui favorise la diffusion des phonons. En conséquence, la conductivité thermique peut être réduite. Dans notre étude, nous avons eu recours à deux procédés de synthèse incluant le broyage mécanique (pour réduire la taille des cristallites) et le frittage SPS à basse température et haute pression (pour mettre en forme tout en maintenant la nanostructuration). Ce chapitre explore les voies d'optimisation de ces deux procédés de synthèse pour former le composé β-$FeSi_2$ et ses alliages, il se divise en trois parties. La première partie traite de la synthèse conventionnelle pour produire β-$FeSi_2$ nanostructuré. La seconde partie est dédiée à la synthèse de β-$FeSi_2$ nanostructuré par frittage réactionnel à l'aide du SPS. Enfin, la troisième partie est dédiée à la synthèse de β-$FeSi_2$ substitué au Co et à Al dans le but d'augmenter le facteur de puissance de β-$FeSi_2$. Ces deux éléments chimiques ont été choisis comme substituants car d'après les données de la littérature, ils permettent d'obtenir un ZT de 0,3 et 0,2 (respectivement).

Dans la suite de ce chapitre, la nomenclature des échantillons se fera de la façon suivante :
S/PX-C ou SX-IS ou SX-substituant-C ou SX-substituant-IS
« S » pour sample ou « P » dans le cas d'une poudre ;
« X » chiffre qui sera incrémenté ;
« substituant » par exemple Al lorsque l'aluminium est utilisé comme substituant ;
« C » pour synthèse Conventionnelle ;
« IS » pour synthèse *In Situ* SPS.

La synthèse d'échantillons dit de « référence » a été décidée afin de pouvoir comparer et mieux comprendre les résultats obtenus.

Ainsi, un échantillon similaire (même poudre de départ, masse volumique similaire, et même méthode de synthèse) a été recuit, sous vide secondaire, à T = 850 °C pendant t = 72 h dans le cas de β-FeSi$_2$ pur (soit S6-C), l'échantillon de référence est noté AS35-C, dans le cas des échantillons substitués Co (soit S23-Co-C et S24-Co-IS) les échantillons de référence sont notés AS27-Co-C et AS26-Co-IS. Enfin, dans le cas de l'échantillon substitué Al (soit S22-Al-IS) l'échantillon de référence est noté AS25-Al-IS. La lettre « A » est ajoutée au début du code échantillon pour signaler que c'est un échantillon « recuit (Annealed en anglais) ».

3.1 Synthèse conventionnelle et nanostructuration de l'alliage β-FeSi$_2$

Comme nous le montre la Figure 3.1, la synthèse de β-FeSi$_2$ se décompose en 4 étapes.
L'observation du diagramme de phase de Fe-Si (sous-section 1.6.1 - Figure 1.21), montre qu'il n'est pas possible d'obtenir la phase β-FeSi$_2$ directement étant donné que ce composé présente un point de fusion non congruent eutectique à 1212 °C. Ainsi, il est nécessaire d'ajouter une étape de recuit après la fusion au four à arc, afin de promouvoir la phase β-FeSi$_2$. Ensuite, un broyage mécanique est réalisé afin de réduire la taille des cristallites. Enfin, un frittage est réalisé afin d'obtenir un matériau massif et dense.

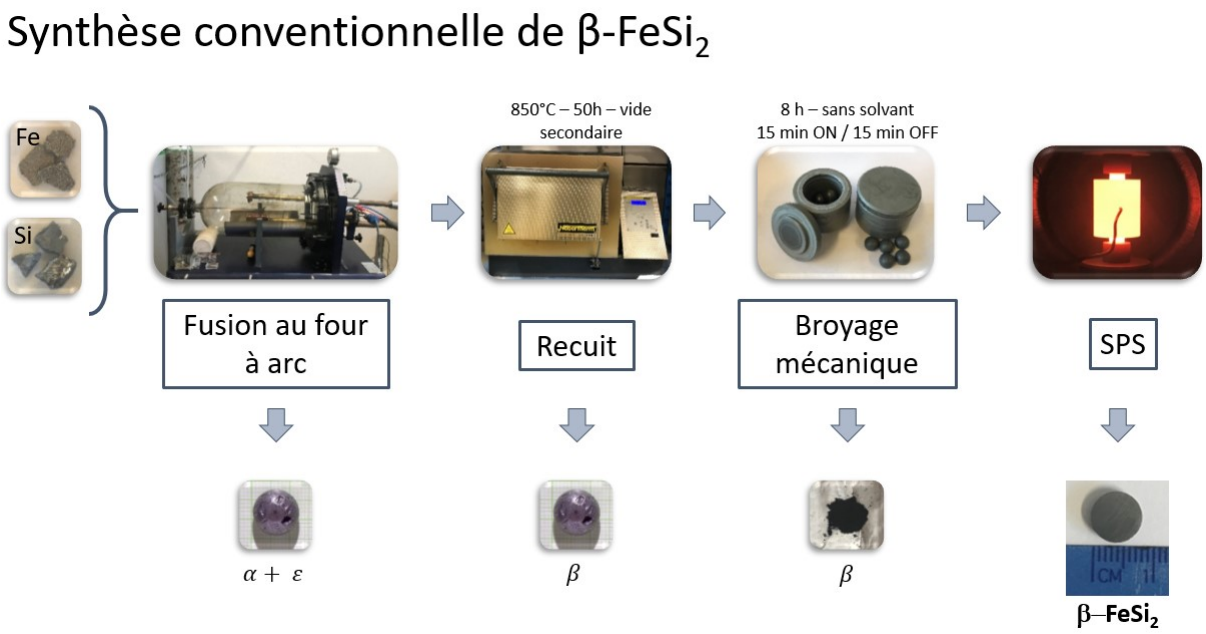


FIGURE 3.1 – Schéma des différentes étapes de la synthèse conventionnelle de β-FeSi$_2$.

3.1.1 Fusion au four à arc

La Figure 3.2a montre que le « bouton » formé est de couleur argentée. La Figure 3.2b, quant à elle, représente une coupe de ce bouton, observée par microscope optique après une attaque chimique de 1,5 min dans un mélange HNO_3(65 %) : HF(40 %) : H_20 (1 : 1 : 2). On observe la présence d'une structure eutectique composée des phases α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi. Lorsque la composition est proche de la stœchiométrie et que la vitesse de refroidissement est lente [115], la croissance de ϵ-FeSi est réalisée sous forme de dendrites (observées ici) avec une matrice α-Fe_2Si_5 ou encore une structure eutectique composée des deux phases.

(a) (b)

FIGURE 3.2 – (a) Image d'un bouton composé des phases α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi après fusion au four à arc ; (b) Image obtenue par microscopie optique sur une surface après attaque chimique montrant les fissures et les différentes phases.

Pour confirmer la présence des phases α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi, une analyse par diffraction des rayons X est réalisée sur l'échantillon obtenu après four à arc. Pour cela, il est broyé à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate. Ainsi, la diffraction est réalisée sur poudre. Le diffractogramme présenté sur la Figure 3.3 est typique des échantillons obtenus après four à arc et confirme la présence des phases α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi.
La proportion massique de chaque phase a été déterminée par affinement de type Rietveld (voir Annexe 1) et montre que l'échantillon est constitué de ≈ 80 % et ≈ 20 % de α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi, respectivement.
Les paramètres cristallographiques de ces phases sont donnés dans le Tableau 3.1, nous pouvons noter qu'ils sont en accord avec les données de la littérature [264, 265].

TABLEAU 3.1 – Tableau récapitulatif des paramètres de maille (a,b,c), du volume et de la masse volumique de α-Fe_2Si_5, ϵ-FeSi et β-$FeSi_2$ obtenus par affinement Rietveld. Ces valeurs sont comparées aux données de la littérature.

	α-Fe_2Si_5 (exp)	α-Fe_2Si_5 [264]	ϵ-FeSi (exp)	ϵ-FeSi [265]	β-$FeSi_2$ (exp)	β-$FeSi_2$ [118]
a (Å)	2,68982 (25)	2,696	4,47730 (53)	4,495	9,87705 (102)	9,863 (7)
b (Å)	2,68982 (25)	2,696	4,47730 (53)	4,495	7,80096 (106)	7,791 (6)
c (Å)	5,13149 (76)	5,147	4,47730 (53)	4,495	7,83584 (129)	7,833 (6)
V (Å^3)	37,127 (7)	37,14	89,753 (18)	90,82	603,755 (140)	602
ϱ (g·cm^{-3})	5,010	4,972	6,212	6,21	4,93	4,93

3.1.2 Recuit

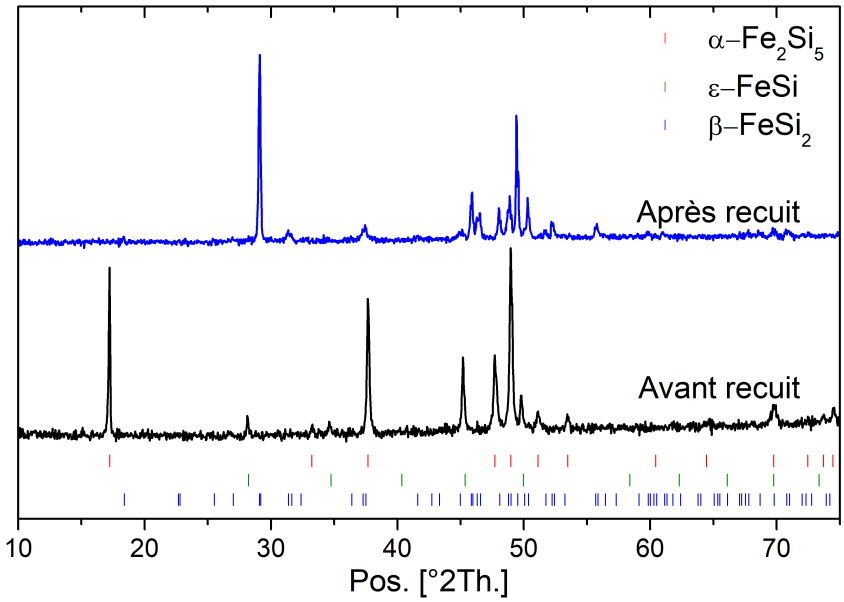


FIGURE 3.3 – Diffractogrammes d'un échantillon avant recuit (α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi) après recuit (β-$FeSi_2$).

Le « bouton » obtenu, Figure 3.2a, est ensuite scellé sous vide secondaire ($P < 6.10^{-6}$ mbar) dans un tube en quartz préalablement lavé à l'acide fluorhydrique (voir Annexe 2). Ceci, dans le but de procéder à un recuit dans un four à moufle Nabertherm à 850 °C pendant 50 h afin de promouvoir la phase β-$FeSi_2$. Le recuit est réalisé à $\approx$ 130 °C en dessous de la température de transformation de la phase basse température. Après 50 h de recuit, la transformation est quasi-complète comme le montre le diffractogramme des rayons X de la Figure 3.3. En effet, malgré un temps de recuit plutôt long il est difficile d'obtenir un composé complètement pur, il reste toujours quelques traces de la phase ϵ-FeSi malgré les précautions apportées lors de la synthèse du composé. Il existe deux hypothèses à ce phénomène, il aurait fallu (1) être en légère sur-stœchiométrie de Si (voir Chapitre 4), (2) effectuer un recuit plus long. Les données cristallographiques de β-$FeSi_2$ ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau 3.1.

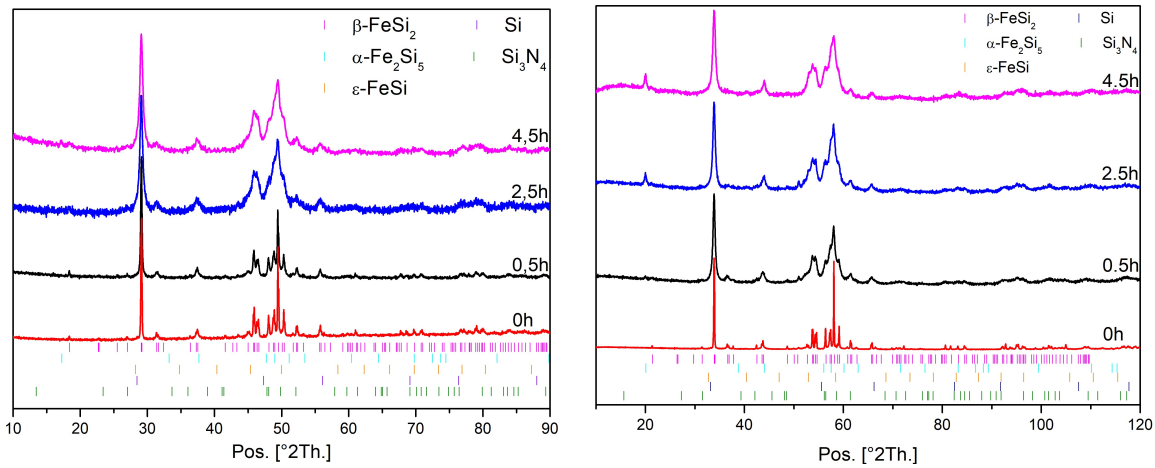
3.1.3 Broyage mécanique

Une fois le « bouton » recuit composé de la phase β-$FeSi_2$ obtenu, une étape de broyage mécanique est réalisée afin de réduire la taille des cristallites et ainsi nanostructurer le matériau. Une étude sur les conditions de broyage a d'ailleurs été réalisée.

Impact du rapport massique bille/poudre sur la taille des cristallites

Comme évoqué dans le chapitre 2, un des paramètres pouvant influencer la réduction de la taille des cristallites est le rapport massique bille/poudre.

Ici, la comparaison de deux rapports massiques bille/poudre (10/1 et 40/1) a été étudiée.
Il a été montré qu'en augmentant le rapport massique bille/poudre, une même taille de cristallite peut être atteinte dans un temps plus court [266]. Les Figures 3.4a et 3.4b montrent les diffractogrammes des rayons X des échantillons obtenus pour des rapports massiques bille/poudre de, respectivement, 10/1 et 40/1. Un fort élargissement des pics est observable dès 30 min de broyage mécanique.



(a) Diffractomètre source Cu (b) Diffractomètre source Co

FIGURE 3.4 – Diffractogrammes des rayons X des échantillons broyés avec un rapport masse de bille/masse de poudre : (a) 10/1, (b) 40/1.

Les Figures 3.5a et 3.5b montrent la taille des cristallites en fonction du temps de broyage pour les rapports 10/1 et 40/1, respectivement, déterminée par affinement Rietveld, à partir des diffractogrammes des Figures 3.4a et 3.4b. Le changement du rapport masse de bille sur masse de poudre de 10/1 à 40/1 conduit à une réduction de la taille des cristallites beaucoup plus rapide. En effet, 30 min de broyage avec le rapport 40/1 équivaut à $\approx$ 16 h de broyage avec le rapport 10/1. Néanmoins, il est à noter que dès 2,5 h de broyage avec le rapport massique 40/1, la phase α-Fe_2Si_5 est visible sur la Figure 3.4b.

La Figure 3.5a montre qu'après 32 h, la taille des cristallites peut atteindre jusqu'à $\approx$ 18 nm pour un broyage sans liquide. Dans le même temps, les micro-contraintes induites par le broyage mécanique (sans heptane) augmentent.
Dans la suite du manuscrit, les échantillons synthétisés par la méthode conventionnelle, seront issus de poudres broyées pendant 8 h avec un rapport 10/1. Ce choix nous parait être un bon compromis entre une taille de cristallites convenable (c'est-à-dire $\leq$ à 100 nm), un maintien de la phase β-$FeSi_2$, une durée de synthèse acceptable ainsi qu'une quantité de poudre relativement élevée (en augmentant le rapport massique bille/poudre par 4, la quantité de poudre récupérée est, elle, divisée par 4).

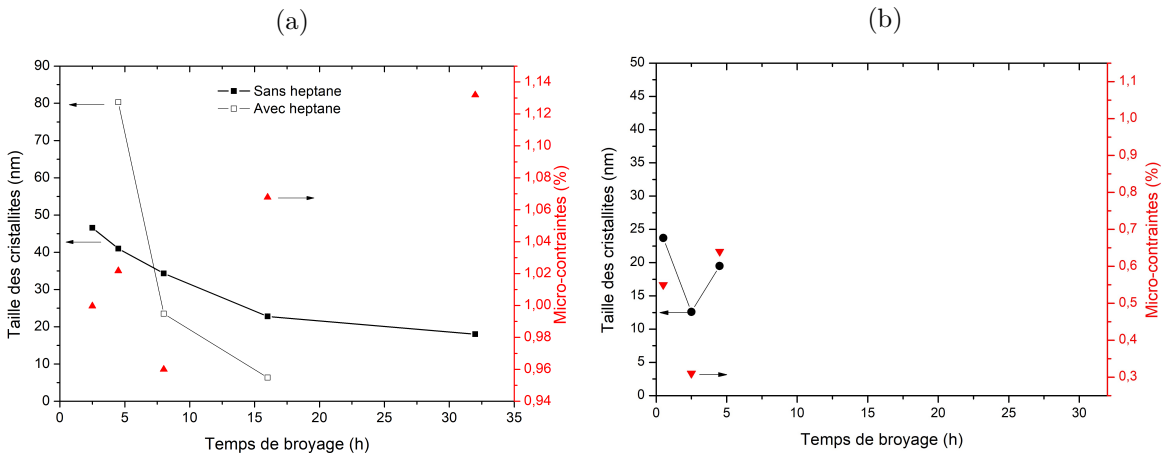


FIGURE 3.5 – Évolution de la taille des cristallites et des micro-contraintes en fonction du temps de broyage : (a) 10/1, (b) 40/1.

Broyage mécanique en présence d'un liquide

Notre objectif étant de réduire la taille des grains, nous avons choisi de réaliser un broyage mécanique en milieu liquide. En effet, dans la littérature, il a été montré que l'utilisation d'un liquide permet de diminuer considérablement la taille des particules [233, 267–269] et des cristallites [270]. De plus, l'ajout d'un liquide lors du broyage mécanique permet également de faciliter l'étape de récupération des poudres [267, 270]. En conséquence, cette approche a été explorée. Dans une jarre de broyage (en nitrure de silicium) contenant de la poudre β-FeSi$_2$, avec un rapport bille/poudre de 10/1, un volume V = 1,25 mL d'heptane a été ajouté.

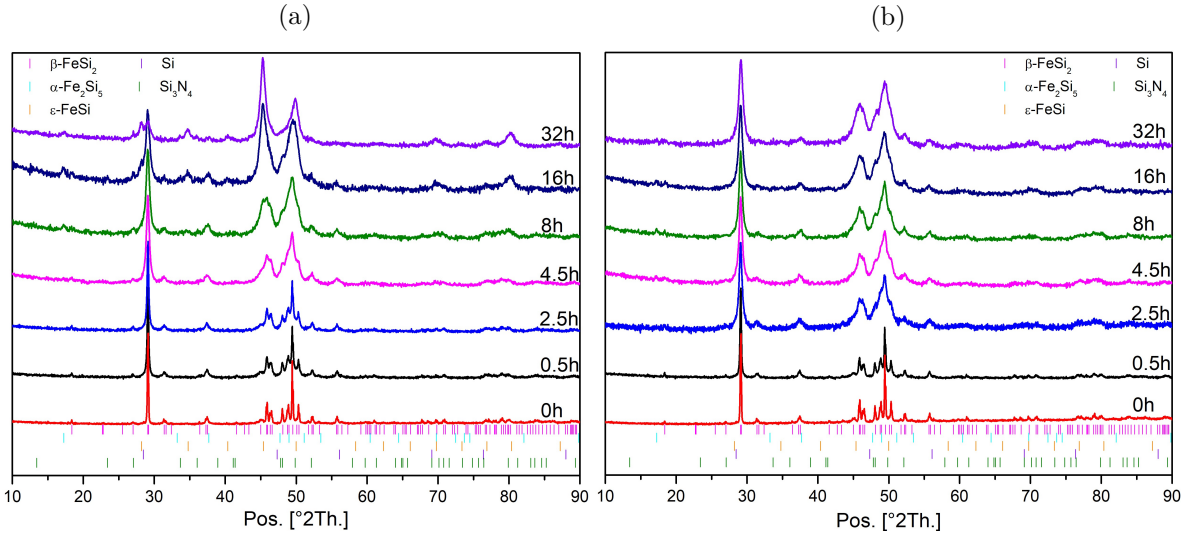


FIGURE 3.6 – Diffractogrammes des rayons X des échantillons broyés de 0,5 h à 32 h : (a) avec heptane, (b) sans heptane.

La durée totale de broyage est de 32 h. Le broyage a été stoppé, à différents temps, entre 0,5 h et 32 h de broyage, afin de caractériser la poudre. Un séchage de la poudre broyée avec heptane a été réalisé à 80 °C durant minimum 2 h. La diffraction des rayons

X a été utilisée dans le but de déterminer la présence d'une nouvelle phase ou encore la taille des cristallites ; l'observation de la morphologie de la poudre a été réalisée par microscopie. Ensuite le broyage est relancé en prenant soin d'ajouter à nouveau V = 1,25 mL d'heptane.

La Figure 3.6 montre que plus le temps de broyage augmente, plus la largeur à mi-hauteur des pics augmente également. Cet élargissement est caractéristique de la diminution de la taille des cristallites. Il est a remarquer que l'utilisation d'un liquide de broyage permet d'atteindre une taille de cristallites de 6 nm contre 23 nm, pour les mêmes conditions de broyage (Figure 3.5a), mais sans liquide, soit une diminution d'un facteur 4.
De plus, nous remarquons que pour l'échantillon broyé avec heptane (Figure 3.6a), après 8 h de broyage, les pics de ϵ-FeSi et Si sont de plus en plus visibles du fait de la décomposition de β-FeSi$_2$ (β-FeSi$_2$ → ϵ-FeSi + Si). Une contamination par Si_3N_4, issue du matériau du bol et des billes de broyage est également observée, l'expérience n'a donc pas été reproduite.
Sans liquide de broyage, Figure 3.6b, malgré les 32 h de broyage mécanique, la phase β-FeSi$_2$ est maintenue. Aucune trace de contamination par le bol ou par les billes de broyage n'est visible dans ce cas.

Enfin, à l'aide d'un dosage « flash combustion (CHNS Elemental Analysers) » l'élément carbone a pu être dosé. Il est à remarquer, que pour un échantillon broyé pendant 8 h avec V = 1,25 mL d'heptane, il est difficile de se débarrasser du solvant après broyage. En effet, d'après les données obtenues, il reste environ 1,19 % m. de carbone dans la poudre après avoir essayé différentes techniques, à savoir évaporation dans une étuve à 80 °C, évaporation dans une étuve à 80 °C sous vide primaire (P = 2.10^{-1} mbar) durant 2,5 h, lavage à l'acétone suivi de plusieurs centrifugations, pour éliminer le solvant mais sans succès.

Tableau 3.2 – Tableau récapitulatif des avantages et des inconvénients lors du broyage mécanique de β-FeSi$_2$ en présence ou en l'absence de liquide.

	Avec heptane	Sans heptane
Diminution de la taille des grains	+	+
Diminution de la taille des agrégats	+	-
Facilité à récupérer la poudre	+	-
Stabilité chimique quand t $\leq$ 8 h	+	+
Stabilité chimique quand t $\geq$ 8 h	-	+
Élimination de l'heptane	-	non concerné

Nous pouvons donc conclure que bien que l'utilisation de solvant présente de nombreux avantages (Cf. Tableau 3.2), il est préférable de ne pas utiliser d'heptane lors du

broyage mécanique car son utilisation conduit, dans notre cas, à la contamination, non négligeable, par Si_3N_4. De plus, il est difficile à éliminer ce qui entraine une contamination au carbone.

Etude de la résistance à l'oxydation de β-FeSi$_2$

Pour déterminer la résistance à l'oxydation des échantillons, une analyse ATG/DSC a été réalisée sur la poudre broyée pendant 8 h. Cette mesure a été effectuée de la température ambiante à T = 1000 °C sous flux d'argon dans un premier temps puis sous flux d'air (80 % air + 20 % argon) dans un second temps. Pour les mesures sous air et sous argon, les masses d'échantillons introduites sont de m_{air} = 35,2 mg et m_{argon} = 39 mg, respectivement.

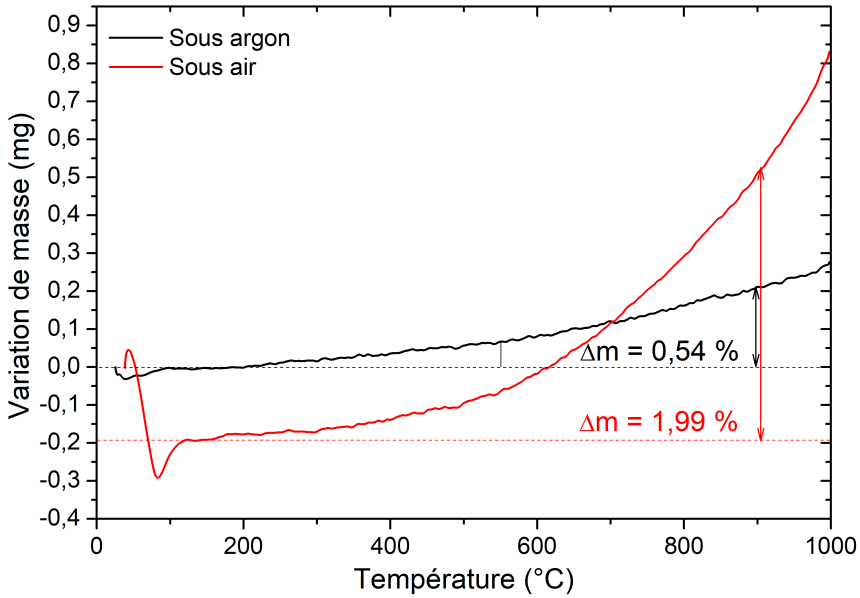


FIGURE 3.7 – Tracés ATG/DSC réalisés sous argon et sous air de la poudre β-FeSi$_2$ broyée 8 h.

La Figure 3.7 montre la variation de la masse de l'échantillon en fonction de l'atmosphère et de la température.
Sous argon, la courbe commence à croître à partir de 250 °C environ. Cette augmentation est légère jusqu'à atteindre Δm = 0,21 mg, soit 0,54 %, à T = 900 °C.
Sous air, une perte de masse est observée jusqu'à T = 100 °C. Cette dernière peut être expliquée par le séchage de l'échantillon qui devait contenir un peu d'eau. Il est à noter que la poudre utilisée pour les deux expériences est issue du même lot. Néanmoins, pour l'expérience sous argon, ce comportement est moins visible. Ce qui est attendu car l'argon a la propriété de sécher le matériau, de plus un rinçage à l'argon a été réalisé préalablement. Sous air, le gain en masse est trois fois plus important que sous argon jusqu'à atteindre Δm = 0,70 mg à T = 900 °C.
Malgré tout, ces valeurs sont faibles, elles représentent au maximum 2 % (dans le cas

sous air à T = 900 °C) de la masse de l'échantillon. De plus, il a été choisi de réaliser l'expérience sur poudre qui plus est, est nanostructurée, et non sur matériau massif car sa réactivité devrait être plus importante en raison de sa surface spécifique plus élevée.

3.1.4 Frittage

Une fois la poudre synthétisée, il faut la consolider afin de former un matériau massif nanostructuré qu'il sera possible de caractériser au niveau thermoélectrique.
Pour cela, nous avons choisi le frittage SPS qui permet de fritter les matériaux durant des temps relativement courts (quelques minutes) et de limiter la coalescence des grains et ainsi maintenir la nanostructuration.

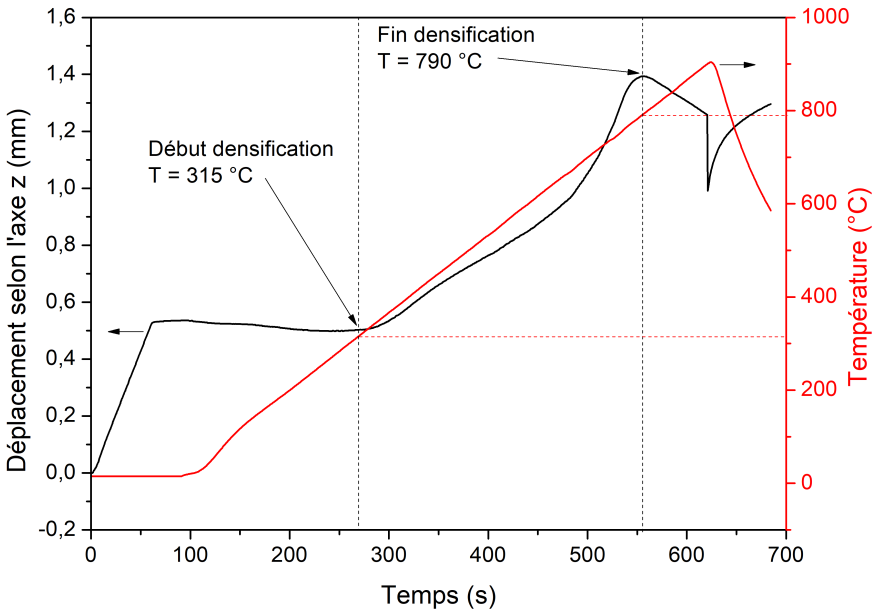


FIGURE 3.8 – Courbe de déplacement de β-FeSi$_2$.

Dans un premier temps, un essai a été réalisé à P = 50 MPa tout en augmentant progressivement la température jusqu'à 900 °C avec une rampe de montée en température de 100 °C/ min afin de déterminer la zone de densification du matériau, c'est ce que l'on appelle la courbe de déplacement (Figure 3.8). Ici, le matériau commence à se densifier à 315 °C jusqu'à atteindre sa limite de densification à 790 °C.

Ainsi, différentes conditions de température et de pression ont été testées. Seul le palier de frittage n'a pas été modifié (fixé à 5 min). Comme évoqué dans le Chapitre 2 (section 2.5.3), lorsque la densité relative est $< 90\,\%$ la méthode géométrique est utilisée pour mesurer la densité alors que si la densité relative est $> 90\,\%$, c'est la méthode d'Archimède qui est utilisée.
La densité relative présentée ici est calculée en utilisant la masse volumique obtenue par affinement de type Rietveld ainsi que la masse volumique obtenue expérimentalement

à l'aide du pycnomètre. Ces deux méthodes donnent des résultats différents $\varrho_{pycno} = 4{,}8261\,\mathrm{g{\cdot}cm^{-3}}$ et $\varrho_{Rietveld} = 4{,}896\,\mathrm{g{\cdot}cm^{-3}}$, respectivement. Ainsi, nous avons moyenné les résultats d'où les barres d'incertitudes sur les graphiques de la Figure 3.9.

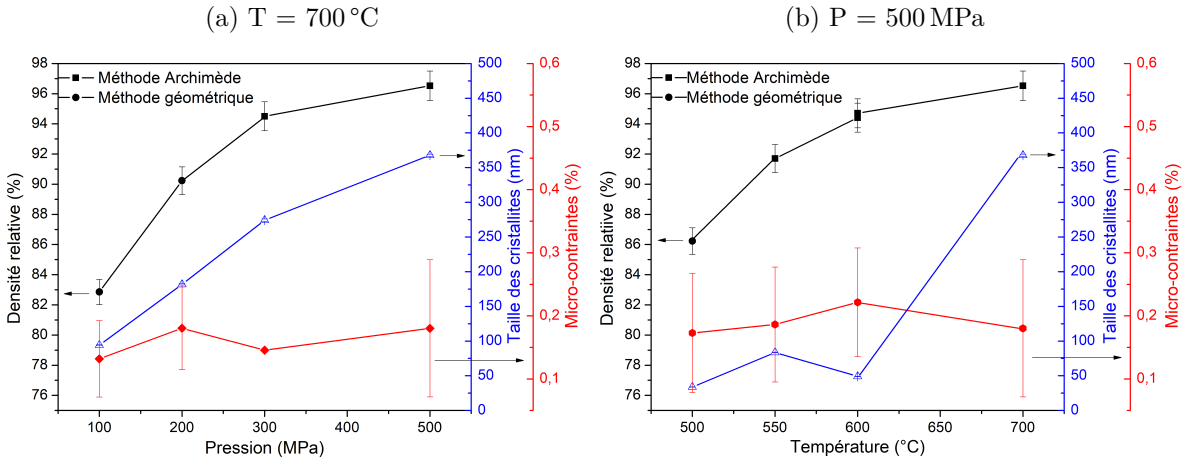


FIGURE 3.9 – Évolution de la densité relative, de la taille des cristallites et du taux de micro-contraintes de β-FeSi$_2$ en fonction de : (a) la pression de frittage , (b) la température de frittage.

Comme attendu, lorsque la pression ou la température de frittage augmente, la densité relative de l'échantillon augmente également jusqu'à atteindre un palier.

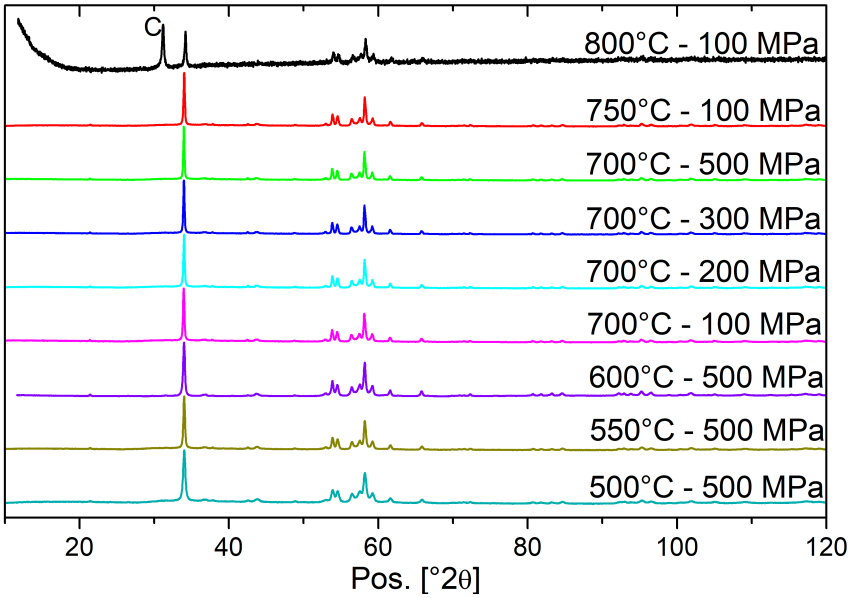


FIGURE 3.10 – Diffractogrammes des rayons X des pastilles après SPS dans différentes conditions de broyage. A noter : le diffractogramme noir est issu du Bruker D4 source Cu ; le diffractogramme violet est issu du Bruker D8 discovery source Cu, pour ces deux tracés, une conversion vers une source Co a été réalisée.

Les diffractogrammes des rayons X des pastilles après SPS (Figure 3.10) montrent un maintien de la phase β-FeSi$_2$ jusqu'à T = 800 °C sous une charge de P = 100 MPa

pendant 5 min. Les paramètres de maille ainsi que le volume de la structure cristalline de ces échantillons sont donnés dans le Tableau 3.3.

TABLEAU 3.3 – Paramètres de maille et volume de la structure cristalline de β-FeSi$_2$ déterminés par affinement Le Bail à l'aide des diffractogramme de la Figure 3.10. Excepté pour S6-C : Affinement FAULTS sur diffractogramme source Cu Kα1. Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'incertitude sur la dernière décimale.

Code échantillon	T (°C)	P (MPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)	χ^2
S1-C	750	100	9,8899 (5)	7,8134 (4)	7,8267 (4)	604,80 (5)	3,84
S2-C	700	500	9,8870 (5)	7,8184 (4)	7,8319 (6)	605,42 (7)	5,33
S3-C	700	300	9,8831 (6)	7,8133 (5)	7,8297 (4)	604,61 (6)	4,96
S4-C	700	200	9,8860 (5)	7,8159 (4)	7,8318 (5)	605,15 (6)	4,08
S5-C	700	100	9,8927 (6)	7,8142 (4)	7,8292 (4)	605,23 (6)	3,46
S6-C	600	500	9,879 (2)	7,814 (20)	7,834 (20)	604,82	6,12
S7-C	550	500	9,8930 (6)	7,8160 (4)	7,8336 (6)	605,73 (7)	3,59
S8-C	500	500	9,8936 (7)	7,8171 (5)	7,8418 (8)	606,49 (8)	2,04

Sachant que les conditions de température, de durée et de pression appliquées lors du frittage SPS peuvent mener à un fort grossissement des grains, il a fallu trouver un compromis entre des conditions pour maintenir la nanostructuration et une densité relative acceptable (soit à minima > 90 %).
La Figure 3.9 montre également la taille des cristallites ainsi que le taux de micro-contraintes obtenus par affinement Le Bail des diffractogrammes des rayons X des pastilles. A température constante, T = 700 °C, l'augmentation de la pression appliquée lors du frittage de 100 MPa à 500 MPa, engendre une augmentation de la taille des cristallites de ≈ 94 nm à ≈ 368 nm, respectivement (Figure 3.9a). A pression constante, P = 500 MPa, l'augmentation de la température de 500 °C à 700 °C entraine une augmentation de la taille des cristallites de ≈ 34 nm à ≈ 368 nm, respectivement (Figure 3.9b). Néanmoins à T = 600 °C une diminution de la taille des cristallites est observée comparé à l'échantillon fritté à T = 550 °C. Ce comportement pourrait être expliqué par des fluctuations de la puissance injectée lors du frittage SPS à T = 550 °C (voir Annexe 3). Ces deux graphiques montrent également que pour maintenir la nanostructuration, il est préférable de travailler à haute pression - basse température plutôt que haute température - basse pression.
Il est également à observer que le taux de micro-contraintes reste à peu près constant quelles que soient les conditions de frittage.
Les résultats obtenus nous ont ainsi poussés à privilégier un frittage basse température et haute pression soit T = 600 °C et P = 500 MPa. La diffraction des rayons X nous a permis d'estimer la taille des cristallites à une cinquantaine de nanomètres sur l'échantillon fritté dans ces conditions, à l'aide d'un affinement de type Rietveld.

Pour confirmer ce résultat, la microscopie électronique en transmission haute résolution (MET-HR) a été utilisée (voir Figure 3.11). L'analyse des images obtenues par MET-HR a permis de déterminer la distribution en taille des cristallites ainsi que la fréquence cumulée correspondant à la taille des grains (varie de 0 à 1). Ainsi, la fréquence cumulée montre que plus de 50 % des grains présentent une taille de grains $\leq$ 50 nm et 100 % des grains présentent une taille de grains $\leq$ 180 nm. Les mesures ont été réalisées à l'aide du logiciel « Particule2 » [271] qui permet de traiter les images pour le comptage des grains. Ainsi, près de 500 grains ont été mesurés dans le sens de la longueur et de la largeur. La taille des grains varie de 2 nm à 173 nm avec une valeur moyenne de 54 nm. Cette dernière confirme les résultats obtenus par affinement Rietveld.

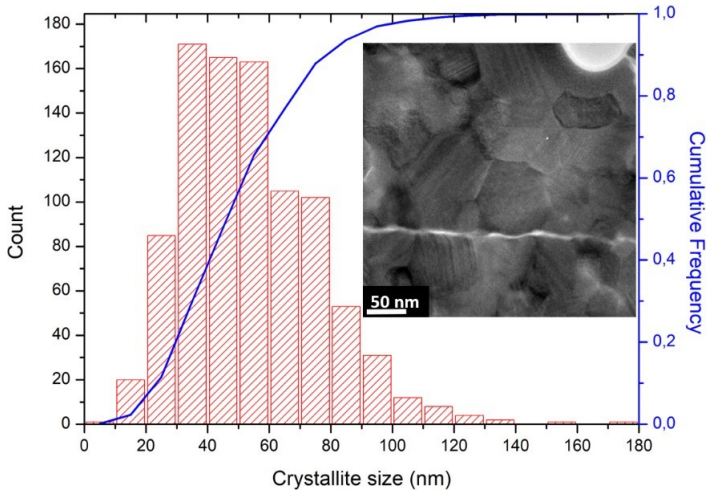


FIGURE 3.11 – Distribution en taille des cristallites de β-FeSi$_2$ (S6-C) ainsi que la fréquence cumulée. Image de β-FeSi$_2$ obtenue par MET.

Comme évoqué en introduction, un échantillon a été recuit sous vide secondaire, à T = 850 °C pendant t = 72 h pour servir de référence.

La Figure 3.12a montre le diagramme de Kikuchi de l'échantillon AS35-C, l'indexation des lignes de Kikuchi (Figure 3.12b) confirme la présence de la phase β-FeSi$_2$. L'observation de ces 2 figures montre que la diffraction des électrons se révèle difficile à certains endroits car les lignes de Kikuchi ne sont pas toujours très nettes.
D'ailleurs, l'analyse des Figures 3.12c et 3.12d, montre la présence d'un « fond continu » noir assez surprenant. Ce type d'observation peut être la conséquence d'une porosité importante au sein de l'échantillon. Or, ici, la densité relative de AS35-C atteint 93,2 %. En conséquence, l'explication n'est pas due à la porosité de l'échantillon. La deuxième hypothèse avancée est la qualité de la préparation de la surface de l'échantillon. De fait, la préparation de l'échantillon est une étape déterminante dans l'observation du diagramme de diffraction des électrons. Dans notre étude, deux méthodes de prépara-

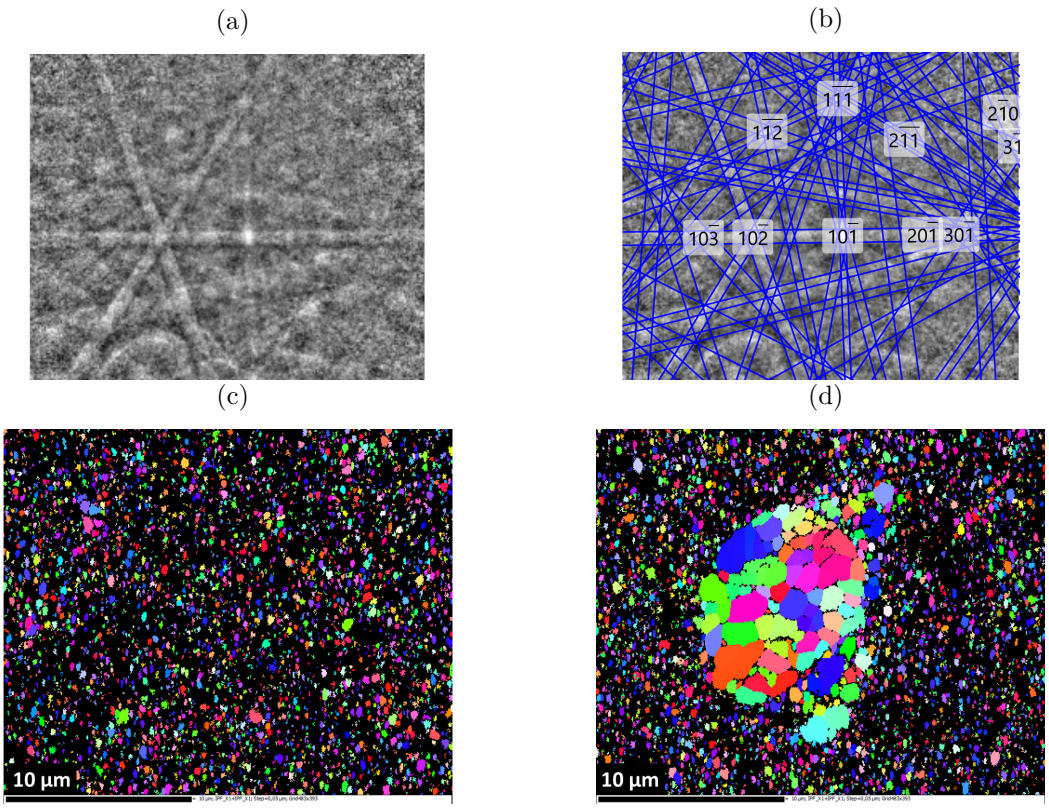


FIGURE 3.12 – Observations (a) du diagramme de diffraction (lignes de Kikuchi) de β-FeSi$_2$, (b) du diagramme de diffraction indexé de β-FeSi$_2$, (c) de l'échantillon recuit pendant 3 jours à 850 °C par EBSD sur la zone la plus représentative de l'échantillon et, (d) une autre zone présentant des grains plus grand.

tion ont été expérimentées. Dans un premier temps, l'utilisation d'un « cross-polisher » a été privilégiée mais sans résultat probant. Dans un deuxième temps, un polissage miroir avec finition à la silice colloïdale donne les résultats présentés ici, c'est-à-dire, une diffraction des électrons correcte et exploitable dans une certaine limite, la limite de résolution de l'instrument. Enfin, la dernière hypothèse est donc une taille de grains inférieure à la limite de détection de l'instrument.

C'est d'ailleurs pour cette raison que β-FeSi$_2$ nanostructuré a dû être caractérisé à l'aide d'un microscope à transmission dont une des images réalisées est présentée sur la Figure 3.11.

D'après les données obtenues par EBSD sur l'échantillon de référence(AS35-C), une taille moyenne des grains de $\approx$ 200 nm a été déterminée. Sur d'autres clichés (Figure 3.12d), la présence de gros grains dont la taille peut atteindre 2,4 µm est également observée.

3.2 Synthèse *in situ* SPS

Nous avons vu dans la section 3.1 qu'un recuit est nécessaire pour promouvoir la phase basse température β-FeSi$_2$ à cause de son point de fusion non congruent.

Néanmoins, ce temps de recuit est relativement long, 50 h dans notre cas et jusqu'à 200 h dans la littérature [177, 185, 272]).
Pour nous affranchir de cette étape de recuit, qui implique également le scellage des échantillons sous vide secondaire, nous avons exploré le frittage réactif. Cela signifie que la synthèse de β-$FeSi_2$ aura lieu lors de l'étape de frittage, soit *in situ* pendant le frittage SPS selon la procédure décrite à la Figure 3.13.

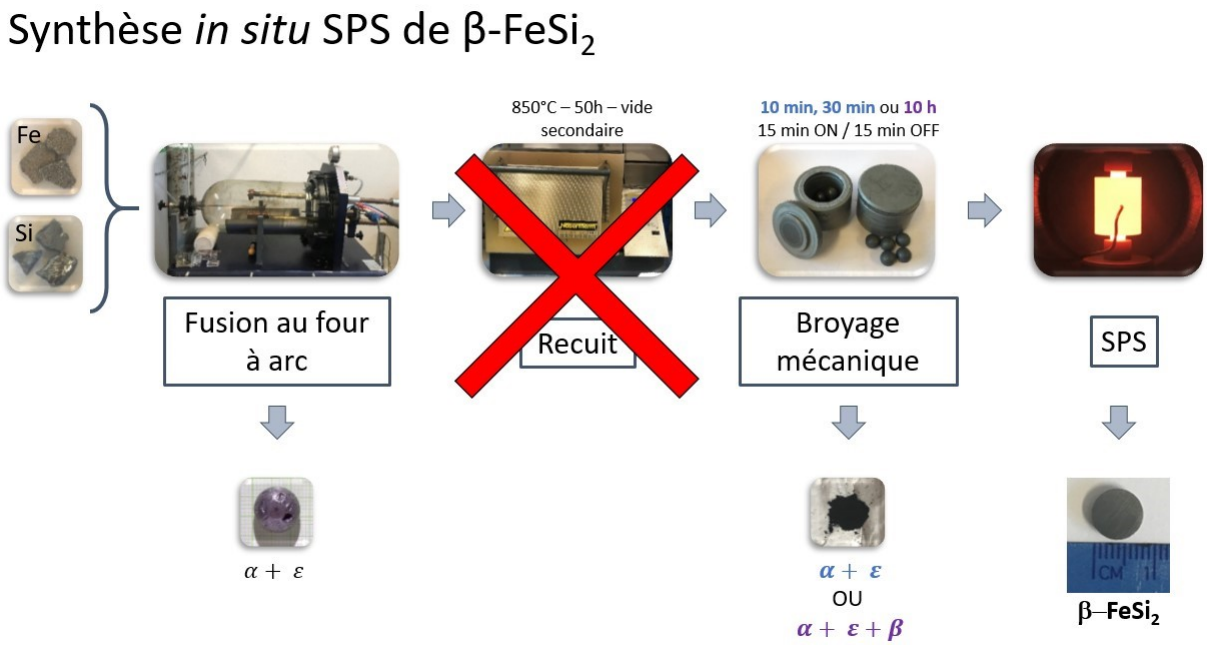


FIGURE 3.13 – Synthèse *in situ* SPS de β-$FeSi_2$.

3.2.1 Influence de la poudre de départ

Dans le but d'obtenir β-$FeSi_2$ nanostructuré, un échantillon (obtenu juste après four à arc) a été broyé pendant, 10 min, 30 min et 10 h afin d'étudier l'impact du temps de broyage sur la réactivité *in situ*. Ces poudres sont respectivement nommées P9-IS, P10-IS et P11-IS. La Figure 3.14a présente les diffractogrammes de ces poudres après broyage mécanique. Il est à remarquer qu'elles sont toutes les 3 composées de α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi et que P11-IS présente également la phase β-$FeSi_2$ après 10 h de broyage mécanique.
Ces poudres ont été frittées dans les conditions déterminées précédemment, soit 600 °C - 500 MPa - 5 min.
Notons que le code échantillon change. En effet, étant donné que les échantillons ne sont plus sous forme de poudre mais sous forme d'échantillon massif, le « P » du code échantillon s'est transformé en « S ». Néanmoins, le numéro reste inchangé, ce qui signifie que c'est le même échantillon mais sous une autre forme.

L'observation des diffractogrammes des rayons X de la Figure 3.14b et des données

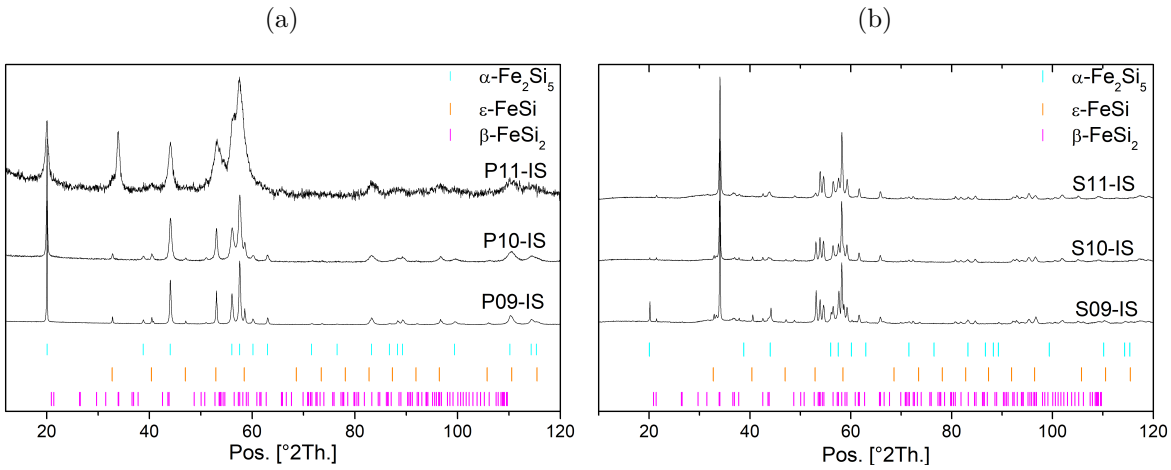


FIGURE 3.14 – Diffractogrammes des rayons X (a) des poudres broyées durant 10 min (P09-IS), 30 min (P10-IS) ou 10 h (P11-IS), (b) après frittage SPS.

du Tableau 3.4 montre que la synthèse n'est pas complète pour l'échantillon P9-IS et l'échantillon P10-IS. Ceci dit, entre ces deux échantillons, nous observons une forte diminution de la phase α-Fe_2Si_5, une diminution de la phase ϵ-FeSi et une augmentation de la phase β-$FeSi_2$. La réduction de la taille des grains, permettant d'augmenter la surface de contact et ainsi d'obtenir une meilleure réactivité entre les phases α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi, peut expliquer l'augmentation de la proportion, de 77 % à 90 %, de la phase β-$FeSi_2$.

TABLEAU 3.4 – Évolution de la proportion des phases β-$FeSi_2$, α-Fe_2Si_5, ϵ-FeSi, Si et taille des cristallites des échantillons obtenus après SPS à partir des poudres broyées pendant 10 min, 30 min ou 10 h et frittées à 600 °C - 500 MPa - 5 min.
nd : non déterminable par affinement Rietveld et/ou Le Bail.

Échantillon	Durée de broyage	β-$FeSi_2$ (% m)	α-Fe_2Si_5 (% m)	ϵ-FeSi (% m)	Si (% m)	Cristallites (nm)
S9-IS	10 min (P9-IS)	77	11	10	2	nd
S10-IS	30 min (P10-IS)	90	1	7	2	nd
S11-IS	10 h (P11-IS)	> 99	<1	<1	<1	≈ 134

La Figure 3.15 montre des images réalisées grâce au MEB en mode électron rétro-diffusés afin de bien observer les contrastes de phase des échantillons S9-IS, S10-IS et S11-IS dont les conditions de frittage sont identiques (600 °C - 500 MPa - 5 min). L'observation des Figures 3.15a et 3.15b montre clairement la présence des trois phases, à savoir ϵ-FeSi (gris clair), α-Fe_2Si_5 (gris foncé) et β-$FeSi_2$ (gris), ce qui a été confirmé par EDX. La réaction péritectoïde entre α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi engendre la formation de la phase β-$FeSi_2$. En effet, il semble qu'il y ait une matrice composée de la phase α-Fe_2Si_5 avec des inclusions de la phase ϵ-FeSi. Ainsi, β-$FeSi_2$ se forme à l'interface entre les phases α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi. Des fissures (zones noires) sont observables au niveau de la

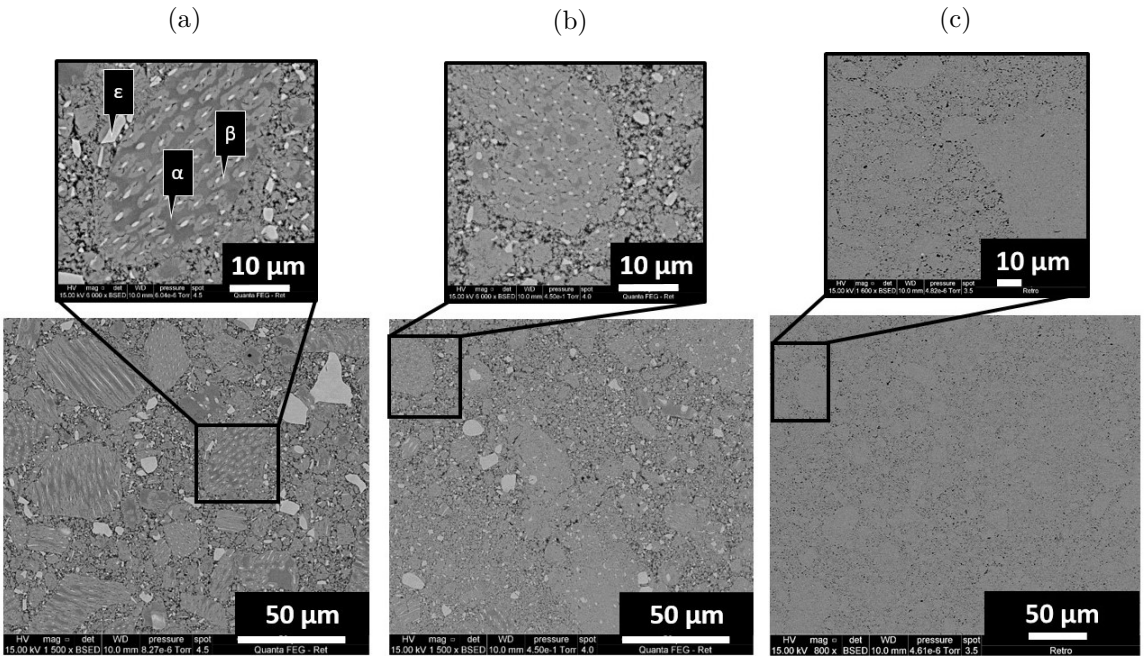


FIGURE 3.15 – Observation MEB des échantillons (a) S09-IS (surface polie miroir), (b) S10-IS (surface polie miroir), et (c) S11-IS (surface polie miroir).

zone de formation de β-FeSi$_2$, cela est certainement lié aux contraintes engendrées lors de la formation de la maille orthorhombique.
Nous pouvons également remarquer la diminution de la taille des agrégats. La microstructure de S10-IS est plus fine que celle de S9-IS.
Enfin, si l'on compare S9-IS et S10-IS à S11-IS, la différence majeure est que S11-IS est composé uniquement de la phase β-FeSi$_2$ dans les limites de détection des instruments. Ainsi, il a été montré que pour obtenir, après frittage SPS, un échantillon dont la composition est β-FeSi$_2$, il est nécessaire de broyer la poudre pendant un temps suffisamment long, ici 10 h. C'est pourquoi l'optimisation des conditions de frittage a été réalisée sur les poudres broyées pendant 10 h.

3.2.2 Conditions de température et de pression

A l'issue de ces premiers essais, différentes conditions de frittage ont été envisagées et listées dans le Tableau 3.5. Dans ce tableau, la taille des cristallites et le taux de micro-contraintes ont été déterminés par affinement Le Bail. Ce type d'affinement a été privilégié, ici, car en raison des défauts d'empilement au sein de la structure β-FeSi$_2$, il est difficile d'affiner les intensités. De plus, pour une analyse microstructurale, un affinement de type Le Bail est suffisant.

Les Figures 3.16a et 3.16b montrent que la synthèse de β-FeSi$_2$ est envisageable par SPS sur une large gamme de températures et de pressions avec un temps de palier de 5 min uniquement. Pour les échantillons S11-IS à S19-IS β-FeSi$_2$ est obtenue, soit sur une gamme de températures et de pressions allant de 500 °C à 800 °C et de 25 MPa

TABLEAU 3.5 – Code échantillon, conditions de frittage (Température - Pression - temps), densité relative, et taille des cristallites et taux de micro-contrainte déterminés par affinement Le Bail.
nd : non déterminable par affinement Rietveld et/ou Le Bail.

Lot poudre	Échantillon	T (°C)	P (MPa)	t (min)	d_{rel} (%)	Taille cristallites (nm)	Micro-contraintes (%)
B	S12-IS	500	25	5	63,5	63 (1)	0,246 (137)
A	S13-IS	500	100	5	67,8	76 (1)	0,253 (122)
A	S14-IS	600	100	5	78,0	78 (1)	0,184 (1)
A	S11-IS	600	500	5	91,6	139 (1)	0,201 (56)
A	S15-IS	700	100	5	86,0	159 (1)	0,145 (1)
B	S16-IS	800	25	5	92,3	663 (3)	0,097 (1)
A	S17-IS	800	50	5	92,4	nd	0,131 (1)
B	S18-IS	800	100	5	93,9	nd	0,121 (1)
A	S19-IS	800	500	5	95,1	nd	0,145 (95)
A	S20-IS	900	100	5	90,7	-	-

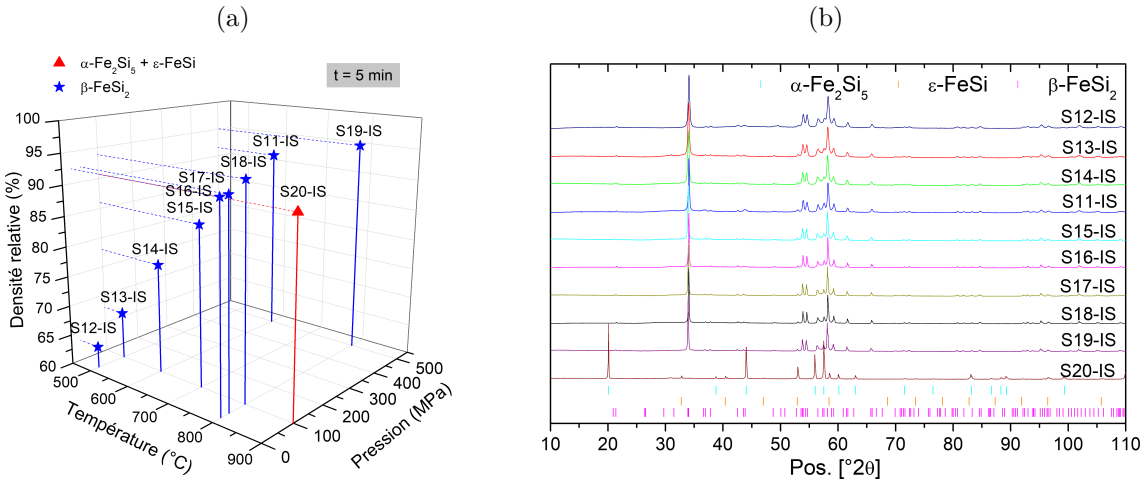


FIGURE 3.16 – (a) Densité relative en fonction des conditions de température et de pression. Etoile bleue : obtention de β-FeSi$_2$ après SPS, triangle rouge : obtention de α-Fe$_2$Si$_5$ et ϵ-FeSi après SPS, (b) Diffractogrammes des échantillons S11-IS à S20-IS dont la poudre a été broyée 10 h.

à 500 MPa, respectivement. Ainsi, même à basse pression et basse température il est possible de transformer α-Fe$_2$Si$_5$ et ϵ-FeSi en β-FeSi$_2$ en seulement 5 min. Comme attendu, plus la pression et/ou la température de frittage augmente, plus le matériau obtenu est dense. Une augmentation de la taille des cristallites est également observée lorsque la température ou la pression augmente. Notons qu'à haute pression (500 MPa) - basse température (500–700 °C), la taille des cristallites est $\leq$ 200 nm. A haute température (800 °C) - basse pression (25–100 MPa), la taille des cristallites augmente rapidement avec une taille minimum de 663 nm. Ainsi, la température semble avoir un rôle prépondérant sur la coalescence des grains. Concernant l'échantillon S20-IS, bien que sa température de frittage soit inférieure à la température de transformation de β-FeSi$_2$, les phases ϵ-FeSi et α-Fe$_2$Si$_5$ sont observées. Ce résultat peut s'expliquer par l'existence d'un gradient de température, de quelques dizaines de degrés, entre la

température mesurée et la température ressentie par la poudre pendant le procédé de frittage SPS [273, 274].

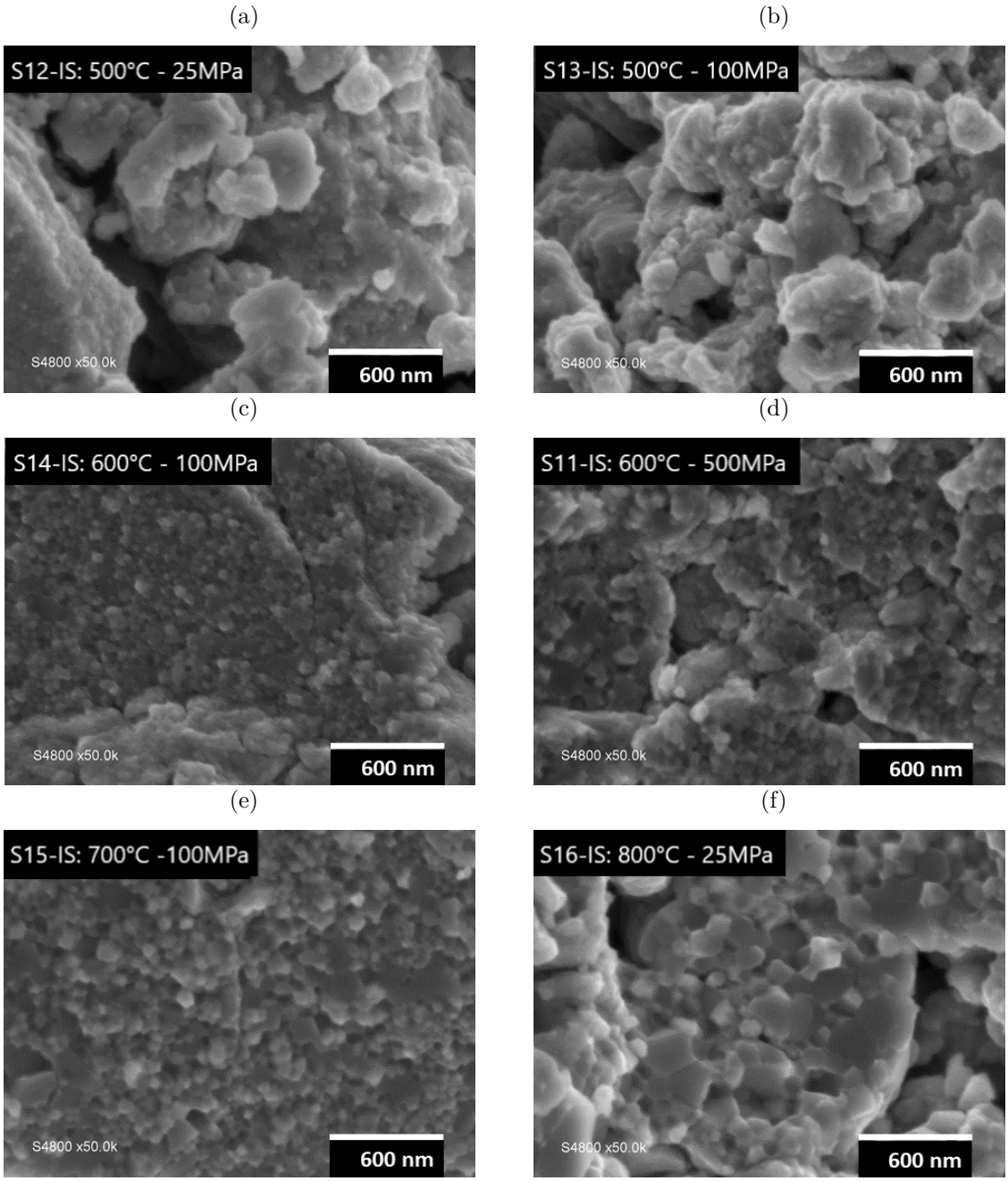


FIGURE 3.17 – Micrographies, réalisées à l'aide d'un MEB, des fractures de (a)S12-IS, (b)S13-C, (c)S14-IS, (d)S11-IS, (e)S15-IS, (f)S16-IS.

Les Figures 3.17 et 3.18 permettent d'observer la microstructure des échantillons S11-IS à S19-IS qui montrent une taille de grains allant de quelques dizaines de nanomètres à ≈ 600 nm. Ainsi, il est possible d'observer l'évolution de la taille des cristallites et donc l'influence des conditions de frittage SPS. Les Figures 3.17a et 3.17b ne permettent pas de déterminer la taille des grains car ils sont assez difficiles à observer. Ce qui est observé est plutôt la taille des agrégats qui sont de l'ordre de la centaine de

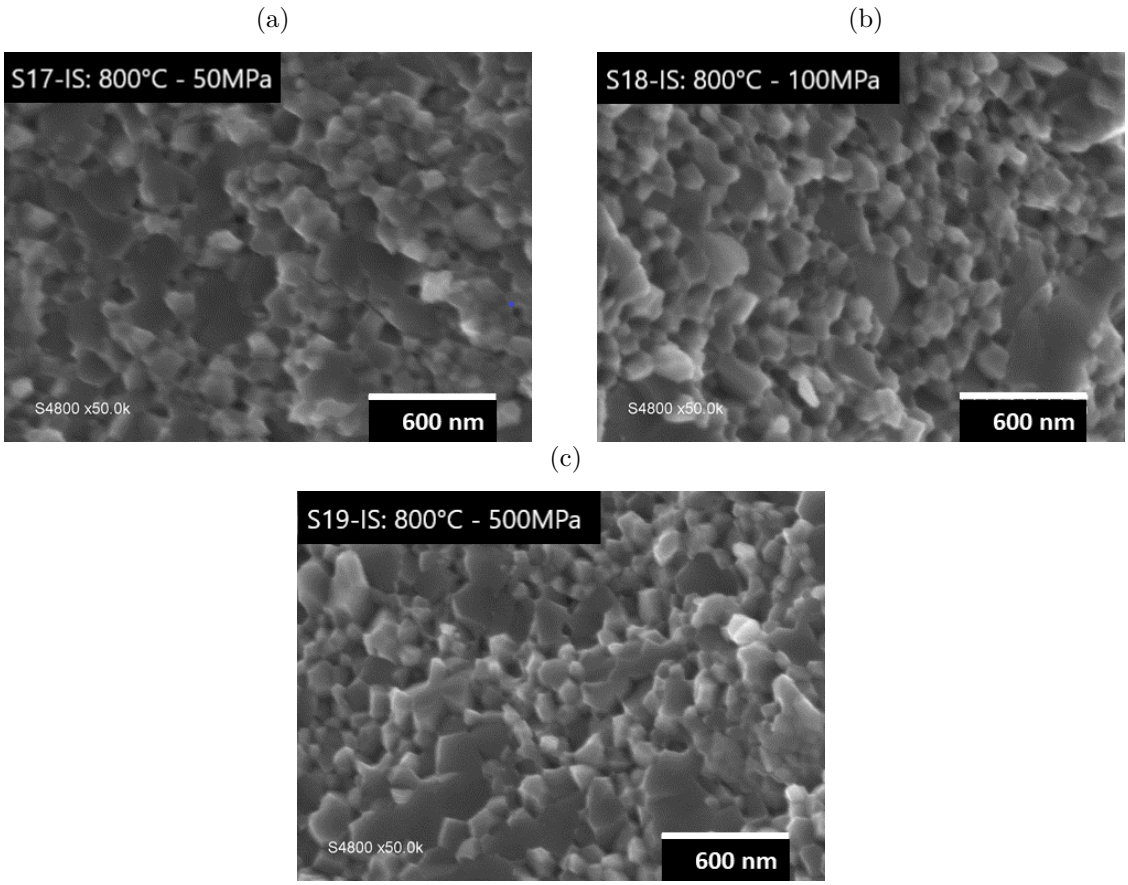


FIGURE 3.18 – Micrographies, réalisées à l'aide d'un MEB, des fractures de (a)S17-IS, (b)S18-IS et (c)S19-IS.

nanomètres. Ensuite, les Figures 3.17b, 3.17c, 3.17e et 3.18b montrent l'évolution de la taille des grains en fonction de la température de frittage. A P = 100 MPa, on observe une augmentation de la taille des grains en fonction de la température, elle débute à quelques dizaines de nanomètres (difficile de déterminer la taille des particules ici, Figure 3.17a) jusqu'à atteindre une taille variant de 100 nm à 600 nm pour l'échantillon S18-IS. Cette augmentation est en accord avec les résultats obtenus par affinement des diffractogrammes des rayons X (Tableau 3.5) bien que l'on observe une différence en terme de valeurs. La tendance est la même mais les valeurs obtenues sont différentes. En effet, lorsqu'il y a croissance des grains, les pics du diffractogramme des rayons X deviennent de plus en plus fins. Or la taille les cristallites est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics. Ainsi, plus les pics sont fins, plus il est difficile (en raison de la qualité de l'affinement et du diffractogramme des rayons X) de déterminer la taille des grains de manière précise par cette méthode.

La micro-dureté Vickers (HV) des échantillons produits par frittage réactif est présentée sur la Figure 3.19 [1].
La micro-dureté Vickers n'a pas pu être mesurée pour les échantillons S12-IS et S13-IS,

1. Chaque valeur de la Figure 3.19b représente la moyenne d'une dizaine de mesures

c'est-à-dire les échantillons frittés à basse température et basse pression, à cause de leur faible densité relative (< 70 %).

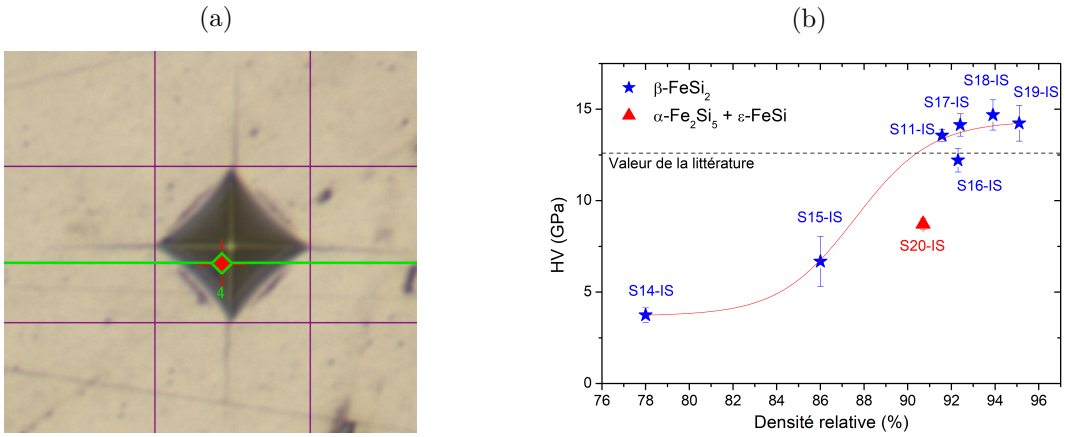


FIGURE 3.19 – (a) Observation de l'empreinte, au microscope optique, après un essai de micro-dureté Vickers sur l'échantillon S18-IS, (b) Évolution de la dureté Vickers des échantillons en fonction de leur densité relative.

Comme attendu, pour les échantillons S11-IS et S14-IS à S19-IS, une augmentation de leur micro-dureté Vickers de $3{,}7 \pm 0{,}4$ GPa jusqu'à un plateau de 14 ± 1 GPa est observée lorsque leur densité relative augmente de 78 % à 95 %, respectivement.
Dans la littérature, la micro-dureté est de 12,6 GPa pour β-FeSi$_2$ [275]. Malheureusement, les auteurs ne donnent pas d'informations supplémentaires sur la méthode de synthèse du matériau ou encore sur sa densité. Comparée aux résultats obtenus lors de notre étude, la valeur de la littérature est équivalente aux échantillons dont la densité relative est > 90 - 92 %. Cette différence entre la littérature et nos résultats peut être expliquée de deux façons différentes.
La première explication à cette différence peut être une densité relative autour de 90 % pour β-FeSi$_2$ de la littérature. Étant donné que nous n'en savons pas plus sur le matériau décrit dans la littérature, nous ne pouvons pas le confirmer.
La deuxième explication à cette différence est que la diminution de la taille de cristallites entraîne une augmentation de la micro-dureté des échantillons suivant la relation de Hall-Petch [276] qui permet de relier la dépendance de la taille des grains à la limite d'élasticité σ_s dans un polycristal :

$$\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-1/2} \tag{3.1}$$

où σ_0 et k sont des constantes et d la taille des grains. Sachant que σ_s est proportionnel à HV, le modèle de Hall-Petch permet de montrer que si la taille des grains diminue, la micro-dureté Vickers augmente [277, 278].

Concernant l'échantillon S20-IS, il présente une valeur de micro-dureté plus faible de $8{,}7 \pm 0{,}3$ GPa alors que sa densité relative est ≈ 90 %. Néanmoins, sa valeur de HV n'est

pas surprenante car il est constitué des phases α-Fe_2Si_5 et ϵ-FeSi, dont leurs valeurs de micro-dureté dans la littérature sont de 5,6 GPa et 9,3 GPa [279] respectivement.

3.3 Substitution par Al ou Co

Non substitué, β-$FeSi_2$ ne présente que peu d'intérêt en thermoélectricité à cause de son faible facteur de mérite. Néanmoins, une fois substitué par différents éléments chimiques, son facteur de mérite devient intéressant. Il est de l'ordre de 0,35 [218] (à T = 627 °C) avec une substitution au Co pour un semi-conducteur de type-n ; et de l'ordre de 0,2 [133] (à T = 577 °C) avec une substitution à Al pour un semi-conducteur de type-p.

Ainsi, les échantillons substitués avec les meilleurs dopants de la littérature (à savoir le cobalt et l'aluminium) ont été réalisés.
Les échantillons substitués ont été réalisés selon les deux procédés de synthèse présentés dans les sections précédentes 3.1 et 3.2.

3.3.1 Substitution par Al

Pour la substitution par Al, ce sont les atomes de silicium qui ont été substitués a hauteur de 4 % par les atomes d'aluminium, afin de produire le composé β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$. Ce taux de substitution par Al a été choisi en raison des données de la littérature sur ce composé [133].
Un échantillon, noté P21-Al-C, est synthétisé selon le processus conventionnel (Section 3.1). Un échantillon, noté P22-Al-IS, est synthétisé selon le processus de frittage réactif (Section 3.2).

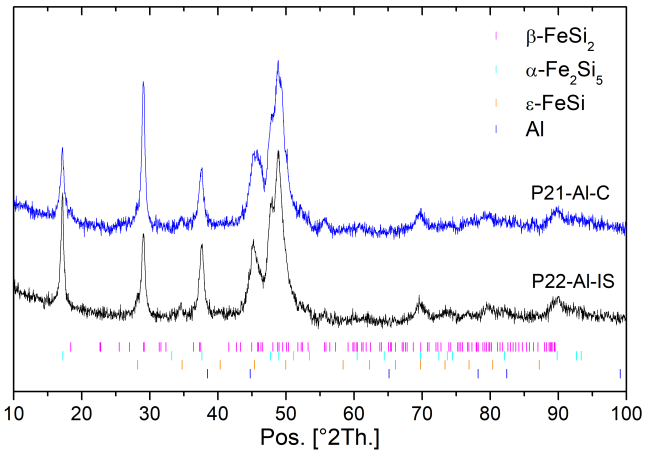


FIGURE 3.20 – Tracés DRX des échantillons P21-Al-C et P22-Al-IS après l'étape de broyage mécanique de 8 h et 10 h, respectivement.

La figure 3.20 montre les tracés DRX de ces deux échantillons après l'étape de broyage mécanique.

Contrairement à ce qui a été observé par la méthode conventionnelle pour β-$FeSi_2$ pur, 3 phases sont observées pour l'alliage β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$ (P21-Al-C) : α-Fe_2Si_5 (≈ 31 %), ϵ-FeSi (≈ 22 %) et β-$FeSi_2$ (≈ 47 %). Cela signifie que l'étape de recuit à 850 °C durant 50 h n'a pas permis de promouvoir entièrement la phase basse température, β-$FeSi_2$. Concernant l'échantillon P22-Al-IS, il présente également les 3 phases, cependant étant donné la méthode de synthèse utilisée, cela était attendu.

Pour les deux échantillons, la transformation en β-$FeSi_2$ est incomplète.

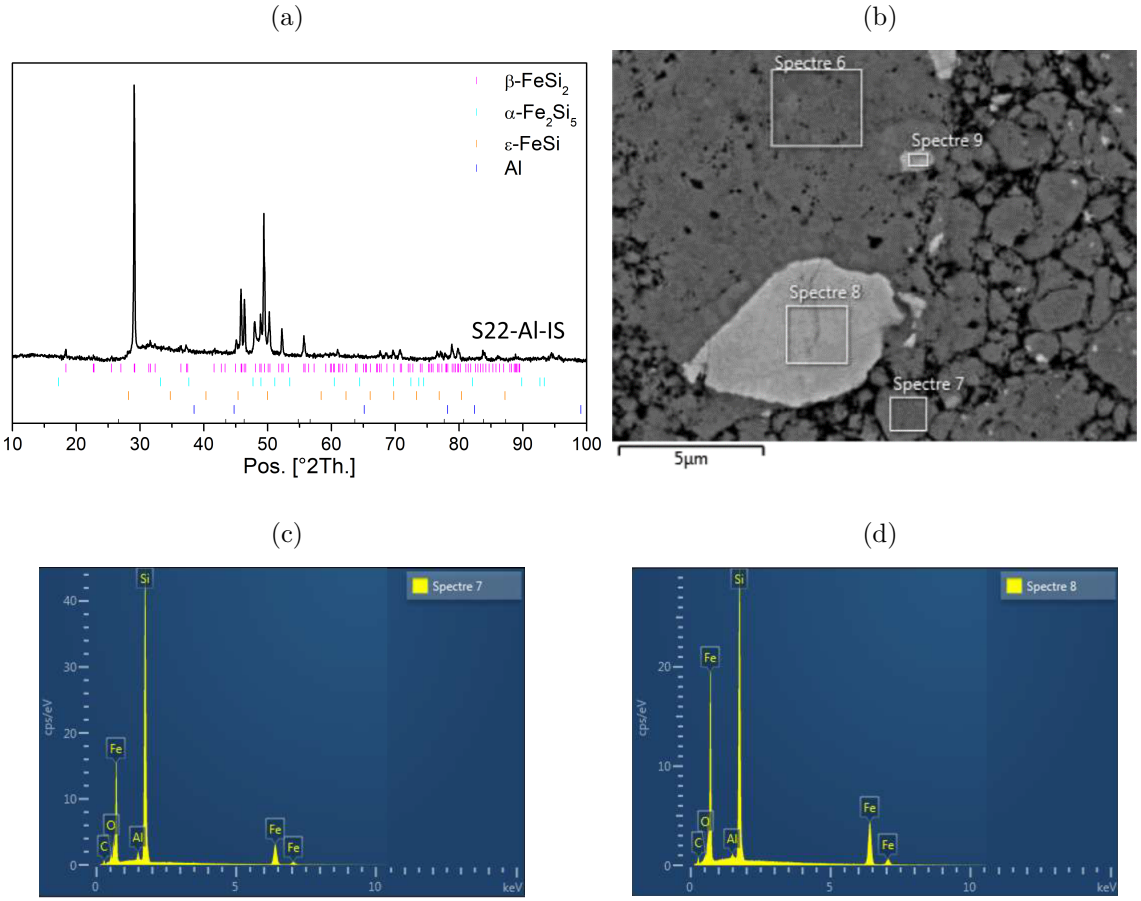


FIGURE 3.21 – (a) Diffractogramme des rayons X de l'échantillon massif S22-Al-IS (après frittage SPS) selon le procédé de synthèse *in situ* SPS et, (b) Image MEB de la microstructure et (c) et (d) les spectres EDX de la composition de l'échantillon S22-Al-IS.

Pour conclure, d'après les résultats obtenus pour la synthèse de β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$, il semble que la meilleure méthode de synthèse soit par frittage réactif à partir de poudres constituées des phases α-Fe_2Si_5, ϵ-FeSi et β-$FeSi_2$ car il permet de s'affranchir du temps de recuit. Comme le montre la Figure 3.21a, après SPS, β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$ est bien obtenue. Il est à noter qu'il est très probablement possible d'obtenir β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$ à partir de la poudre P21-Al-C. En effet, elle est elle aussi constituée des 3 phases α-Fe_2Si_5, ϵ-FeSi et β-$FeSi_2$. Cependant, le procédé n'est pas optimisé car l'étape de recuit n'a pas joué son rôle c'est-à-dire promouvoir la phase β-$FeSi_2$.

Les observations EDX (Figures 3.21b, 3.21c et 3.21d) montrent, que l'échantillon S22-Al-IS présente majoritairement la phase β-$FeSi_2$ (zone foncée) mais qu'il reste quelques traces de la phase ϵ-FeSi (zone claire).

3.3.2 Substitution par Co

Pour la substitution par le Co, cette fois-ci, ce sont les atomes de fer qui ont été substitués par les atomes de cobalt, afin de produire le composé β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$. Ce taux de substitution par Co a été choisi en raison des données de la littérature sur ce composé [133]. Pour produire cet alliage, le protocole suivant a été utilisé :

— pré-alliage de CoSi au four à arc,

— pesée du fer, silicium et CoSi,

— synthèse conventionnelle ou synthèse *in situ* SPS.

Comme précédemment pour la substitution avec Al, l'échantillon noté P23-Co-C a été synthétisé par synthèse conventionnelle et l'échantillon noté P24-Co-IS par le procédé de frittage réactif.

La Figure 3.22a montre les tracés DRX des deux échantillons, avant et après l'étape de frittage qui a été réalisée à 600 °C - 500 MPa - 5 min. La densité relative (comparée à la densité de la poudre frittée) est de 93,7 % et 93,8 % pour S23-Co-C et S24-Co-IS, respectivement.

L'alliage β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ a pu être synthétisé avec succès par les deux procédés de synthèse. Bien que les conditions de frittage soient les mêmes, les pastilles présentent des tailles de cristallites différentes. Pour la synthèse conventionnelle, une taille de cristallites de 50 nm a été déterminée par affinement de type Le Bail. Cette valeur est en accord avec la valeur déterminée pour β-$FeSi_2$ non substitué (sous section 3.1.4). Pour l'échantillon réalisé par procédé *in situ* SPS, la taille des cristallites est plus élevée, soit 113 nm.
Les Figures 3.22b et 3.22c ne permettent pas de confirmer la taille des cristallites mais montrent uniquement les agrégats, allant de quelques micromètres à la centaine de nanomètres. Il est également à remarquer que les spectres EDX (Figures 3.22d et 3.22e) confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X c'est-à-dire que les échantillons sont composés de la phase β (zone foncée). Néanmoins, des impuretés sont également présentes (zone claire) sous forme de traces uniquement.
Un frittage, pour le procédé de synthèse SPS, à plus haute température (800 °C) et plus basse pression (100 MPa) a également été réalisé mais sans succès, les phases ϵ-FeSi et α-Fe_2Si_5 ayant été obtenues.

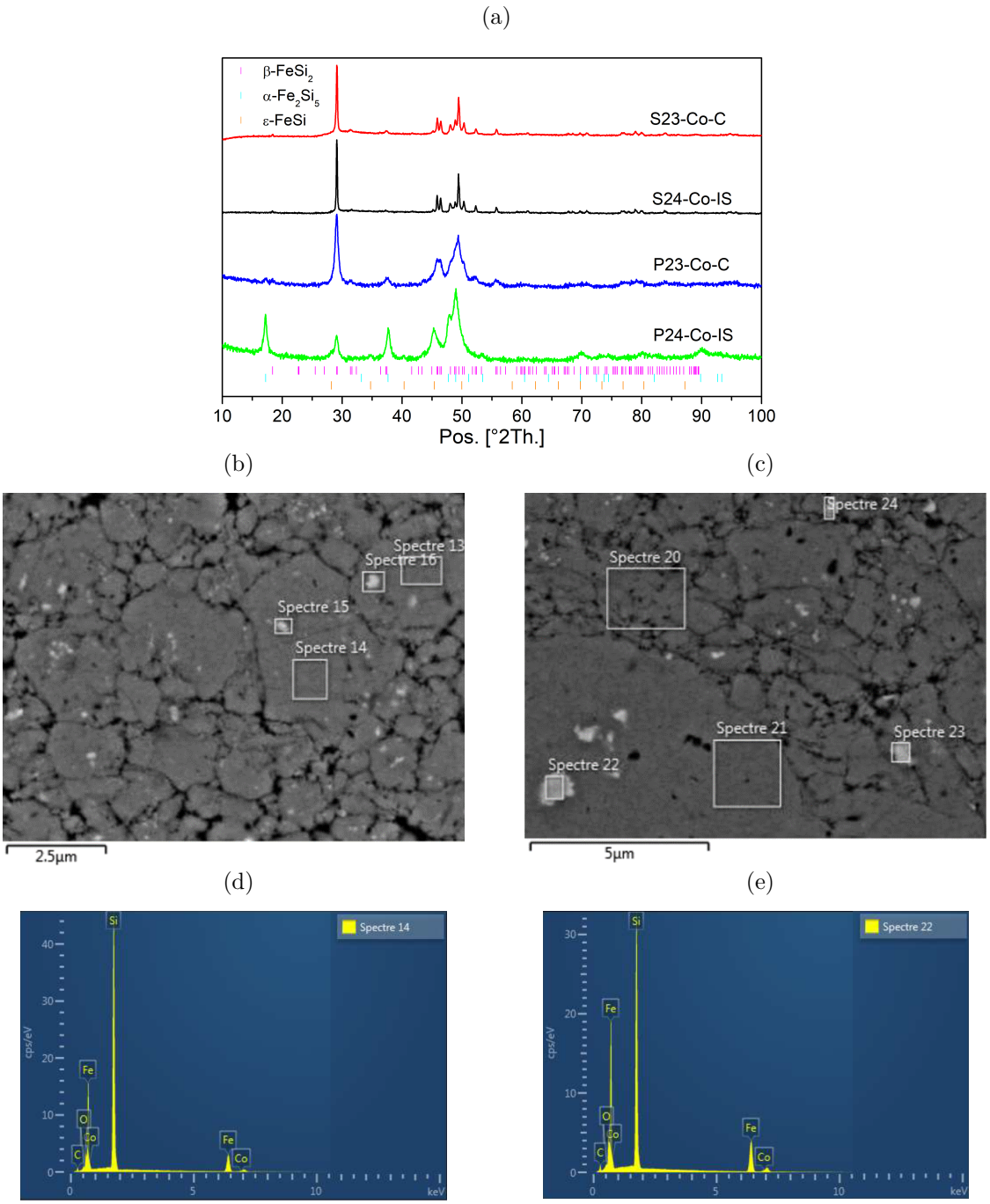


FIGURE 3.22 – (a) Diffractogrammes des rayons X des échantillons P23-Co-C et P24-Co-IS (avant) et S23-Co-C et S24-Co-IS (après) frittage SPS. Images MEB des microstructures et des spectres EDX de la composition des échantillons (b), (d) S23-Co-C et (c), (e) S24-Co-IS.

Conclusion

Pour conclure, deux voies de synthèses de β-FeSi$_2$ nanostructuré ont été explorées tout en optimisant certains paramètres tels que les conditions de frittage. Il est à noter que leur quasi-totalité les échantillons synthétisés sont denses et présentent la phase désirée, β-FeSi$_2$.

La synthèse par frittage réactionnel permet l'obtention de β-FeSi$_2$ sur une large gamme de températures et de pressions. De plus, elle facilite le procédé en supprimant des

étapes (recuit, scellage, mise sous vide...) et permet d'obtenir des alliages de β-$FeSi_2$ facilement (β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$) alors que par le procédé conventionnel ils sont difficiles à préparer.
Grâce à cela, les alliages β-$FeSi_2$, β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$ et β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ ont pu être synthétisés et caractérisés (Chapitre 4). Les résultats montrent également que le procédé de synthèse SPS entraine des tailles de cristallites plus grandes (environ le double) comparé au procédé de synthèse conventionnel.
Dans le chapitre suivant, l'effet de la nanostructuration de ces alliages sur les propriétés thermoélectriques sera discuté.

Chapitre 4

Propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$ et ses alliages

Ce chapitre se divise en trois parties. La première partie traite de l'influence de l'écart à la stœchiométrie sur les propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$. Cette partie vise à mieux comprendre et analyser nos résultats ainsi que ceux de la littérature.
La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés thermoélectriques afin de mieux comprendre l'impact des conditions de frittage et du procédé de synthèse (conventionel/*in situ* SPS).
La dernière partie est dédiée à l'étude de l'impact de la nanostructuration des matériaux β-$FeSi_2$ massifs sur les propriétés thermoélectriques. Dans un premier temps, l'étude a été réalisée sur β-$FeSi_2$ non substitué. Dans un deuxième temps, la même étude a été menée sur des matériaux substitués Co ou Al.

4.1 Écart à la stœchiométrie de β-$FeSi_2$

4.1.1 Détermination de la composition

Comme cela a été montré dans le chapitre 1, les propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$ dépendent grandement de la composition du matériau et un léger écart à la stœchiométrie ou une pureté insuffisante des matériaux de départ peuvent impacter le coefficient de Seebeck ou encore la résistivité électrique [25, 101, 131, 136, 164, 205, 211–214, 280]
Par conséquent, dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'impact de l'écart à la stœchiométrie sur les propriétés électriques.
A cette fin, les échantillons énumérés dans le Tableau 4.1 ont été synthétisés. La composition cible de $FeSi_x$ varie entre $x = 1{,}8$ et $x = 2{,}2$.

Ces sept échantillons ont été synthétisés par le procédé de synthèse conventionnel (voir Chapitre 3). Ici, le temps de broyage mécanique a été réduit à 1 h (au lieu de 8 h)

TABLEAU 4.1 – Code échantillon final (après frittage SPS et recuit), composition ciblée des échantillons hors stœchiométrie et leur masse volumique déterminée par méthode géométrique.

Numéro	Composition cible de $FeSi_x$	Masse volumique ($g{\cdot}cm^{-3}$)
AS28-C	$FeSi_{1,80}$	4,43
AS29-C	$FeSi_{1,90}$	3,93
AS30-C	$FeSi_{1,95}$	4,26
AS31-C	$FeSi_{2,00}$	4,37
AS32-C	$FeSi_{2,05}$	4,05
AS33-C	$FeSi_{2,10}$	4,24
AS34-C	$FeSi_{2,20}$	4,29

tout simplement car l'objectif n'est pas de nanostructurer le matériau.
Comme dans le Chapitre 3, il est à noter que le code échantillon change au fil des étapes. Après l'étape de broyage mécanique la poudre obtenue est noté PX-C avec X qui varie en fonction de la composition (voir Tableau 4.1) et « C » signifie que l'échantillon a été synthétisé par la voie de synthèse conventionnelle ; après frittage uniquement le « P » devient « S » (pour « Sample »), enfin après un recuit sur les pastilles « S » devient « AS » (pour « Annealed Sample ») soit ASX-C.

Les Figures 4.1, 4.2 et 4.3 montrent les diffractogrammes des rayons X des échantillons de différentes stœchiométries de la poudre, du massif et du massif recuit, respectivement.

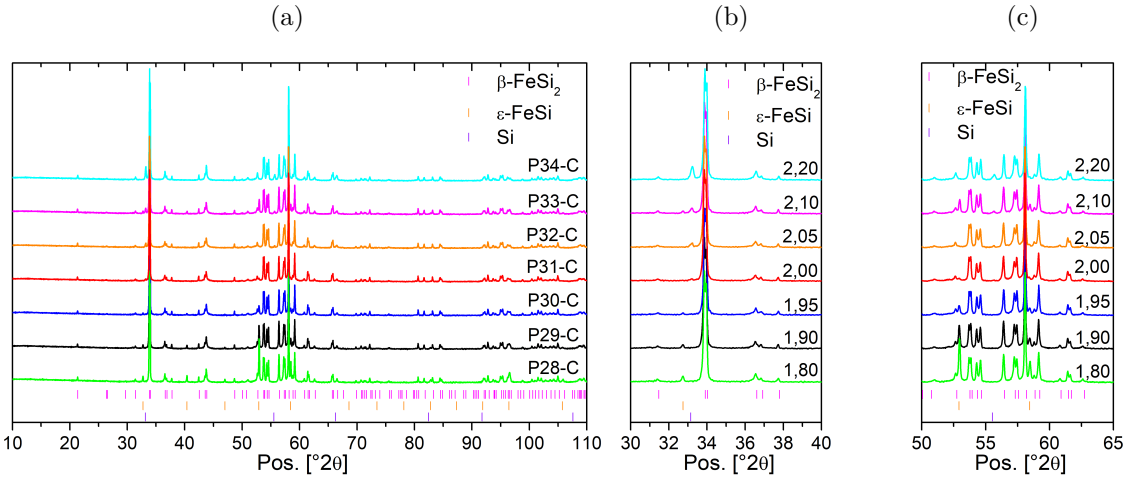


FIGURE 4.1 – Diffractogrammes des échantillons (a) P28-C à P34-C sur les poudres, (b) avec un zoom sur la partie 30 à 40°2θ et (c) avec un zoom sur la partie 50 à 65°2θ.

La Figure 4.1 donne les diffractogrammes des rayons X des échantillons P28-C à P34-C qui ont été réalisés sur les poudres après l'étape de broyage mécanique. Comme attendu, les échantillons présentant un excès de Si exhibent les phases β-$FeSi_2$ et Si ; ceux présentant un déficit de Si affichent la présence des phases β-$FeSi_2$ et ϵ-FeSi. P31-

C quant à lui présente la phase β-FeSi$_2$. Néanmoins, l'échantillon P33-C bien qu'en excès de Si révèle non seulement les phases β-FeSi$_2$ et Si mais également ϵ-FeSi. Cette dernière est probablement engendrée par une inhomogénéité locale du matériau.

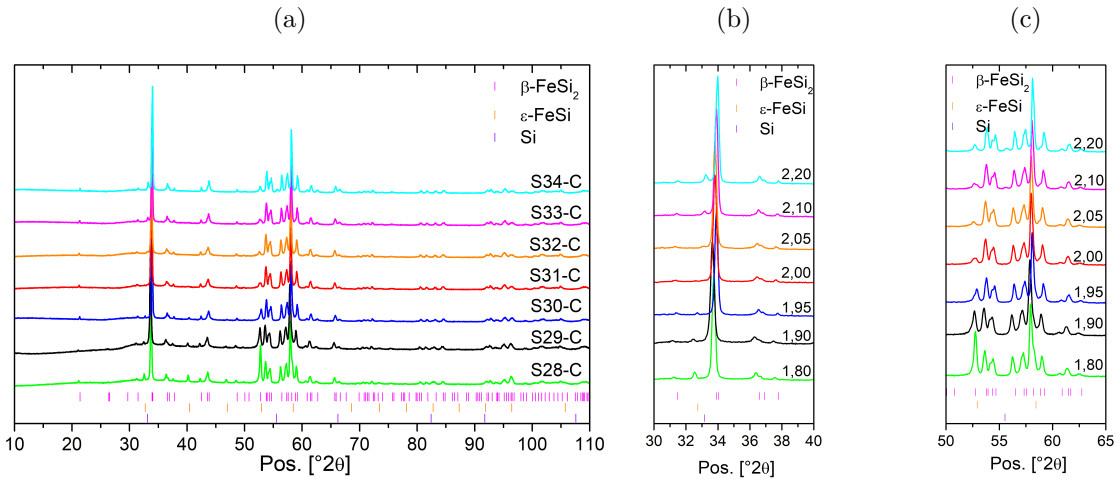


FIGURE 4.2 – Diffractogrammes des rayons X des échantillons (a) S28-C à S34-C sur les pastilles après SPS, (b) avec un zoom sur la partie 30 à 40°2θ et (c) avec un zoom sur la partie 50 à 65°2θ.

Une fois les poudres P28-C à P34-C frittées par SPS (600 °C - 500 MPa - 5 min), les phases présentent au sein des pastilles (voir Figure 4.2) correspondent aux phases attendues d'après le diagramme de phases de Fe-Si. L'échantillon (P33-C) qui présentait la phase ϵ-FeSi, présente, après frittage, principalement les phases β-FeSi$_2$ et Si. Néanmoins, comme le montre la Figure 4.2c, il reste encore un petit peu de ϵ-FeSi après SPS (pic à $\approx$ 52,9 °2θ) bien que le pic de ϵ-FeSi à $\approx$ 32,9 °2θ ne soit plus visible (Figure 4.2b).

Ensuite, pour diminuer le taux de micro-contraintes des échantillons et obtenir une meilleure homogénéité du matériau, les pastilles SPS ont été scellées sous vide secondaire dans un tube en quartz, et recuites dans un four à moufle Nabertherm pendant 178 h à 850 °C. Les diffractogrammes des rayons X des échantillons sont montrés dans la Figure 4.3. Une diminution de la largeur à mi-hauteur et une augmentation de l'intensité des pics sont observées. Cela est dû à une diminution du taux de micro-contraintes engendrées par le frittage ainsi qu'à la coalescence des grains lors du recuit. Ainsi, le composé présente une cristallinité plus élevée. En conséquence, les pics sont plus fins et l'identification des phases est facilitée. L'analyse de la Figure 4.3 montre que le composé stœchiométrique (AS31-C) présente des traces de la phase ϵ-FeSi comme phase secondaire. En revanche, l'échantillon AS32-C (FeSi$_{2.05}$) qui présentait un pic de Si, de faible intensité, n'est composé que de la phase β-FeSi$_2$ après recuit. En conséquence, la transformation ϵ-FeSi + Si $\rightarrow$ β-FeSi$_2$ a du avoir lieu. Cela signifie qu'il restait probablement une quantité suffisante de ϵ-FeSi pour réagir avec le silicium mais non

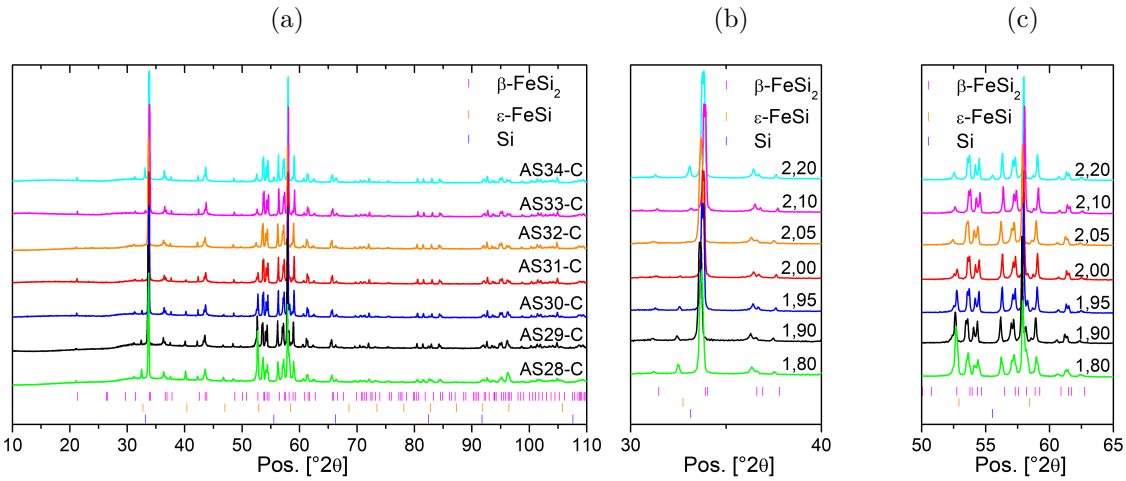


FIGURE 4.3 – Diffractogrammes des échantillons (a) AS28-C à AS34-C sur les pastilles près recuit de 178 h à 850 °C, (b) avec un zoom sur la partie 30 à 40°2θ et (c) avec un zoom sur la partie 50 à 65°2θ.

détectable sur le diffractogramme des rayons X en raison de l'élargissement des pics et de sa faible quantité. Une autre explication à ce phénomène est la présence d'un grand nombre de lacunes de Si, V_{Si} au sein de la structure cristalline après frittage SPS. Le recuit de 168 h permettrait au Si restant de former β-FeSi$_2$. Cette dernière hypothèse est appuyée par la mesure du coefficient de Seebeck de cet échantillon. En effet, avant recuit, le coefficient de Seebeck est positif, ce qui est cohérent avec les calculs de Chai *et al.* [110] qui montrent que les lacunes de Si sont des défauts de type accepteur qui peuvent engendrer un dopage de type-p. Après recuit, le coefficient de Seebeck est négatif (Figure 4.5b) ce qui laisse à penser que les lacunes de Si ont pu être comblées par le silicium restant.

Après avoir déterminé les phases présentes dans chaque échantillon après recuit, un affinement Le Bail a été réalisé afin de déterminer les variations des paramètres de maille de la structure en fonction de la composition (Figure 4.4). La Figure 4.4a montre une augmentation du volume de la maille de β-FeSi$_2$ lorsque x (dans FeSi$_x$) augmente. Ce comportement est attendu pour les défauts de type lacune de Si, ce qui semble être confirmé par les mesures de coefficient de Seebeck (Figure 4.5b) qui présentent, pour $x < 2$, une valeur positive.
Il est à remarquer que pour x compris entre 1,9 et 2,05 le volume de la maille n'évolue que très peu et plus on s'éloigne, de part et d'autre, de la composition stœchiométrique, plus le volume varie. A l'image de β-FeSi$_2$, ϵ-FeSi présente également une augmentation du volume de sa maille. Le Si, quant à lui, n'est pas affecté par la composition, son paramètre de maille reste similaire.

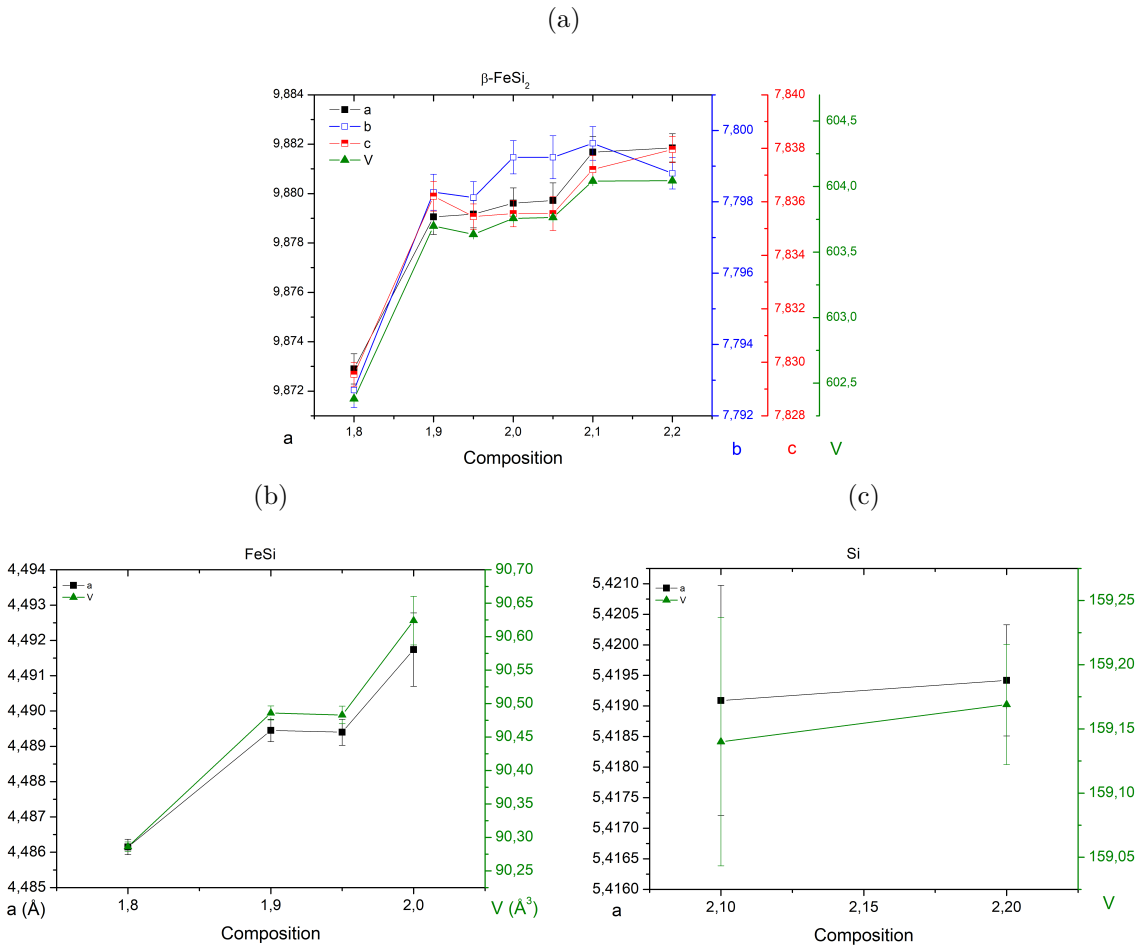


FIGURE 4.4 – Évolution des paramètres de maille et du volume de (a) β-FeSi$_2$, (b) ϵ-FeSi et (c) Si en fonction de la composition des échantillons après recuit.

4.1.2 Les propriétés thermoélectriques

D'après la Figure 4.5a, la résistivité électrique de FeSi$_x$ décroit lorsque la température augmente. Ce comportement est typique d'un semi-conducteur. Malgré l'écart à la stœchiométrie, les échantillons sont très majoritairement composés de β-FeSi$_2$ ce qui explique le résultat observé.

A basse température, la répartition en deux groupes se fait remarquer :

— Les échantillons contenant un déficit de silicium, soit FeSi$_x$ avec $1,8 \leq x \leq 2$ présentent les résistivités électriques les plus faibles. Cette résistivité électrique varie entre $\rho \approx 500\,\mathrm{m\Omega{\cdot}cm}$ et $\rho \approx 2200\,\mathrm{m\Omega{\cdot}cm}$. L'observation des diffractogrammes (Figures 4.2 et 4.3) a montré que ces échantillons contiennent majoritairement β-FeSi$_2$ mais également ϵ-FeSi. En effet, plus la proportion de ϵ-FeSi augmente, plus la résistivité électrique de l'échantillon diminue. Or, ϵ-FeSi est un semiconducteur avec une bande interdite très faible ($E_g \approx 0{,}08$–$0{,}1\,\mathrm{eV}$) [281] avec une résistivité électrique de l'ordre de $\rho \approx 0{,}3\,\mathrm{m\Omega{\cdot}cm}$. En conséquence, ces faibles

valeurs de ρ (comparé aux autres échantillons) peuvent donc être expliquées par la présence de la phase ϵ-FeSi.

— Les échantillons contenant un excès de silicium, soit FeSi$_x$ avec $2,05 \leq x \leq 2,2$ présentent les résistivités électriques les plus élevées comprises entre $\rho \approx 3400\,\mathrm{m\Omega{\cdot}cm}$ et $\rho \approx 4300\,\mathrm{m\Omega{\cdot}cm}$. L'analyse des diffractogrammes a cette fois-ci montrée que ces échantillons sont principalement formés de β-FeSi$_2$ mais aussi de Si dispersé dans la matrice. Le silicium est un semi-conducteur pouvant atteindre une résistivité électrique de $\rho_{Si} \approx 1.10^6\,\mathrm{m\Omega{\cdot}cm}$ à température ambiante. Ce qui peut expliquer cette augmentation de la résistivité électrique. L'échantillon AS32-C ne présente, d'après l'analyse du diffractogramme que la phase β-FeSi$_2$. Néanmoins, sa forte résistivité électrique n'est pas inhabituelle pour ce matériau [101].

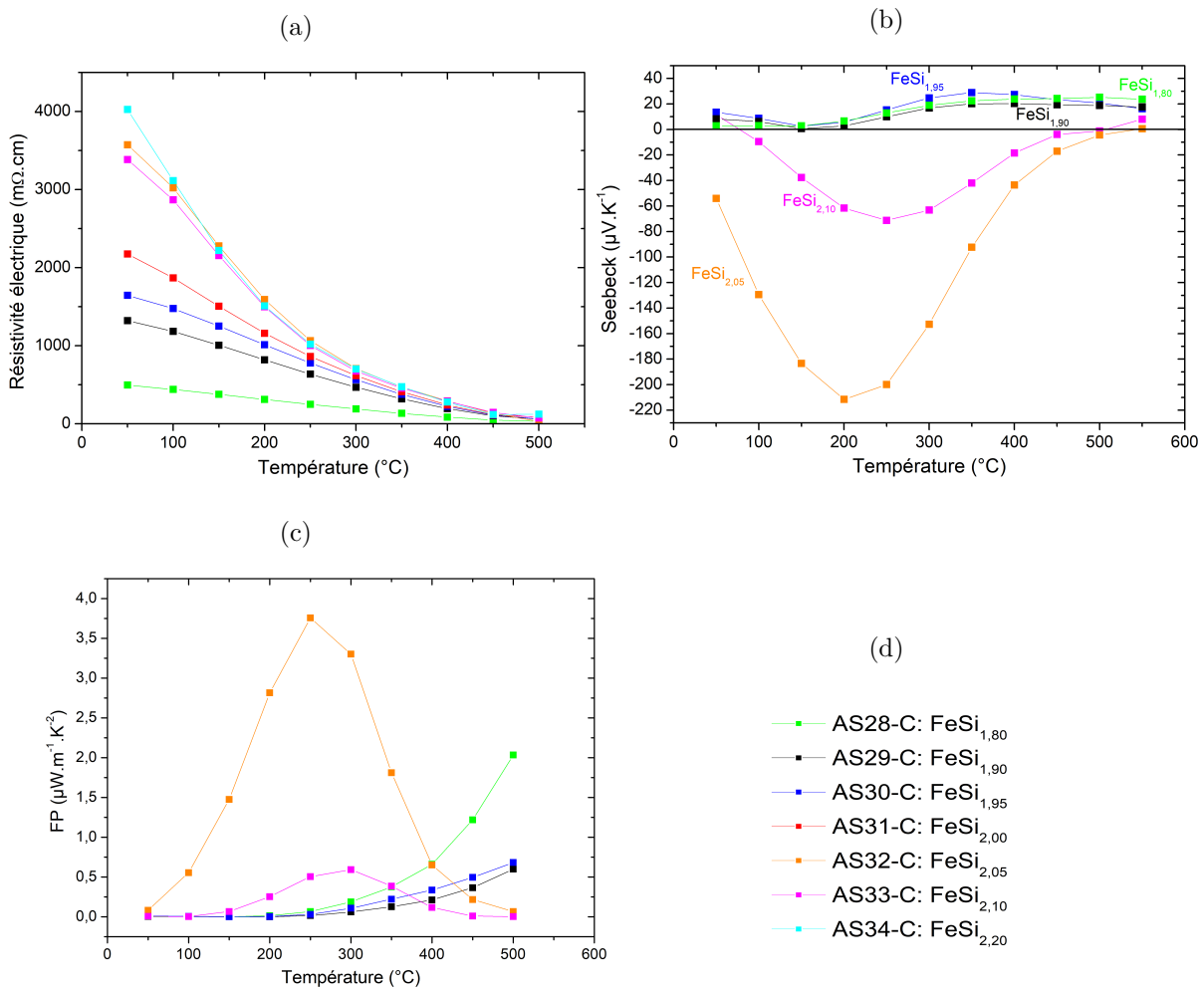


FIGURE 4.5 – Évolution (a) de la résistivité électrique, (b) du coefficient de Seebeck et (c) du facteur de puissance des échantillons AS28-C à AS34-C (soit après recuit) en fonction de la température et (d) la légende.

La mesure du coefficient de Seebeck (Figure 4.5b) montre une valeur positive com-

prise entre 0 µV·K^{-1} et 30 µV·K^{-1} pour FeSi$_x$ lorsque $x < 2$. Cela indique une conduction par les trous. Ainsi, les échantillons sont de type-p, probablement, à cause des lacunes de Si. Pour ces trois échantillons, contenant les phases β-FeSi$_2$ et ϵ-FeSi, le coefficient de Seebeck présente exactement le même comportement. Tout d'abord il diminue jusqu'à 0 µV·K^{-1} à T = 150 °C, puis augmente jusqu'à atteindre un maximum puis diminue de nouveau. Le coefficient de Seebeck de ces matériaux est détérioré par la présence de la phase ϵ-FeSi, étant un semiconducteur à faible bande interdite, avec un coefficient de Seebeck faible (proche de 0 à 27 °C) [281]. Il est à noter que la quantité de ϵ-FeSi n'a pas vraiment d'impact sur la valeur du coefficient de Seebeck.

En revanche, pour FeSi$_x$ avec $x > 2$, le signe du coefficient de Seebeck est négatif avec un maximum de −212 µV·K^{-1} pour FeSi$_{2,05}$ à T = 200 °C qui, d'après son diffractogramme des rayons X, ne présente que la phase β-FeSi$_2$.
La présence de la phase Si tend à diminuer le coefficient de Seebeck du matériau AS33-C (FeSi$_{2.10}$). Néanmoins, la conduction reste assurée par les électrons.

Ainsi le facteur de puissance le plus élevé se trouve être pour l'échantillon AS32-C (FeSi$_{2.05}$) grâce à son coefficient de Seebeck élevé. En revanche, pour AS28-C, qui présente un déficit en silicium, son facteur de puissance représente, à minima, 50 % de AS32-C mais à plus haute température. Il peut donc être intéressant de l'utiliser mais pour une gamme de températures plus élevée et en utilisant un dopant pour améliorer les propriétés thermoélectriques.

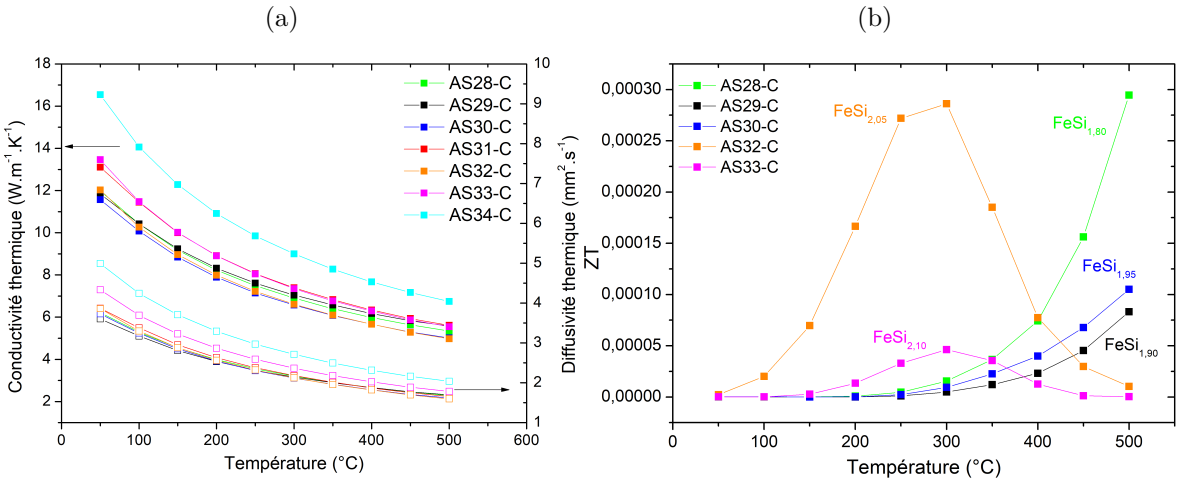


FIGURE 4.6 – Évolution (a) de la conductivité thermique et (b) du facteur de mérite des échantillons AS28-C à AS34-C (soit après recuit) en fonction de la température.

Concernant les propriétés thermiques, la Figure 4.6a montre la conductivité thermique des échantillons en fonction de la température. Quelle que soit la composition du matériau, une décroissance est observée.

Les échantillons AS33-C ($FeSi_{2.10}$) et AS34-C ($FeSi_{2.20}$) présentent les conductivités thermiques les plus élevées, jusqu'à 16,5 W·m^{-1}·K^{-1} à T = 50 °C. Plus la quantité de Si au sein du matériau augmente, plus sa conductivité thermique est élevée. Le silicium seul présentant une forte conductivité thermique, 150 W·m^{-1}·K^{-1} à température ambiante [282, 283] peut expliquer ce phénomène.
Les échantillons présentant un déficit de Si ainsi que AS32-C ($FeSi_{2.05}$) présentent une conductivité thermique « usuelle » pour β-$FeSi_2$ [25, 101, 205] c'est-à-dire autour de la douzaine de W·m^{-1}·K^{-1} (à T = 50 °C).
Il est à remarquer que AS31-C ($FeSi_{2.00}$), qui présente les phases β-$FeSi_2$ et ϵ-FeSi, possède la même conductivité thermique que les échantillons en excès de Si. Cependant, l'observation des mesures de diffusivité thermique montre que celle-ci diminue en passant d'un échantillon riche en Si à un échantillon riche en Fe. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par l'incertitude associée aux mesures de masse volumique (Tableau 4.1) et de chaleur spécifique.
La Figure 4.6b montre l'évolution du facteur de mérite en fonction de la température. Pour les échantillons AS32-C (($FeSi_{2.05}$) et AS33-C ($FeSi_{2.10}$), leur maximum est atteint pour une température de 300 °C. AS33-C possède un ZT plus faible que AS32-C car il contient la phase Si qui a réduit la valeur absolue de son coefficient de Seebeck et augmenté sa conductivité thermique. Pour les échantillons AS28-C ($FeSi_{1.80}$), AS29-C ($FeSi_{1.90}$) et AS30-C ($FeSi_{1.95}$), leur comportement semble indiquer que leur ZT maximal se trouve à une température plus élevée. Néanmoins, il est à remarquer que la présence de la phase ϵ-FeSi n'est pas forcement une mauvaise chose car ici elle permet d'atteindre un ZT équivalent à celui d'un matériau pur β-$FeSi_2$ (soit l'échantillon nommé AS32-C) mais à une température plus élevée (à T = 500 °C au lieu de T = 300 °C).
D'une part, cette étude a permis de déterminer, pour notre procédé de synthèse, la stœchiométrie des éléments de départ à respecter pour obtenir le composé stœchiométrique β-$FeSi_2$. La diffraction des rayons X a montré que c'est l'échantillon à la composition $FeSi_x$ avec $x = 2{,}05$ qui permet l'obtention de la phase basse température β-$FeSi_2$ pure.
D'autre part, l'influence des phases ϵ-FeSi et Si sur les propriétés thermoélectriques a pu être observée. Ainsi, la présence de ces deux phases influe de manière négative sur le coefficient de Seebeck car elles le réduisent. Il a également été remarqué que le type de conduction électrique est modifié suivant la valeur de x. Lorsque $FeSi_x$ présente un déficit de silicium (donc la présence de la phase ϵ-FeSi), une conduction électrique de type-p est observée en raison, probablement, des lacunes de Si qui sont présentes dans la structure cristalline. Lorsque $FeSi_x$ présente un excès de silicium (donc la présence de Si en phase secondaire) ou présente uniquement la phase β, c'est un semiconducteur de type-n.
En revanche, la phase ϵ-FeSi conduit à une diminution de la résistivité électrique du matériau ce qui lui permet, avec une conductivité thermique équivalente à β-$FeSi_2$, de

présenter un ZT identique à celui de β-$FeSi_2$ mais à plus haute température.
Enfin, cette étude a également permis de mieux comprendre les différences observées dans la littérature et plus particulièrement sur le coefficient de Seebeck.

4.2 Étude des propriétés thermoélectriques selon les conditions de synthèse

4.2.1 Impact des conditions de frittage pour la synthèse de β-$FeSi_2$ *in situ*

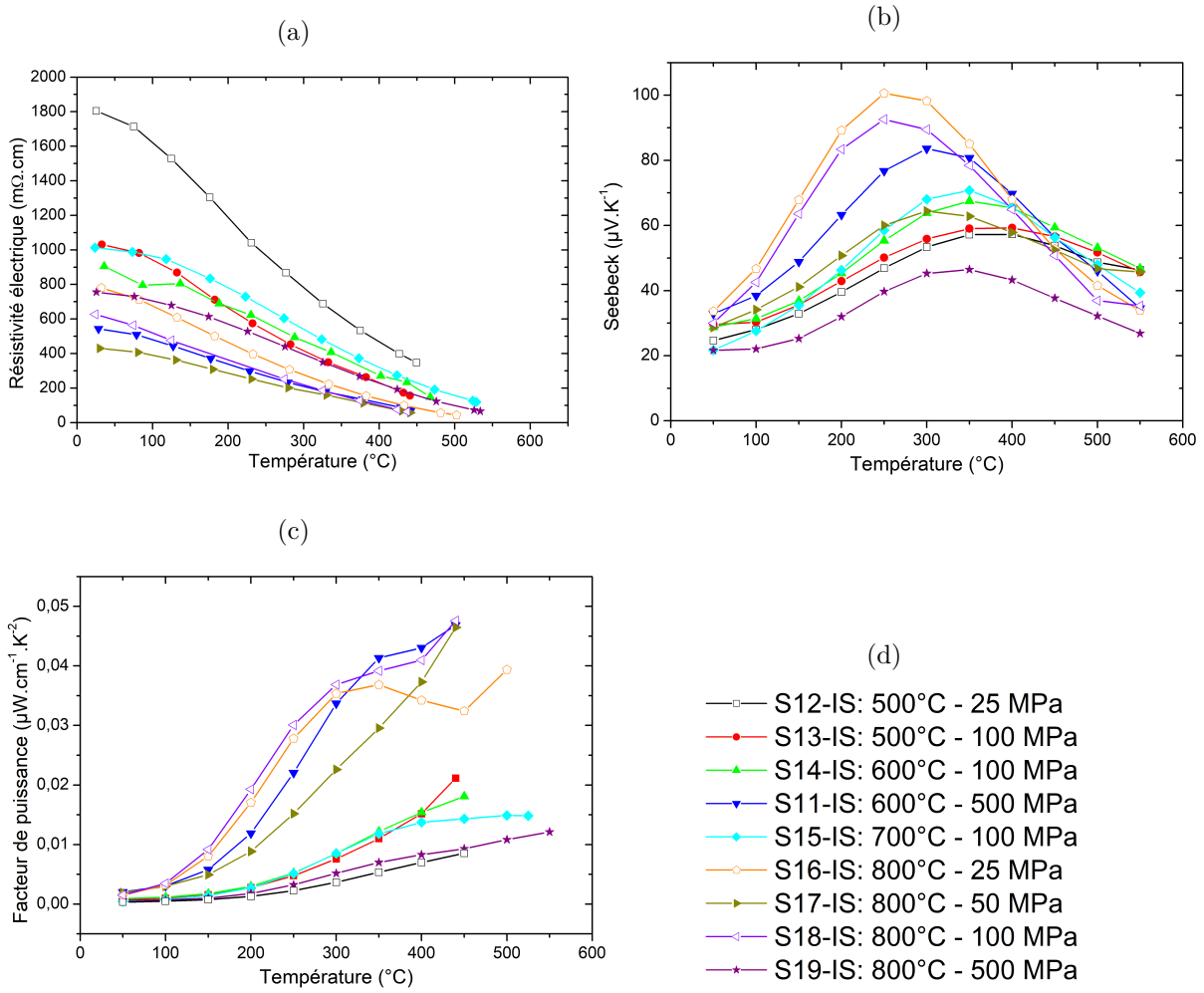


FIGURE 4.7 – (a) Résistivité électrique, (b) Coefficient de Seebeck et (c) Facteur de puissance des échantillons S11-IS à S19-IS en fonction de la température et (d) la légende.
Symboles pleins : poudre lot A, symboles vides : poudre lot B.

Les caractérisations des propriétés thermoélectriques, à savoir la résistivité électrique et le coefficient de Seebeck, ont été réalisées sur les échantillons S11-IS à S19-IS sur une gamme allant de la température ambiante à la température maximum de 550 °C. Cette valeur de température maximale a été choisie dans le but de limiter la

coalescence des grains. Il est à noter que les tracés de résistivité électrique présentés correspondent à la seconde montée en température de l'échantillon. En effet, pour la résistivité électrique un minimum de 2 cycles de montée-descente en température ont été réalisés.
Sur la Figure 4.7, deux types de symboles sont utilisés. Les symboles pleins et les symboles vides représentent les échantillons réalisés avec la poudre nommée « lot A » et la poudre nommée « lot B », respectivement (référencés dans le Tableau 3.5).
L'observation de ces tracés montre qu'il est difficile de comparer les résultats obtenus avec 2 lots de poudre différents. Bien que les deux lots aient été préparés dans les mêmes conditions, au niveau des propriétés électriques, il est difficile de tirer des tendances claires.
En effet, pour la résistivité électrique, au global, lorsque P = cte et que la température augmente, ρ diminue ou reste identique (sauf pour l'échantillon S19-IS qui présente des résultats surprenants en raison de sa résistivité électrique plus élevée alors que sa densité est plus élevée et qu'il est composé de β-FeSi$_2$ comme les autres échantillons).
A présent, si la T = cte alors la résistivité électrique diminue lorsque la pression augmente. Excepté pour T = 800 °C, les échantillons issus des lots A et B sont mélangés et il n'est pas possible de conclure sur ces résultats. En outre, il est important de prendre en considération la densité des échantillons concernant la résistivité électrique. Or l'observation du Tableau 3.5(Chapitre 3), montre une augmentation de la densité relative des échantillons lorsque P et T augmentent.
Concernant le coefficient de Seebeck, les observations sont similaires : lorsque P = cte alors α augmente lorsque la température augmente également (sauf à P = 500 MPa pour l'échantillon S19-IS). Puis, si T = cte et que la pression augmente, une augmentation du coefficient de Seebeck est observée sauf pour les échantillons où les deux lots sont mélangés.
Ceci indique, que les propriétés thermoélectriques de β-FeSi$_2$ sont extrêmement sensibles aux faibles variations de composition. Néanmoins, ils présentent tous un coefficient de Seebeck positif ce qui signifie que le transport est assuré par les trous. Ce sont des semi-conducteurs de type-p. Pour la suite, la comparaison a été réalisée entre échantillons du même lot.

La Figure 4.8a montre une variation de la valeur maximale du coefficient de Seebeck observable en fonction des conditions de frittage. Cette dernière varie de 45 µV·K^{-1} à 85 µV·K^{-1}. De plus, un déplacement du maximum du coefficient de Seebeck vers les basses températures est observable notamment pour S11-IS, S17-IS. Ce phénomène pourrait être expliqué par un changement du type de conduction, passant d'une conduction extrinsèque à intrinsèque ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur fortement dopé à légèrement dopé [216]. Ce comportement peut être induit par une diminution des défauts dans les échantillons frittés à haute température. Néanmoins, l'échantillon

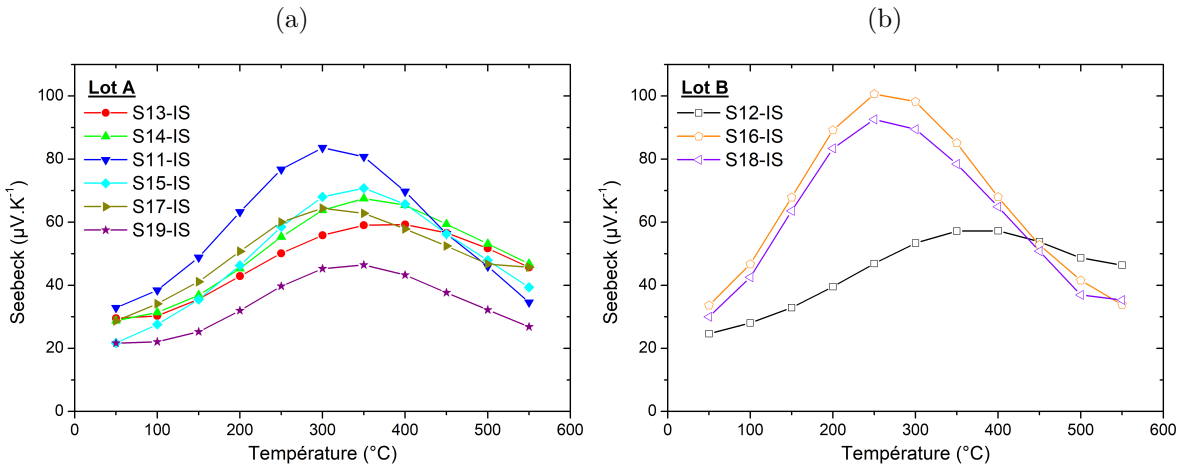


FIGURE 4.8 – Évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les lots (a) A et (b) B dont les caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 3.5.

S19-IS déroge à cette logique. Bien qu'étant fritté à haute température (T = 800 °C) et haute pression (P = 500 MPa), il présente le plus faible coefficient de Seebeck, ce qui peut indiquer une concentration en porteurs de charges plus élevée et donc plus de défauts. C'est pourquoi il déroge aux observations faites sur les autres échantillons provenant du même lot de poudre. En effet, si les échantillons S13-IS et S19-IS, qui ont tous deux été soumis à la même pression lors du frittage mais à des températures différentes, sont comparés, il est à noter qu'il n'y a pas de déplacement en température du maximum du coefficient de Seebeck. Ainsi, la différence en terme de valeurs peut être attribuée aux types de défauts dans le matériau [25].
Concernant le lot B (Figure 4.8b), pour une même pression de frittage (P =25 MPa), lorsque la température de frittage diminue, le maximum du Seebeck est déplacé vers les hautes températures. A contrario, lorsque la pression augmente et que la température est fixée, le maximum du coefficient de Seebeck a lieu à la même température. Ainsi, pour les deux lots de poudre, le comportement est le même mais les valeurs atteintes sont différentes.

La Figure 4.9 montre une diminution de la résistivité électrique lorsque la température augmente. Ce comportement est typique d'un semi-conducteur. Les échantillons S13-IS, S14-IS et S15-IS (Figure 4.9a) révèlent une résistivité de l'ordre de ≈ 1000 mΩ·cm à température ambiante alors que les échantillons S11-IS et S17-IS exhibent une résistivité électrique environ divisée par deux à la même température. Cette différence est due aux taux de porosité des échantillons qui est une conséquence de leur température (et également pression) de frittage. En effet, plus la température de frittage augmente plus la coalescence des grains est accentuée [284]. En conséquence, plus le matériau est poreux, plus sa résistivité électrique sera élevée en comparaison avec un matériau plus dense. De nouveau, l'échantillon S19-IS ne suit pas le même

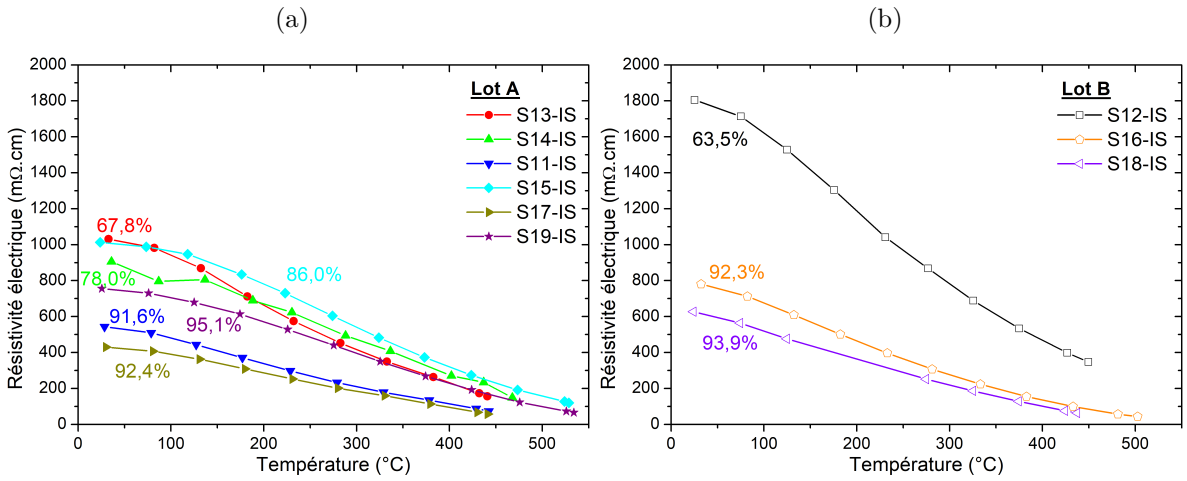


FIGURE 4.9 – Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour les lots (a) A et (b) B.

comportement.

Concernant le lot B (Figure 4.9b), le comportement est le même que pour la poudre du lot A.

Enfin, la Figure 4.7c montre le facteur de puissance, soit FP $= \sigma \times \alpha^2$, en fonction de la température. Les échantillons présentant une forte porosité (soit S13-IS, S14-IS et S15-IS) possèdent un facteur de puissance plus faible que les échantillons plus denses (S11-IS et S17-IS) à cause de leur résistivité électrique élevée et un faible coefficient de Seebeck. Ainsi, tout comme pour la synthèse conventionnelle de β-FeSi$_2$, les conditions de frittage optimales pour obtenir les meilleures propriétés thermoélectriques sont les suivantes : 600 °C - 500 MPa - 5 min.

4.2.2 Influence de la méthode de synthèse sur les échantillons substitués

L'influence de la méthode de synthèse (conventionnelle ou *in situ* SPS) des échantillons dopé Co sur les propriétés thermoélectriques a également été étudiée. Cette comparaison ne peut être faite avec la substitution Al car β-FeAl$_{0,08}$Si$_{1,92}$ n'a pas pu être synthétisé par le procédé de synthèse conventionnelle. C'est pour cette raison que seules les données concernant la substitution au Co sont présentées ici.

Comme attendu, la Figure 4.10 montre que les deux échantillons présentent des propriétés thermoélectriques similaires. Néanmoins, une légère différence est observable. S23-Co-C exhibe une résistivité électrique plus importante que celle de S24-Co-IS ainsi qu'une conductivité thermique légèrement plus faible. Or, lorsque la taille des grains diminue, cela engendre plus d'interfaces et donc la diffusion des phonons aux interfaces est exacerbée ce qui entraine une diminution de la conductivité thermique. Ce comportement pourrait s'expliquer par une taille de grains plus faible pour S23-Co-C (50 nm

< 113 nm) favorable à une augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces. Cette observation est en accord avec l'augmentation de la résistivité électrique observée sur cet échantillon (pour rappel, d_{rel}(S23-Co-C) = 93,7 % et d_{rel}(S24-Co-IS) = 93,8 %). Elle peut s'expliquer par la difficulté des électrons à se déplacer au sein de l'échantillon à cause des différents défauts engendrés (interfaces incluses).

Comme cela a pu être observé dans le cas de β-$FeSi_2$ pur, il n'est pas étonnant que la taille des grains après SPS soit différente car dans un cas, il n'y a que du frittage de la poudre nanostructurée alors que dans l'autre cas, il s'agit de frittage réactif mettant en jeu des mécanismes de diffusion et donc de coalescence de grains. La formation de β-$FeSi_2$ se faisant par diffusion il est donc possible que pour des mêmes conditions de frittage la taille des grains soit plus grande. Ce qui explique la différence de résistivité électrique et de conductivité thermique entre les deux.

Concernant le coefficient de Seebeck, il est un peu plus difficile de trouver une explication à son comportement. En effet, ce n'est pas uniquement un changement des valeurs qui est observé mais un déplacement du maximum vers les hautes températures (pour S24-Co-IS) également. La poudre de départ n'étant pas la même, la quantité de substituant peu légèrement varier ce qui pourrait expliquer ce phénomène ainsi que la faible résistivité de S24-Co-IS. Il semble donc plus probable que les différences entre ces deux échantillons proviennent d'une différence de teneur en Co que du procédé de synthèse utilisé.

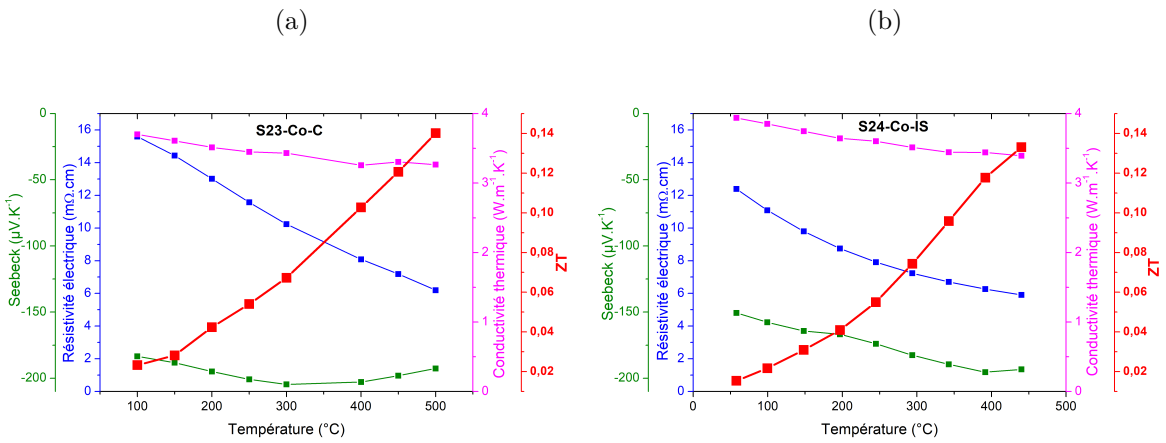


FIGURE 4.10 – Propriétés thermoélectriques de β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ par synthèse (a) Conventionnelle et (b) *in situ* SPS.

4.3 Effets de la nanostructuration de β-$FeSi_2$ et β-$FeSi_2$ allié sur les propriétés thermoélectriques

Cette section a pour objectif de comprendre l'effet de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$, β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ et β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$.

β-FeSi$_2$ et β-Fe$_{0.95}$Co$_{0.05}$Si$_2$ ont été synthétisé par les méthodes conventionelle et *in situ* SPS, alors que β-FeAl$_{0,08}$Si$_{1,92}$ a été synthétisé uniquement par la méthode *in situ* SPS. Ici, le cas β-FeSi$_2$ pur par synthèse *in situ* SPS ne sera pas traité. Afin d'avoir un échantillon dit de « référence », un échantillon similaire (même poudre de départ, masse volumique similaire, et même méthode de synthèse) a été recuit, sous vide secondaire, à T = 850 °C pendant t = 72 h dans chacun des cas.

4.3.1 La dynamique des réseaux

Dans un premier temps, nous allons examiner l'effet de la nanostructuration sur les phonons et leur temps de vie à l'aide de la spectroscopie Raman. β-FeSi$_2$ possède une structure cristalline orthorhombique de groupe d'espace D_{2h}^{18} (*Cmce, n°64*) et possède, dans sa maille primitive, 24 atomes [118, 174]. De ce fait, il possède 3N-3 = 69 modes optiques (N=24) et donc 3 modes acoustiques. La théorie des groupes prévoit, pour chacun de ces modes au centre de la zone de Brillouin, les représentations irréductibles suivantes [285] :

$$\Gamma_{acoustique} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \tag{4.1}$$

et,

$$\Gamma_{optique} = 9A_g \oplus 9B_{1g} \oplus 9B_{2g} \oplus 9B_{3g} \oplus 9B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 7B_{3u} \oplus 8A_u \tag{4.2}$$

Selon les règles de sélection, seuls les modes $9A_g$, $9B_{1g}$, $9B_{2g}$ et $9B_{3g}$ sont actifs en spectroscopie Raman. Les modes $9B_{1u}$, $9B_{2u}$ et $7B_{3u}$, sont quant à eux, actifs en spectroscopie infra-rouge (IR). Enfin, le mode A_u est silencieux autant pour la spectroscopie Raman que IR.

La Figure 4.11 montre les tracés des spectres expérimentaux de β-FeSi$_2$ nanostructuré et β-FeSi$_2$ de « référence » à température ambiante. Le Tableau 4.2 montre que, théoriquement, les modes optiques actifs en Raman se situent entre 179 cm^{-1} et 517 cm^{-1}. Sur cette gamme de fréquences, les spectres Raman de β-FeSi$_2$ nanostructuré et de référence exhibent 4 et 16 pics, respectivement. Pour β-FeSi$_2$ nanostructuré, la diminution du nombre de pics s'explique par l'élargissement de ces derniers. Les pics étant relativement proches les uns des autres et/ou peu intenses, ils se confondent. Cet élargissement, dû à la taille nanométrique des cristallites [287, 288] et aux défauts au sein de la structure cristalline [198], est visible sur le pic le plus intense à environ 249 cm^{-1}. Pour estimer cet élargissement, le profil de Voigt a été utilisé. Cette fonction a été choisie car elle permet de coupler la contribution de la fonction Lorentzienne et de la fonction Gaussienne afin d'être au plus proche des données expérimentales. Ainsi, des largeurs à mi-hauteur de $\approx$ 2 cm^{-1} et $\approx$ 6 cm^{-1} pour l'échantillon de référence et nanostructuré, respectivement, ont été déterminées. Connaissant la largeur à

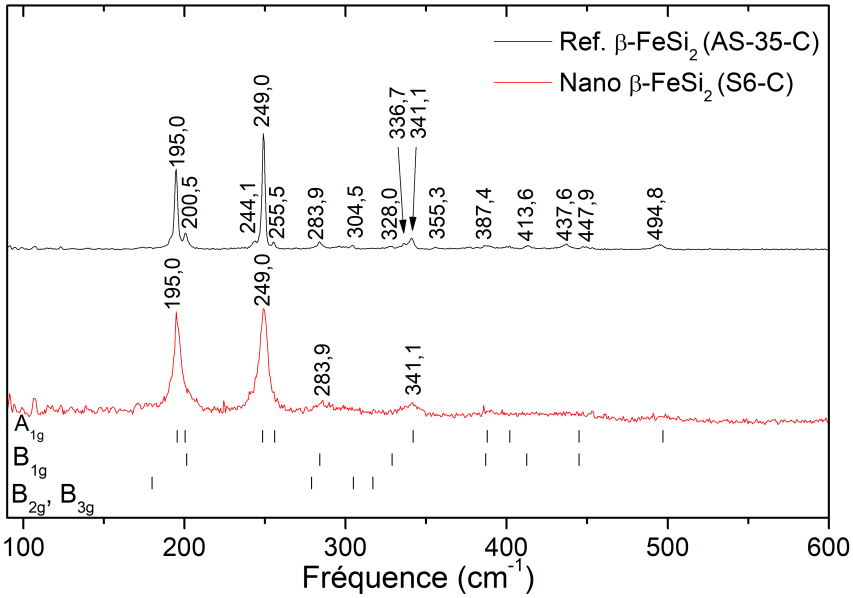


FIGURE 4.11 – Spectres Raman de β-FeSi$_2$ nanostructuré et β-FeSi$_2$ de « référence » (réalisés sur pastille). Les positions expérimentales des pics sont tirées de [286].

mi-hauteur (noté Γ), il est possible de déterminer le temps de vie des phonons (noté τ), à partir de la formule de Heisenberg $\tau = \hbar/\Gamma$, avec $\hbar = 5{,}3.10^{-12}\,\mathrm{cm}^{-1}\cdot\mathrm{s}$ [289–291]. Ainsi, les temps de vie des phonons sont de $\tau_{Nano} = 0{,}87\,\mathrm{ps}$ et $\tau_{Ref.} = 2{,}56\,\mathrm{ps}$ pour l'échantillon nanostructuré et de référence, respectivement. Ainsi, cette augmentation de la largeur à mi-hauteur d'un facteur 3, pour l'échantillon nanostructuré, est due à l'augmentation des défauts qui engendre une augmentation de la diffusion des phonons optiques (d'où la diminution de leur temps de vie) entrainant certainement une diminution de la conductivité thermique (ce qui sera confirmé Figure 4.12).

Il est à noter que la position des pics pour les deux échantillons ne présente pas de changement significatif. Cela peut être expliqué par des paramètres de maille proches (Tableau 4.3).
En comparant les données de la littérature et nos travaux (Tableau 4.2), les résultats sont concordants. La plupart des 9 pics associés aux modes de vibration des phonons A_g ont été détectés et 5 pics ont pu être identifiés comme B_{1g} grâce à la comparaison avec les données de Arushanov *et al.* [286] qui avaient travaillé sur monocristal de β-FeSi$_2$.

4.3.2 Les propriétés thermoélectriques

Les résultats de l'étude sur l'oxydation de β-FeSi$_2$ nous ont poussés à réaliser les caractérisations thermoélectriques sous vide primaire avec peu de risque d'oxydation du matériau. De plus les caractérisations sont limitées à T = 550 °C pour limiter le

TABLEAU 4.2 – Comparaison des fréquences (en cm^{-1}) des différents pics calculés ou mesurés pour le composé β-FeSi$_2$. L'attribution des modes actifs en Raman est également indiquée. Mesures réalisées sur couche mince (**) ou sur monocristal (*).

Calcul [285]				Expérimentation						Nos travaux	
A_g	B_{3g}	B_{2g}	B_{1g}	[174]**	[286]*	[150]**	[292]*	[293]*	[294] **	Ref	Nano
208	212	179	185	179	180 (B_{2g}, B_{3g})	171	190,6	197	177	195	195
210	236	254	198	197 (A_g)	195,5 (A_g)	199	194,0	253	194	200,5	249,0
257	297	295	240	206	200,5 (A_g)	247	199,6	346	200	244,1	285,5
264	341	326	285	253 (A_g)	201,5 (B_{1g})		227,1		248	249,0	341,6
352	386	345	317	346 (A_g)	248,5 (A_g)		231,6		275	255,5	
398	401	350	324	498	256 (A_g)		247,3		282	283,9	
415	431	383	366		279 (B_{2g}, B_{3g})		254,5		339	304,5	
517	466	420	428		305 (B_{2g}, B_{3g})		281,2		385	328,0	
					317 (B_{2g}, B_{3g})		301,5		398	336,7	
					329 (B_{1g})		311,8		411	341,1	
					342 (A_g)		325,8		444	355,3	
					387 (B_{1g})		339,5		490	387,4	
					388 (A_g)		370,7			413,6	
					402 (A_g)		386,2			437,6	
					412,5 (B_{1g})		388,2			447,9	
					445 (A_g)		400,4			494,8	
					445 (B_{1g})		442,6				
					497 (A_g)		446,3				

risque de coalescence des grains à cette température. Pour rappel, les densités relatives des échantillons β-FeSi$_2$ nano (S6-C) et β-FeSi$_2$ recuit (AS35-C) sont de 93 % et 93,2 %, respectivement.

β-FeSi$_2$

Comme évoqué dans le Chapitre 1, β-FeSi$_2$ est un matériau thermoélectrique dont la conductivité thermique est relativement élevée, entre $\approx 10\,\mathrm{W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}}$ et $\approx 18\,\mathrm{W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}}$ aux alentours de 30 °C jusqu'à atteindre $\approx 5\,\mathrm{W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}}$ à 850 °C [25, 101, 206]. Ainsi c'est un paramètre qui possède un fort potentiel d'optimisation. La nanostructuration est l'une des voies pour réduire la conductivité thermique de réseau qui représente plus de 99 % de la conductivité thermique totale.

La Figure 4.12 montre l'évolution de la conductivité thermique totale, de réseau et électronique en fonction de la température. La contribution électronique a été calculée à partir de la loi de Wiedemann–Franz, soit $\kappa_e = \sigma \times L \times T$ avec $\mathrm{L} = 2{,}44.10^{-8}\,\mathrm{W{\cdot}\Omega{\cdot}K^{-2}}$; ce qui permet d'en déduire la contribution du réseau ($\kappa_r = \kappa_T - \kappa_e$).
L'échantillon dit de référence montre une conductivité thermique similaire aux données de la littérature [206]. L'échantillon nanostructuré présente quant à lui une diminution de la conductivité thermique totale de ≈ 40 % et ≈ 30 % à 50 °C et 400 °C, respectivement. Néanmoins cette diminution est principalement due à la réduction de la conductivité thermique de réseau. La superposition des courbes de κ_T et κ_r est remarquable. Une légère augmentation de la conductivité thermique électronique est observable à cause de l'élévation en température. Néanmoins, dans le plus défavorable

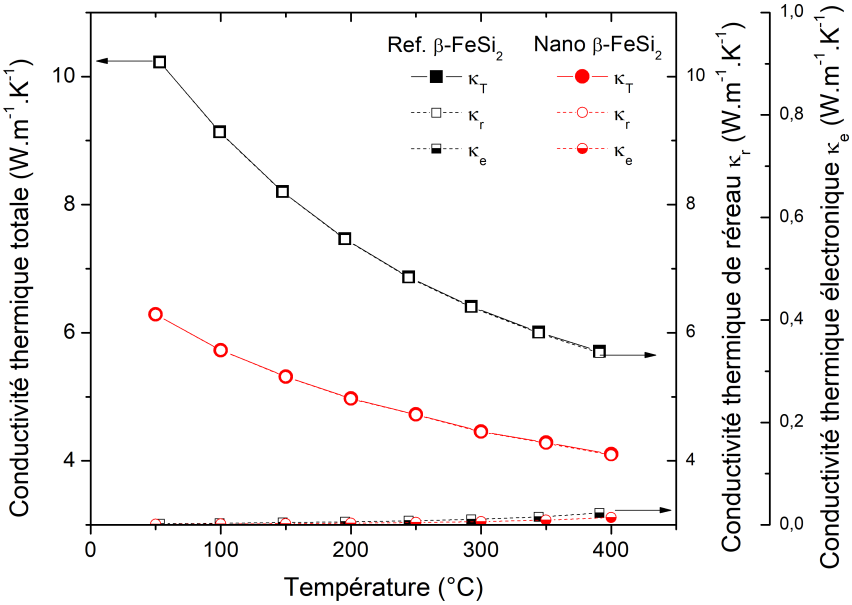


FIGURE 4.12 – Conductivité thermique totale, de réseau et électronique de β-FeSi$_2$ en fonction de la température.

des cas (c'est-à dire à haute température et pour le matériau non nanostructuré), κ_e = 0,0232 W·m^{-1}·K^{-1}, ce qui représente 0,40 % de κ_T.

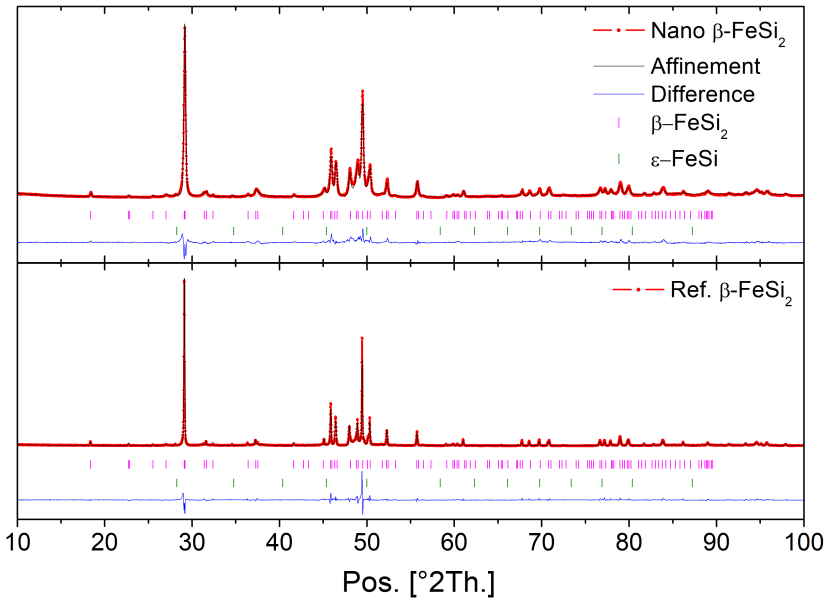


FIGURE 4.13 – Diffractogramme de l'échantillon nanostructuré et de référence. Affinement utilisant le logiciel FAULTS.

Bien que la réduction de κ_T peut être expliquée par la diminution de la taille moyenne des grains à 50 nm, cela n'est peut être pas la seule explication. En effet, la structure β-FeSi$_2$ présente des défauts d'empilements (ou « Stacking Faults » en anglais, SF). La quantité de ces défauts est dépendante du procédé de synthèse comme cela a été expliqué par Le Tonquesse *et al.* [25]. La détermination de la probabilité de

SF dans la structure, est réalisée à l'aide des diffractogrammes des échantillons massifs. Puis, le logiciel FAULTS est utilisé pour les affinements. La Figure 4.13 montre les diffractogrammes des deux échantillons réalisés à l'aide d'un diffractomètre de source Cu-Kα_1. Le Tableau 4.3, montre les résultats de l'affinement de la structure.

TABLEAU 4.3 – Paramètres de maille, probabilité de SF, phases secondaires et conductivité thermique totale à 50 °C dans les échantillons Nano β-FeSi$_2$ et Ref. β-FeSi$_2$ comparés aux données de la littérature [25].

Échantillons	Nano β-FeSi$_2$ (S6-C)	Ref. β-FeSi$_2$ (AS35-C)	[25]	[25]
Taille cristallites (µm)	≈ 0,050	≈ 0,20	0,5 à 1	1 à 10
a (Å)	9,879(2)	9,8800(4)	9,89104(6)	9,87518(4)
b (Å)	7,814(20)	7,8155(1)	7,81612(3)	7,79980(3)
c (Å)	7,834(20)	7,8292(1)	7,84209(3)	7,83727(2)
SF (%)	12,5 (0,1)	19,7 (0,2)	10,7	3,7
FeSi (% m.)	1,75	1,39	1	1
Si (% m.)	-	-	-	2,5
R-factor	10,5	14,8	-	-
χ^2	6,1	3,6	-	-
κ_T (W·m^{-1}·K^{-1})	5,8	10,2	≈ 11,4	≈ 17,6

L'augmentation de la taille des cristallites des échantillons réalisés, de 0,050 µm à 0,200 µm, entraine une augmentation du pourcentage de SF. Ce résultat est en contradiction avec les données de la littérature. En effet, Le Tonquesse *et al.* ont montré que lorsque la taille des cristallites diminue, de 10 µm à 0,5 µm, la probabilité de SF au sein de la structure augmente alors que la conductivité thermique totale est réduite. D'ailleurs, il est à noter que plus la taille des cristallites diminue, plus la conductivité thermique totale décroît et plus la probabilité de SF augmente. Néanmoins, cette augmentation n'est plus vérifiée pour les matériaux nanostructurés.
Pour conclure, il est évident que la nanostructuration, par le biais de la diffusion des phonons, permet la diminution de la conductivité thermique totale. Les défauts d'empilement ou tout autre défaut dans la structure peuvent également y contribuer. Néanmoins, il faudrait faire une étude où seul le pourcentage de défauts d'empilement varie (pour une même taille de cristallites) afin de déterminer le réel impact des SF sur la conductivité thermique. Ici, nous avons pu observer qu'à partir d'une certaine taille, (a minima pour 50 nm) la contribution des SF sur la diminution de la conductivité thermique semble être limitée.

Concernant, les autres propriétés thermoélectriques (Figure 4.14), le coefficient de Seebeck possède le même comportement pour les deux échantillons. Cependant un déplacement du maximum du coefficient de Seebeck vers les hautes températures est remarqué pour l'échantillon nanostructuré. Ce décalage pourrait être expliqué par une quantité de ϵ-FeSi un peu plus importante (Tableau 4.3). Ainsi, l'explication à pri-

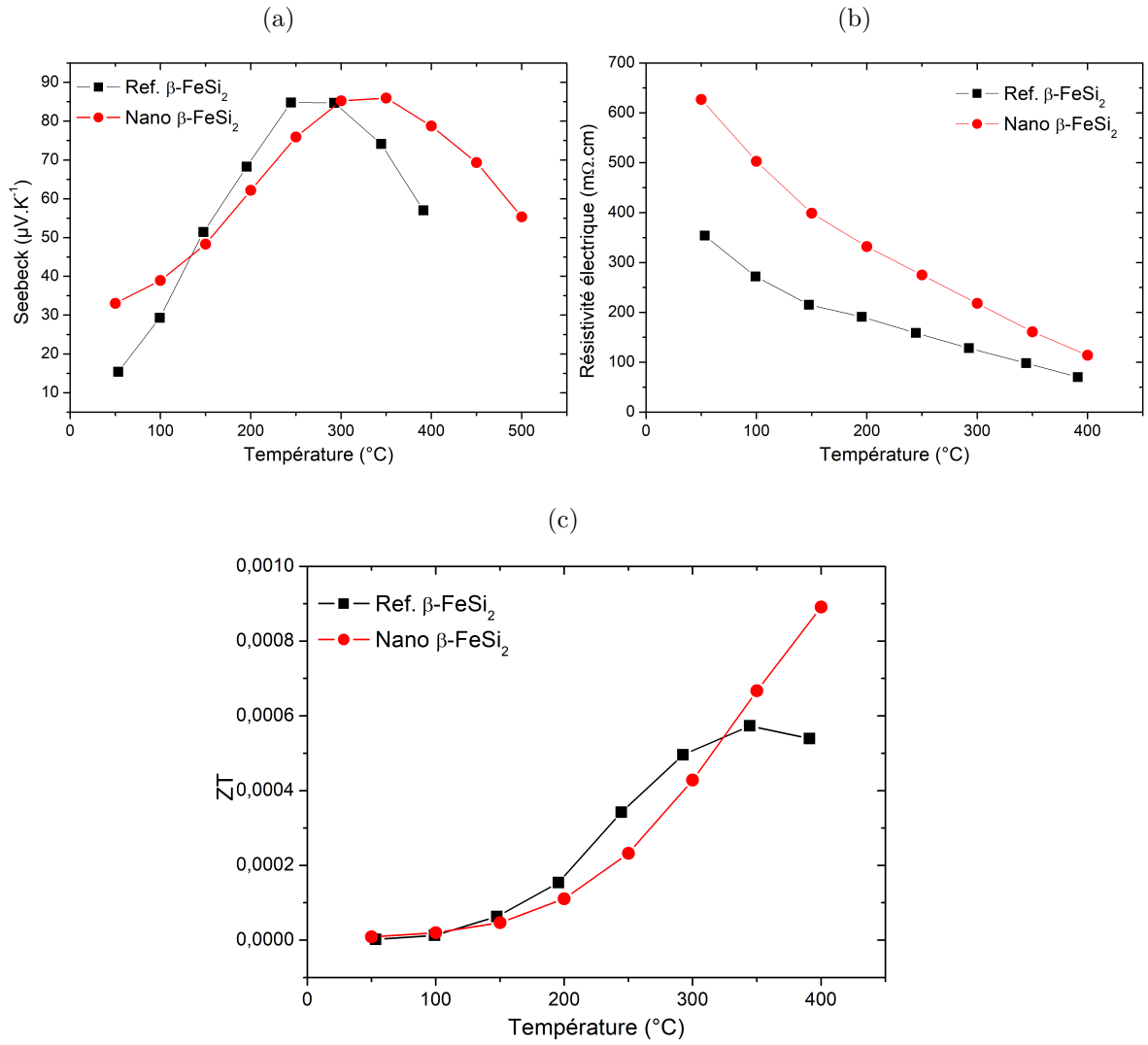


FIGURE 4.14 – Comparaison des propriétés thermoélectriques de β-FeSi$_2$ nanostructuré et recuit. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique et (c) facteur de mérite.

vilégier serait plutôt une augmentation du nombre de défauts au sein de la structure cristalline, un changement de la densité d'état électronique.

Comme attendu, la résistivité électrique augmente avec la nanostructuration. Cette détérioration est causée par le grand nombre d'interfaces présentes dans le matériau qui sont des « obstacles » au passage des électrons.

Enfin, le facteur de mérite, ZT, indique une augmentation, à T > 350 °C, en nanostructurant le matériau. Cette amélioration est due au déplacement vers les hautes températures du maximum du coefficient de Seebeck et à la diminution de la conductivité thermique de réseau. Cependant, il a été remarqué que cette dernière est, en partie, contrebalancée par la dégradation de la résistivité électrique.

En conséquence, la nanostructuration a permis d'augmenter le facteur de mérite de ≈ 65 % à T = 400 °C. Cependant, malgré cette amélioration, la valeur du ZT de β-FeSi$_2$ pur n'en reste pas moins limitée.

C'est pour cette raison que l'étude de l'effet de la nanostructuration est également

effectuée sur des matériaux substitués Co ou Al.

β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ et β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$

La substitution par le cobalt ou l'aluminium permet d'augmenter le facteur de puissance en jouant sur la concentration en porteurs de charge. Précédemment, la nanostructuration de β-$FeSi_2$ non substitué a engendré une augmentation du facteur de mérite de ≈ 65 %. Ici, l'augmentation sera probablement plus faible car le facteur de puissance a déjà été augmenté. De plus, la nanostructuration joue principalement sur la conductivité thermique de réseau. Or dans un matériau substitué, la conductivité thermique électronique prend une place plus importante que pour le matériau pur.

Ici, sont présentés les résultats obtenus sur les échantillons obtenus par synthèse *in situ* SPS nommés S22-Al-IS, AS25-Al-IS, S24-Co-IS et AS26-Co-IS pour les échantillons Al-nano, Al-ref, Co-nano et Co-ref respectivement (Figure 4.15), ainsi que les résultats de l'échantillon substitué Co réalisés par synthèse conventionnelle et sa référence, soit S23-Co-C et AS27-Co-C, respectivement (Figure 4.17).

Comme attendu, la substitution par des atomes de cobalt montre un coefficient de Seebeck négatif, ce qui signifie que le transport électrique est réalisé par les électrons. En conséquence, c'est un semi-conducteur de type-n. De plus, son coefficient de Seebeck ne passe pas vraiment par un maximum (dans la gamme de températures étudiée) mais décroît lentement jusqu'à $\approx -195\,\mu V{\cdot}K^{-1}$. Ce phénomène est dû à la création d'un niveau d'énergie donneur au niveau de la bande interdite. Ce qui en général conduit, comme le montrent les données de la littérature [207, 295], à une augmentation de la concentration en porteurs de charge de l'ordre de 1.10^{20}–1.10^{21} cm^{-3}. Concernant la nanostructuration, le comportement général est le même pour les deux échantillons bien qu'une augmentation, en valeur absolue, du coefficient de Seebeck pour l'échantillon nano est remarquée. La résistivité électrique décroît en fonction de la température et est de l'ordre de la dizaine de mΩ·cm à T = 50 °C. Le fait de nanostructurer l'alliage subtitué Co entraîne, tout comme pour le matériau pur, une augmentation de la résistivité électrique. Ce phénomène pourrait être expliqué par la résistance du matériau à laisser circuler les électrons en raison d'une densité d'interfaces plus élevée. Néanmoins, couplé à l'augmentation du coefficient de Seebeck, l'explication se trouve probablement dans une diminution de la concentration en porteurs de charge. Comme attendu, bien qu'elle soit plus faible que pour β-$FeSi_2$ pur, une réduction de la conductivité thermique de ≈ 8,2 % et ≈ 4,5 % à 50 °C et 450 °C, respectivement, est observée.

Dans le cas de la substitution par des atomes d'aluminium, le coefficient de Seebeck est positif, ce qui signifie que le transport électrique est assuré par les trous. Ainsi, c'est un semi-conducteur de type-p (Figure 4.15a). La comparaison entre l'échantillon nano-

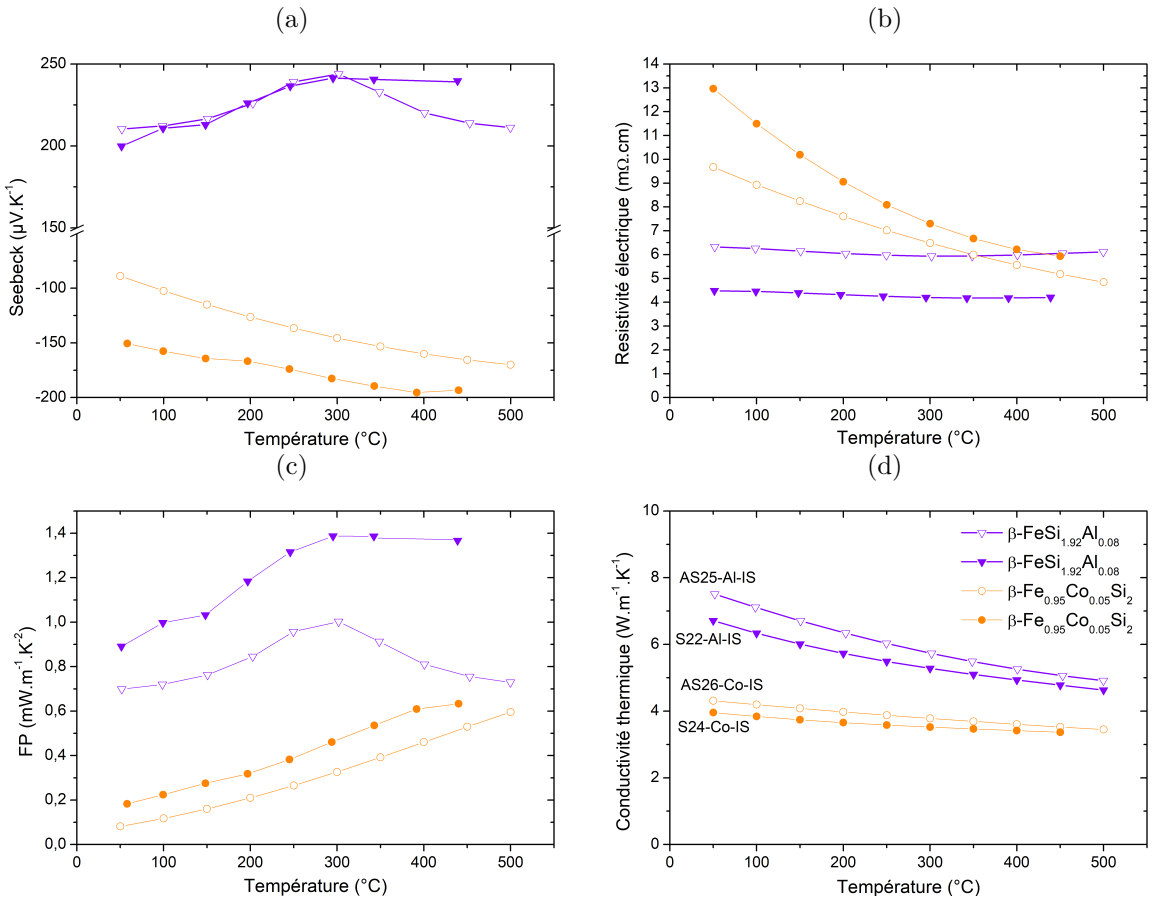


FIGURE 4.15 – Comparaison des propriétés thermoélectriques de β-FeAl$_{0,08}$Si$_{1,92}$ et β-Fe$_{0.95}$Co$_{0.05}$Si$_2$ nanostructurés et recuits synthétisés par le procédé « in situ » SPS. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique, (c) facteur de puissance et (d) conductivité thermique.

structuré et l'échantillon recuit montre un coefficient de Seebeck quasi-identique jusqu'à atteindre un maximum de 244 µV·K^{-1} à T = 300 °C. Ensuite, pour β-FeAl$_{0,08}$Si$_{1,92}$ nano, α semble devenir indépendant de la température. Cependant, les mesures étant arrêtées à T = 450 °C, cette impression de plateau peut être due à un élargissement du maximum combiné à un déplacement de ce dernier vers les hautes températures comme cela a été observé pour β-FeSi$_2$ non substitué. En ce qui concerne la résistivité électrique (Figure 4.15b), un résultat surprenant semble être obtenu. Cette dernière est plus importante pour le matériau recuit que pour β-FeAl$_{0,08}$Si$_{1,92}$ nano. Ce phénomène peut s'expliquer car l'échantillon qui a été recuit n'était pas exactement le même que celui auquel nous le comparons. La pression de frittage était différente bien que la densité finale de l'échantillon soit la même. Ainsi, comme le montre He *et al.* [228], lorsque la pression de frittage augmente, une augmentation de la conductivité électronique est observée. De plus, une autre explication possible à un tel comportement peut être une évaporation de Al lors du frittage SPS à plus haute pression. Chen *et al.* [227] ont montré que lorsque la proportion d'aluminium au sein du matériau diminue, une diminution de la conductivité électrique est observée. La perte d'Al lors du frittage entrainerait

une augmentation de la résistivité électrique. Ainsi, grâce à un coefficient de Seebeck maintenu constant à haute température et à une conductivité électrique relativement élevée, β-FeAl$_{0,08}$Si$_{1,92}$ présente un facteur de puissance maximum de 1,4 mW·m^{-1}·K^{-2} (Figure 4.15c). La conductivité thermique est, comme attendu, réduite grâce à la nanostructuration. Cette diminution est de 10,6 % et 5,8 % à des températures de 50 °C et 500 °C, respectivement.

Enfin, les deux matériaux β-Fe$_{0.95}$Co$_{0.05}$Si$_2$ et β-FeAl$_{0,08}$Si$_{1,92}$ présentent une augmentation du facteur de mérite grâce à la nanostructuration (Figure 4.16). Cette dernière à permis une augmentation du facteur de puissance avec un maximum de 0,6 mW·m^{-1}·K^{-2} (soit une augmentation de ≈ 23 %) et 1,4 mW·m^{-1}·K^{-2} (soit une augmentation de ≈ 38 %) pour β-FeSi$_2$ substitué Co et Al, respectivement (Figure 4.15c), ainsi qu'une diminution de la conductivité thermique de l'ordre de ≈ 10 % et ≈ 5 % à basses et hautes températures, respectivement, pour β-Fe$_{0.95}$Co$_{0.05}$Si$_2$. β-Fe$_{0.95}$Co$_{0.05}$Si$_2$ présente au mieux une augmentation du ZT de ≈ 29 % avec un ZT$_{max}$ = 0,13 à T = 440 °C. β-FeAl$_{0,08}$Si$_{1,92}$ est difficilement comparable au matériau dit de référence car nous avons vu que le fait que les deux matériaux ne soient pas frittés dans les mêmes conditions peut entrainer des différences au niveau des propriétés électriques. Néanmoins, il est possible de comparer nos travaux à ceux de la littérature.

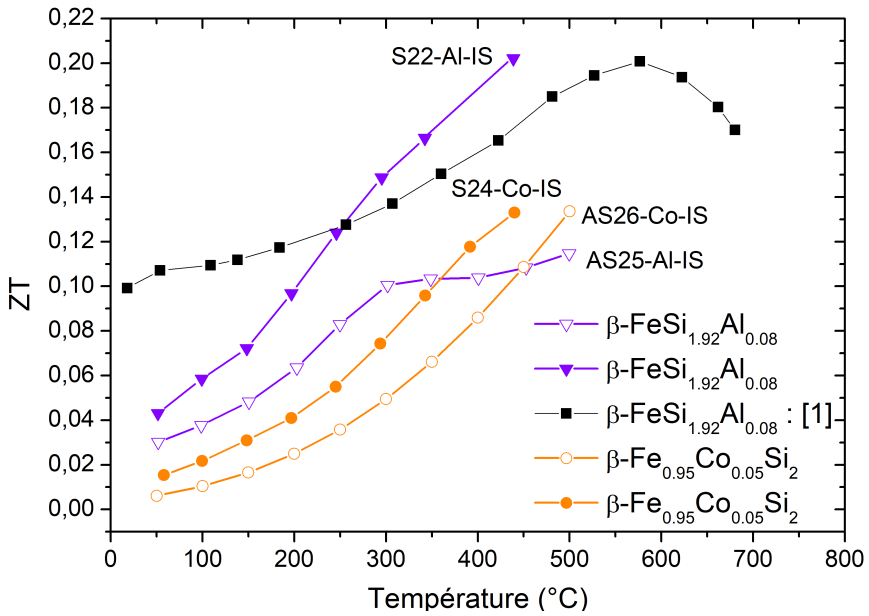


FIGURE 4.16 – Comparaison du facteur de mérite de β-FeAl$_{0,08}$Si$_{1,92}$ et β-Fe$_{0.95}$Co$_{0.05}$Si$_2$ nanostructuré et recuit en fonction de la température. Ref[1] : [126, 133].

Ainsi, la nanostructuration de β-FeAl$_{0,08}$Si$_{1,92}$ montre une augmentation du ZT comparé au meilleur ZT de la littérature pour une substitution simple avec une conduction de type-p, avec un ZT$_{max}$ = 0,2 à T = 439 °C.

Pour compléter l'étude, nous avons également analysé les propriétés de β-Fe$_{0.95}$Co$_{0.05}$Si$_2$

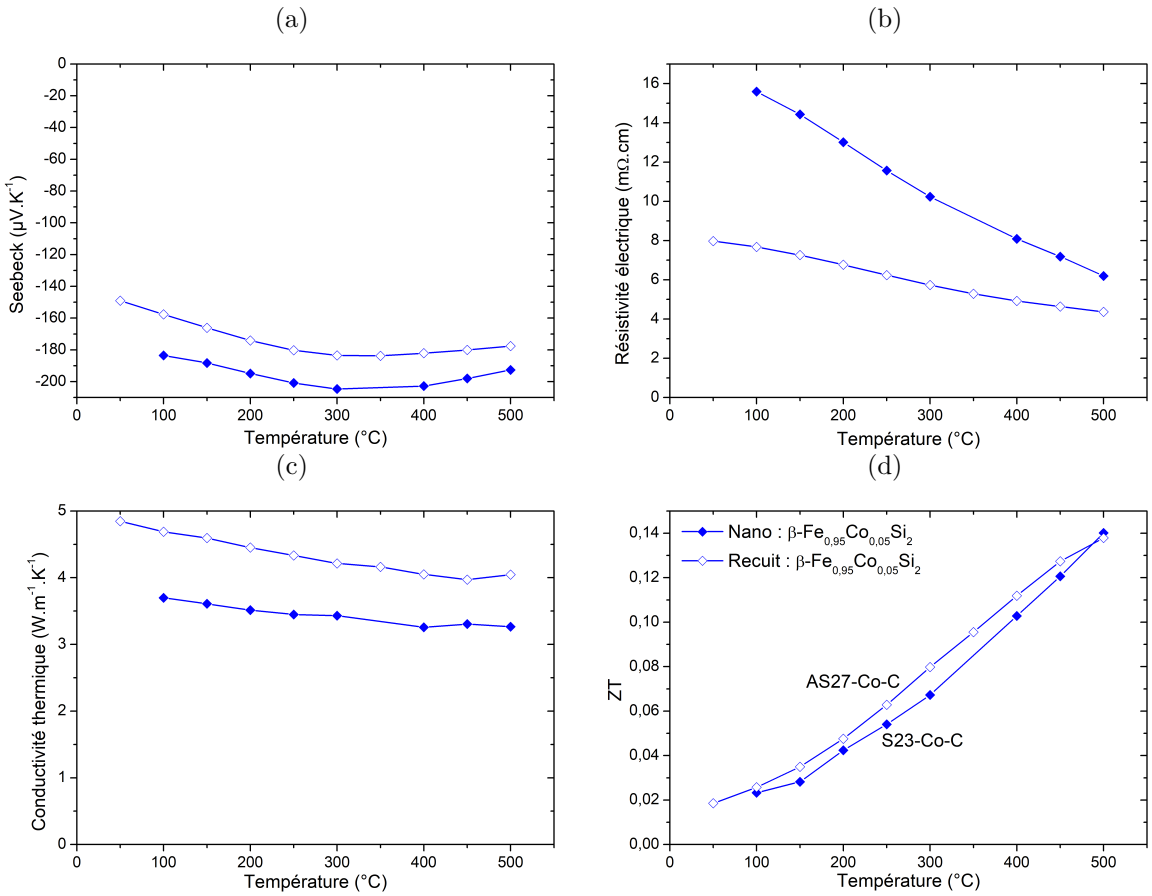


FIGURE 4.17 – Comparaison des propriétés thermoélectriques β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ nanostructurés et recuits synthétisés par le procédé conventionnel. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique, (c) conductivité thermique et (d) facteur de mérite.

nano (S23-Co-C) et recuit (AS27-Co-C) élaborés par synthèse conventionnelle. L'analyse est la même que pour les échantillons préparés par synthèse SPS (S24-Co-IS et AS26-CO-IS), à savoir une augmentation, en valeur absolue, du coefficient de Seebeck et de la résistivité électrique ainsi qu'une diminution de la conductivité thermique d'environ 1 $W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$ sur toute la gamme de températures soit une réduction d'environ 20 %. Malgré tout, cette diminution n'est pas suffisante pour contre-balancer la hausse de la résistivité électrique.
Ainsi, le facteur de mérite est sensiblement le même pour les deux échantillons.

Conclusion

Pour conclure sur ce chapitre, il a été montré qu'une légère sur-stœchiométrie ((FeSi$_{2.05}$) permet de synthétiser β-FeSi$_2$ pur sans traces de la phase FeSi. Forts de ces expérimentations, nous observons de nets changements des propriétés thermoélectriques en fonction de la stœchiométrie, ce qui explique la grande disparité des valeurs, notamment sur le coefficient de Seebeck.
De plus, nous avons également montré que deux poudres préparées dans les mêmes

conditions ne sont pas forcément comparables entre elles. Ceci renforce l'idée que les propriétés électriques de β-$FeSi_2$ dépendent grandement du procédé de synthèse qui va, par exemple, engendrer plus ou moins de lacunes de Si ou d'autres défauts au sein de la structure cristalline.

En conséquence il est nécessaire de valider la stœchiométrie des échantillons par analyses chimiques.

Lors de la comparaison des propriétés thermoélectriques de β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ préparé par synthèse conventionnelle et *in situ*, des différences ont pu être observées. Elles prendraient leurs origines dans une différence de teneur en Co entre les deux échantillons.

Enfin, nous avons observé les effets de la nanostructuration sur β-$FeSi_2$, β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ et β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$. Une nette diminution, d'un facteur 1,8 de la conductivité thermique, due à la nanostructuration et aux défauts d'empilement dans la structure cristalline, est observée ce qui entraine une augmentation du facteur de mérite d'un facteur 1,6. Ce comportement est reproduit lorsque β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ et β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$ sont nanostructurés. D'ailleurs, cela a permis à β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$ d'atteindre un ZT = 0,2 à T = 450 °C.

Chapitre 5

Études de nano-composites thermoélectriques contenant des NTC

Ce dernier chapitre est dédié aux matériaux nanocomposites à base de poudres thermoélectriques et de nanotubes de carbone. Il est divisé en trois parties.
Tout d'abord, la première partie présente les nanotubes de carbone qui seront utilisés pour la fabrication de nanocomposites avec des poudres de matériaux thermoélectriques. La deuxième partie traite de l'impact des NTC sur l'alliage thermoélectrique étudié jusqu'ici, β-$FeSi_2$. Pour cela, 2 types de NTC ont été utilisés. Enfin, la troisième partie traite de nanocomposites avec d'autres matériaux thermoélectriques tels que CoSi, $CrSi_2$, ou encore Bi_2Te_3.

5.1 Les nanotubes de carbone

Lors de cette étude, deux types de nanotubes de carbone ont été utilisés :

— les nanotubes biparois (noté 2NTC)

— les nanotubes 8 parois (noté 8NTC)

Dans le cas des biparois, ils ont été synthétisés au CIRIMAT par l'équipe NNCED [296]. Concernant les 8NTC, ils sont commerciaux. Ils proviennent de chez Nanocyl (Belgique). La fonctionnalisation des NTC a également été réalisée par l'équipe NNCED.

5.1.1 Caractéristiques des NTC

La Figure 5.1a permet d'observer distinctement la double paroi des nanotubes de carbone (2NTC).

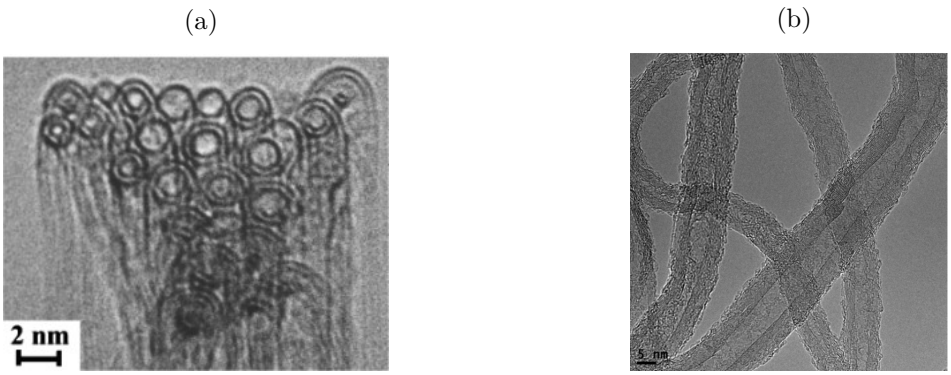


FIGURE 5.1 – Images de (a) 2NTC - Tiré de [296] et de (b) 8NTC - Tiré de [297] réalisées à l'aide d'un MET haute résolution.

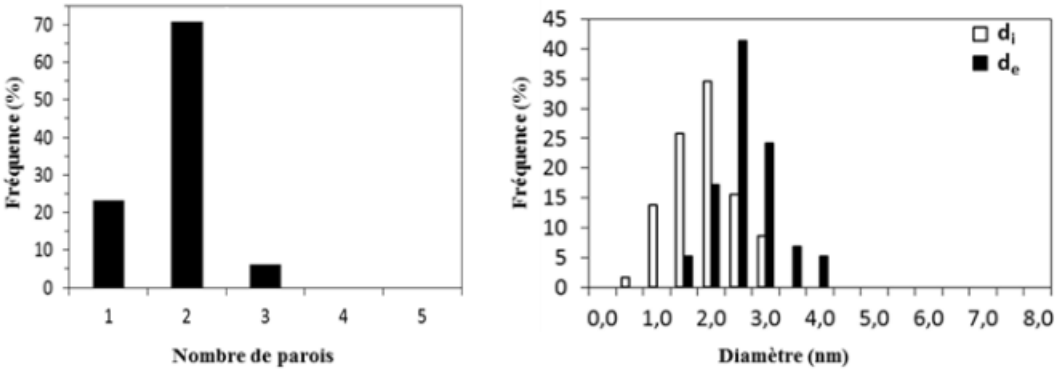


FIGURE 5.2 – Distribution du nombre de parois des nanotubes de carbone 2NTC et du diamètre interne (barre vide) et externe (barre pleine) du NTC [241].

La méthode développée au CIRIMAT par Flahaut *et al.* permet d'obtenir des NTC avec une très haute sélectivité en nombre de parois : ainsi 77 % des NTC sont des 2NTC, 18 % des monoparois et 5 % d'entre eux possèdent 3 parois, soit en moyenne 1,9 parois (Figure 5.2) [241]. Leurs diamètres internes et externes ont également été déterminés. Ainsi, il apparait que le diamètre interne et externe varie entre 0,53 nm et 2,53 nm, et 1,23 nm et 3,23 nm, respectivement [296], soit en moyenne $d_{int} = 1{,}53$ nm et $d_{ext} = 2{,}23$ nm. La masse volumique des 2NTC est de 1,87 g·cm^{-3} [298] et leur surface spécifique est de 1000 ± 100 m^2·g^{-1} [299].

Les 8NTC présentent, compte tenu d'un plus grand nombre de parois, un diamètre interne et externe plus grand (Figure 5.1b).

Laurent *et al.* [300] ont montré que les 8NTC produit par Nanocyl possèdent des diamètres interne et externe moyen de 5,1 nm et 10,2 nm, respectivement. La Figure 5.3 montre également que le nombre de parois varie entre 3 et 22 dont 30 % de NTC possèdent 8 parois. Le nombre moyen de parois est de 8,5. La masse volumique des 8NTC est de 1,83 g·cm^{-3} [300] et leur surface spécifique est de 242 ± 8 m^2·g^{-1} [297].

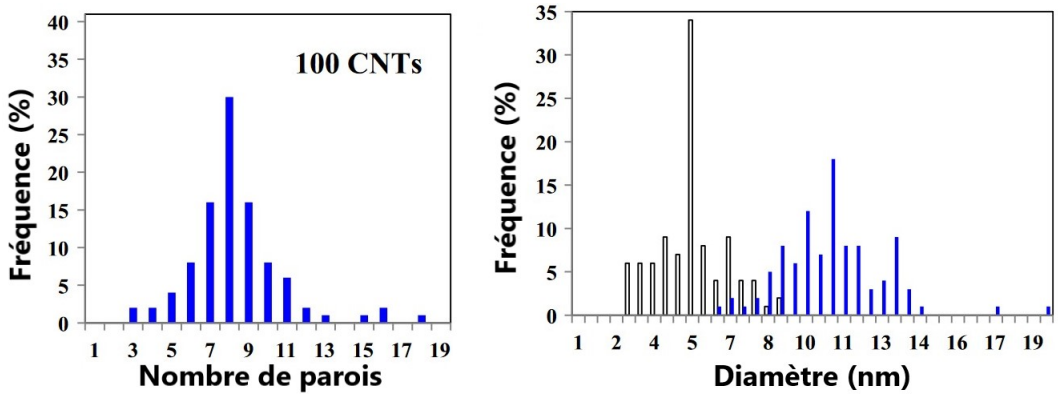


FIGURE 5.3 – Distribution du nombre de parois des nanotubes de carbone 8NTC (Nanocyl) et du diamètre interne (barre vide) et externe (barre pleine) du NTC [300].

Le Tableau 5.1 répertorie les principales caractéristiques des NTC utilisés durant cette étude (2NTC et 8NTC). Il est à remarquer que la surface spécifique des 2NTC est 4 fois plus grande que celle des 8NTC. Cela signifie que pour une même surface de carbone, il faudra une teneur en carbone 4 fois plus élevée dans les échantillons contenant des 8NTC que dans ceux contenant des 2NTC.
Dans les travaux de Laurent *et al.* [298], il a été montré (par un raisonnement géométrique) qu'un 2NTC, avec un diamètre interne de 2 nm, possède une masse 12,5 fois plus faible qu'un 8NTC, dont le diamètre interne est de 5 nm (pour des NTC de longueur identique). En d'autres termes, pour une même masse de carbone, le nombre de 2NTC sera 12,5 fois plus grand que le nombre de 8NTC (pour des NTC de longueur identique).

TABLEAU 5.1 – Densité, diamètres internes et externes moyens, longueur (L), nombre de parois moyen (N) et surface spécifique mesurée [297] des 2NTC et 8NTC.

Type NTC	Densité ($g{\cdot}cm^{-3}$)	d_{int}^{moy} (nm)	d_{ext}^{moy} (nm)	L (µm)	N	$S_{spé}$ ($m^2{\cdot}g^{-1}$)	σ ($S{\cdot}cm^{-1}$)
2NTC [241, 296, 297, 299]	1,87	1,53	2,23	5-50	1,9	1000 ± 100	1650
8NTC [297, 300]	1,83	5,1	10,2	1,5	8,5	242 ± 8	

Lors de cette étude, les 2NTC ont été choisis car ils sont un bon compromis entre les nanotubes de carbone mono-parois et les multi-parois. En effet, ils permettent d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau mais également ses propriétés électriques. Les NTC monoparoi sont statistiquement constitués de 2/3 et 1/3 de parois semi-conductrice et conductrice respectivement [301]. Les 2NTC étant constitués de 2 parois concentriques, leur nature métallique ou semi-conductrice est dépendante des différentes combinaisons entre les tubes internes et externes. Du fait de la communication électrique entre les deux parois, la présence d'une seule paroi métallique confère cette caractéristique à l'ensemble du NTC. La proportion de NTC métalliques dans un échantillon de 2NTC est donc plus élevée que dans le cas des monoparois. En pratique, les NTC n'étant pas individuels mais regroupés en faisceaux, l'essentiel des faisceaux

est de type métallique [302–305] (≈ 80 %, données internes CIRIMAT/NNCED). Plus généralement, les NTC constitués de plusieurs parois ont principalement un comportement métallique [302]. Ceci pourrait engendrer une augmentation ou un maintien de la conductivité électrique du nanocomposite. Néanmoins, la longueur des 2NTC peut les rendre plus difficile à disperser au sein de la matrice thermoélectrique. Ceci-dit, ayant une grande surface spécifique, il n'est pas nécessaire d'ajouter beaucoup de 2NTC. Les 8NTC, quant à eux, sont plus courts. De ce fait, une meilleure dispersion est, à priori, possible.

5.2 Les nanocomposites : NTC - β-$FeSi_2$

A titre de rappel, dans la nomenclature des échantillons, le « P » ou « S » au début du code échantillon indique si l'échantillon est sous forme de poudre ou de massif, respectivement. Le « C » ou « IS » correspond au procédé de synthèse utilisé, à savoir conventionnel ou *in situ*, respectivement. S'il y a la présence d'un élément chimique dans le code échantillon, cela indique la présence d'une substitution par cet élément chimique. Enfin, le « A » au début du code échantillon signifie que ce dernier a été recuit pour servir d'échantillon de référence.

5.2.1 Élaboration des nanocomposites

Après avoir synthétisé la matrice thermoélectrique (β-$FeSi_2$) à l'ICGM (Montpellier), l'incorporation de NTC, préalablement fonctionnalisés HNO_3 a été réalisée au CIRIMAT (Toulouse).

Le Tableau 6 liste les échantillons nanocomposites de β-$FeSi_2$ pur et allié (Co) en fonction du type de NTC utilisés. Les teneurs massiques en carbone sont issues de données expérimentales (dosage du carbone par « flash combustion (CHNS Elemental Analysers) »). Les teneurs volumiques en carbone ont été calculées à partir de la teneur massique en carbone et des masses volumiques de la matrice inorganique (déterminée par pycnométrie) et organique (1,87 $g{\cdot}cm^{-3}$ et 1,83 $g{\cdot}cm^{-3}$ pour 2NTC et 8NTC, respectivement). Les teneurs en carbone varient entre 0,13–2,02 % vol. en fonction du type de NTC, cela, dans le but d'observer et de mieux comprendre l'évolution des propriétés thermoélectriques en fonction de la teneur en carbone et du type de NTC. De plus, une différence entre les valeurs cibles et les valeurs mesurées est observée. Ces différences peuvent être la conséquence d'une inhomogénéité de la poudre nanocomposite par endroit comme cela sera montré ultérieurement. Les faibles teneurs en carbone ont été privilégiées pour 2 raisons, la première est issue des données de la littérature, comme le montre Dreβler *et al.* [28], il suffit de 0,1 % m. de NTC pour augmenter d'un facteur 4 le ZT dans le cas de $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$. La deuxième raison est le coût des NTC, plus la

TABLEAU 5.2 – Teneur massique et volumique de carbone dans les matériaux nanocomposites NTC-β-$FeSi_2$ et NTC-β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ obtenues expérimentalement ainsi que les teneurs volumiques de carbone cibles.

Échantillon	Type de NTC	teneur en C cible % vol.	teneur en C % vol.	teneur en C % m
P36-C	8NTC	0,1	0,25	0,10
P37-C	8NTC	1	1,15	0,44
P38-C	2NTC	0,1	0,16	0,06
P39-C	2NTC	1	0,48	0,19
P40-C	2NTC	5	2,02	0,78
P41-IS	8NTC	0,1	0,25	0,10
P42-IS	8NTC	1	1,22	0,46
P43-IS	2NTC	0,1	0,16	0,06
P44-IS	2NTC	1	0,53	0,21
P45-Co-C	8NTC	0,1	0,19	0,07
P46-Co-C	8NTC	1	1,34	0,51
P47-Co-C	2NTC	0,1	0,13	0,05
P48-Co-C	2NTC	1	0,51	0,20

sélectivité et la pureté sont élevées, plus le coût est élevé, les prix pouvant varier de 195€/g jusqu'à atteindre 1050€/g pour les 2NTC [306–309]. Néanmoins, en utilisant des 8NTC, le coût n'est plus un inconvénient car il est de l'ordre de 5€/g.

La Figure 5.4 montre la morphologie de la poudre thermoélectrique et des poudres nanocomposites dans le cas des 8NTC. Les Figures 5.4a et 5.4b montrent des agglomérats allant de la centaine de nanomètres à quelques micro-mètres pour β-$FeSi_2$. Néanmoins, la taille des cristallites est plus faible et est de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres (voir Chapitre 3). Les Figures 5.4c et 5.4d montrent la poudre nanocomposite P36-C (soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)). Quelques NTC sont observables à différents endroits mais c'est l'absence d'agglomérats qui permet de dénoter la bonne dispersion des NTC au sein de la matrice. Enfin, les Figures 5.4e et 5.4f montrent la dispersion des NTC au sein de la poudre nanocomposite P37-C (soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)). Contrairement à la poudre P36-C, ici, l'observation de « toile » de NTC indique une dispersion inhomogène de ces derniers. Ce phénomène est probablement la conséquence d'une durée de sonication trop courte et est accentué par une teneur volumique plus élevée de NTC. En conséquence, la durée de sonication a été rallongée, passant de 4 min à 30 min (pour les échantillons P38-C à P57 ; les échantillons P49 à P57 seront présentés ultérieurement).

Ensuite, a titre de comparaison, des NTC biparois ont été incorporés dans la matrice thermoélectrique de β-$FeSi_2$. L'ajout de 0,1 %, 1,0 % et 5,0 % vol. 2NTC a été réalisée au CIRIMAT.

La Figure 5.5 montre les images obtenues par MEB des poudres nanocomposites à base de 2NTC. Il est à noter que la poudre de β-$FeSi_2$ utilisée pour le mélange avec les

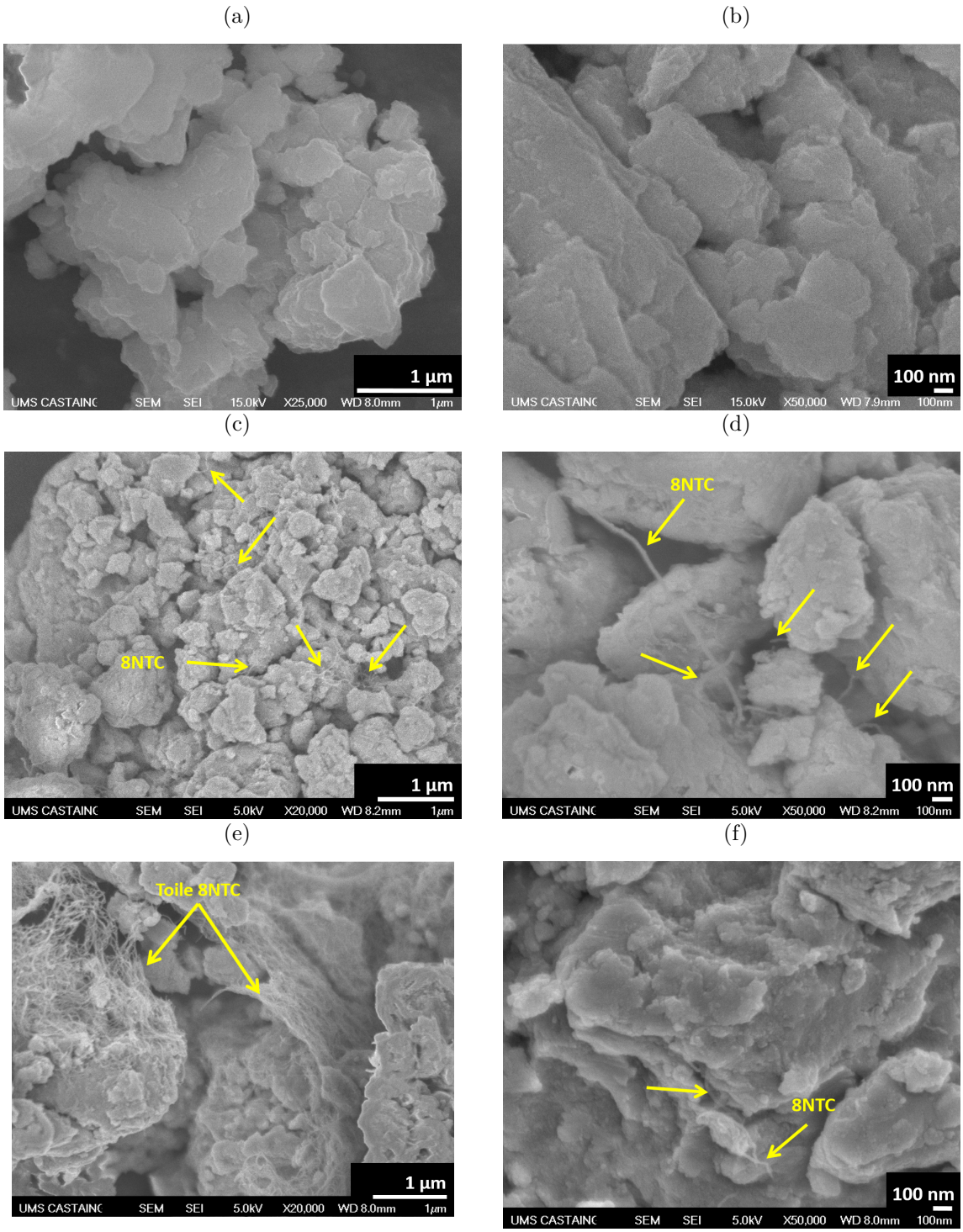
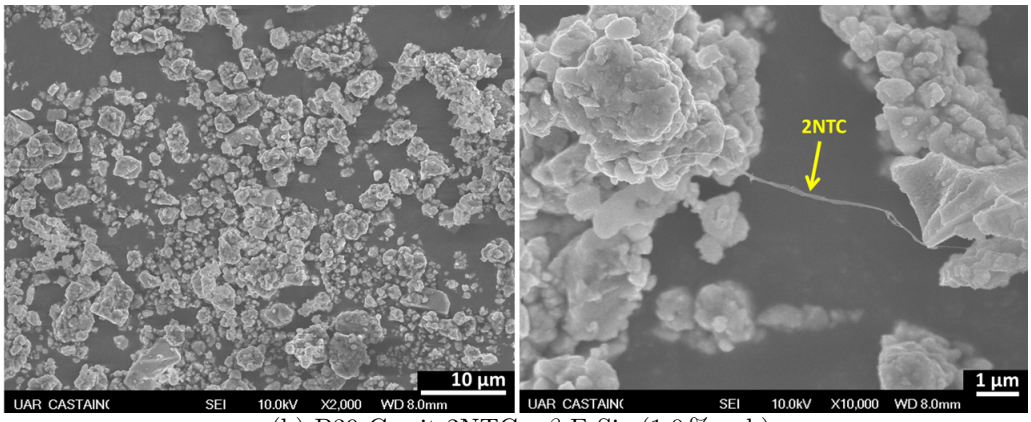


FIGURE 5.4 – Images MEB de (a) et (b) la poudre thermoélectrique β-$FeSi_2$ broyée 8 h, (c) et (d) la poudre nanocomposite P36-C, (e) et (f) la poudre nanocomposite P37-C, à différents grandissements.

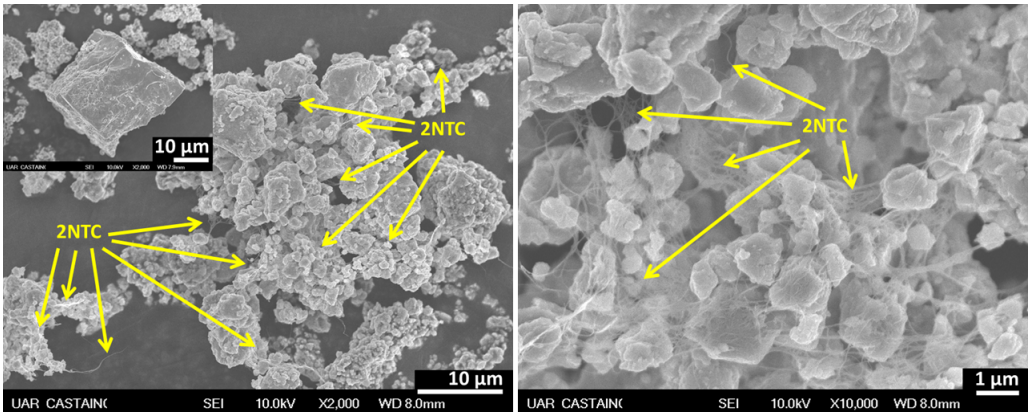
2NTC est la même pour les 3 échantillons.

L'observation des Figures 5.5a, 5.5b et 5.5c montrent que plus la teneur en C augmente, plus les 2NTC sont détectables par microscopie. Leur détection est ainsi facilité par la présence d'amas, ce qui signifie que la dispersion des NTC devient de plus en plus inhomogène.

(a) P38-C soit 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)



(b) P39-C soit 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)



(c) P40-C soit 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.)

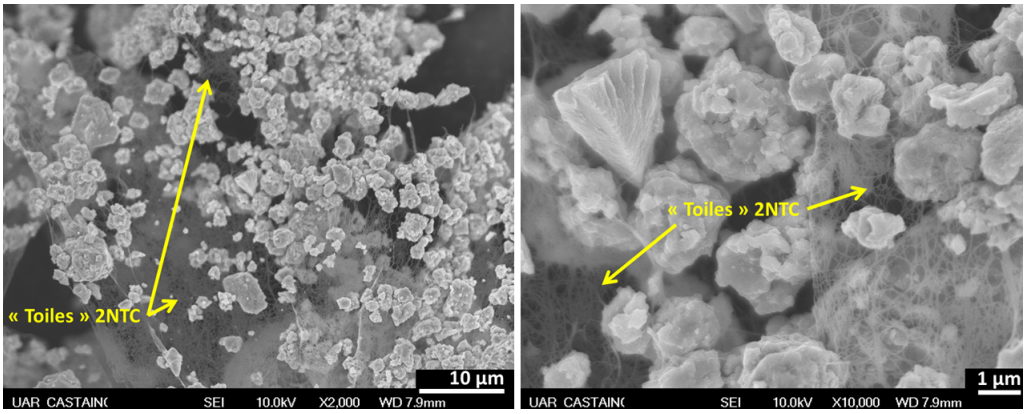


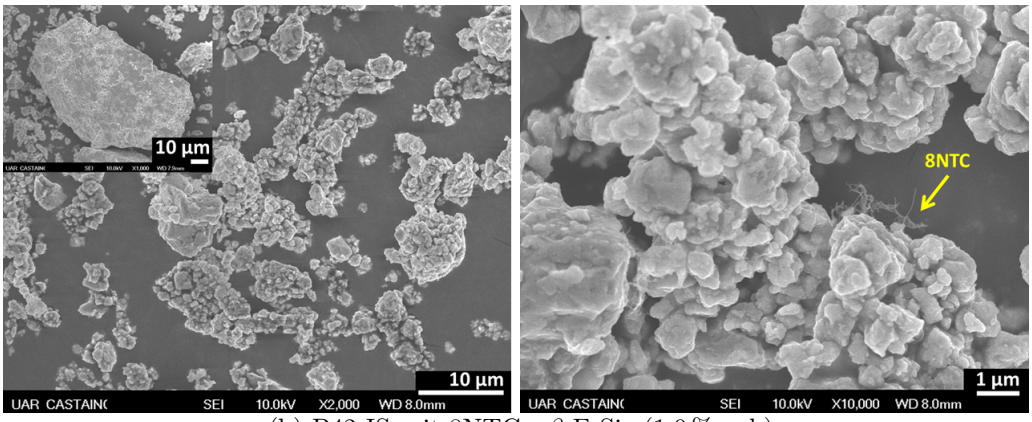
FIGURE 5.5 – Images MEB des poudres nanocomposites à base de 2NTC (a) 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) (soit P38-C), (b) 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) (soit P39-C) et (c) 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.) (soit P40-C).

Tout comme pour 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.), 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) ne présente que quelques NTC détectables, ce qui signifie que quel que soit le type de NTC, pour une teneur (en C) de 0,1 % vol., la dispersion des NTC est plutôt acceptable. A présent, l'observation de l'échantillon2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) montre que malgré quelques toiles de 2NTC par endroit, la dispersion des 2NTC est assez homogène. Ce qui signifie que l'augmentation de la durée de sonication a permis d'améliorer la dispersion des NTC comparé à S37-C (8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.), Figure 5.4e). Enfin, concernant

2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.), certains endroits sont complètement dépourvus de NTC alors que d'autres zones (Figure 5.5c) sont tellement recouvertes de NTC que l'on a l'impression d'avoir une dispersion de poudre au sein d'une toile de NTC. La dispersion des NTC a complètement échoué pour une teneur en carbone aussi importante (teneur expérimentale de 2,02 % vol. de 2NTC).

En comparaison avec les images obtenues pour les nanocomposites à base de 8NTC (Figures 5.4 et 5.11), il est remarquable que, les 2NTC ou plus précisément les faiceaux de 2NTC semblent plus longs que les 8NTC. Les 2NTC étant plus résistants que les 8NTC, il est probable qu'ils aient mieux résisté à l'étape de sonication contrairement aux 8NTC qui se sont probablement un peu plus cassés.

(a) P41-IS soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)



(b) P42-IS soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)

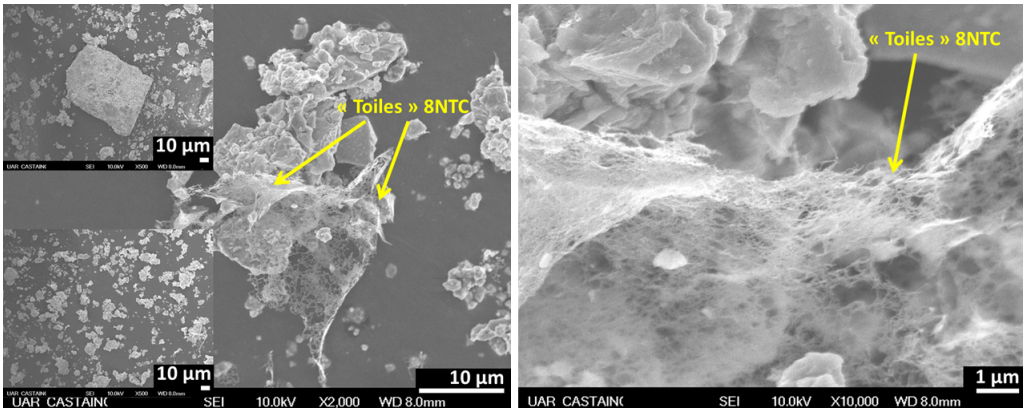
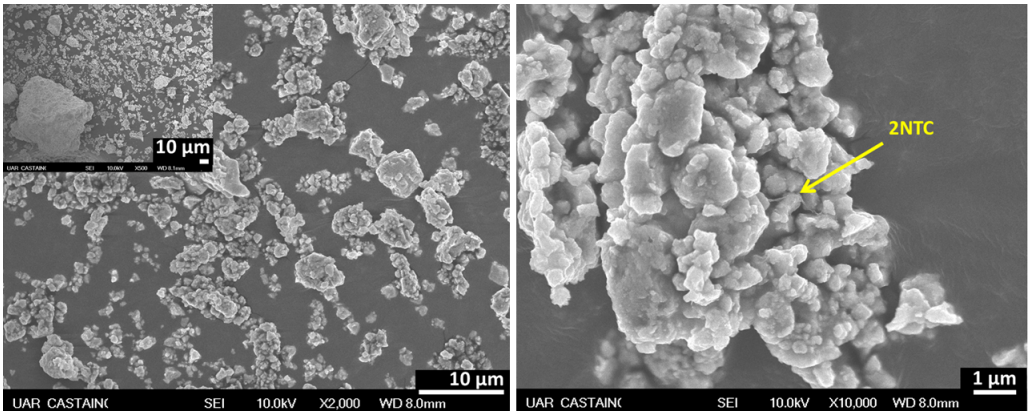


FIGURE 5.6 – Images MEB des poudres nanocomposites à base de 8NTC et de β-$FeSi_2$ préparé par synthèse *in situ* SPS. (a) 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) et (b) 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.).

Ensuite, l'étude des poudres nanocomposites à base de β-$FeSi_2$ synthétisé par frittage réactif a été réalisée. La Figure 5.6 montre que la morphologie des poudres de 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) (soit P41-IS) et 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) (soit P42-IS) est similaire à celle de 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) (soit P36-C) et 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) (soit P37-C). Néanmoins, malgré une durée de sonication plus longue, la

présence d'amas est détectée par endroit pour P42-IS. La Figure 5.6b témoigne de la présence d'agglomérats de poudre thermoélectrique dont la taille est supérieure à 100 µm et où il ne semble pas y avoir de NTC à l'intérieur. Cette caractéristique semble plus marquée sur les poudres destinées à un frittage réactionnel.

(a) P43-IS soit 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)



(b) P44-IS soit 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)

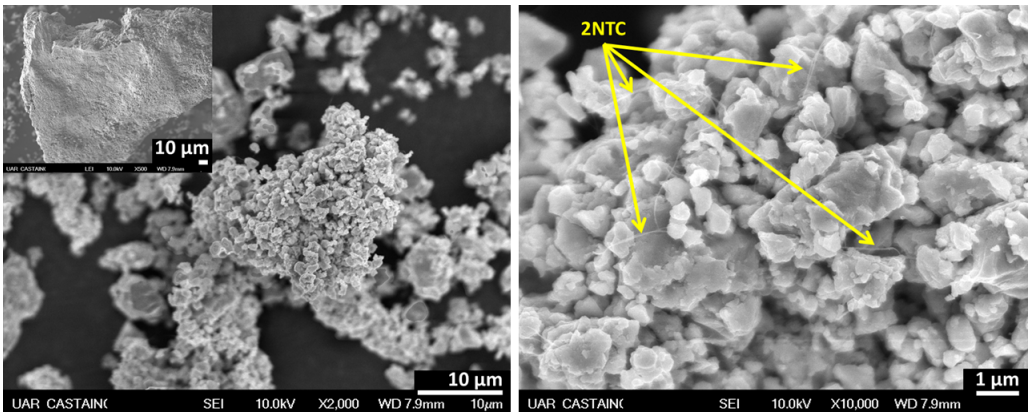
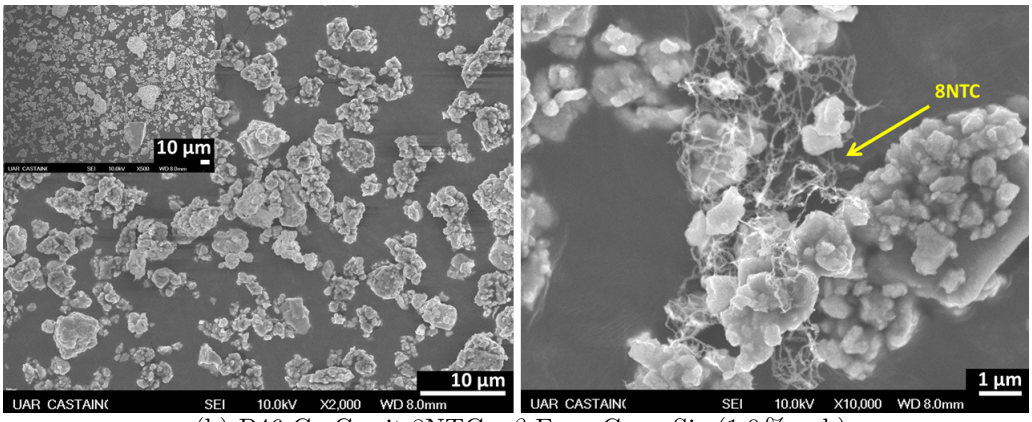


FIGURE 5.7 – Images MEB des poudres nanocomposites à base de 2NTC et de β-$FeSi_2$ préparées par synthèse *in situ* SPS. (a) 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) et (b) 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.).

D'ailleurs, la Figure 5.7 confirme ces propos avec un énorme agrégat de ≈ 250 µm. Heureusement, cela n'est pas représentatif de la globalité de l'échantillon. Hormis ces agrégats, la répartition des 2NTC est plutôt homogène et correcte à l'image des échantillons synthétisés par synthèse conventionnelle avec 2NTC (Figure 5.5).

Par la suite, des poudres nanocomposites ont été réalisées avec une matrice thermoélectrique substituée Co, β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$.
La Figure 5.8 montre la microstructure des poudres 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (0,1 % vol.) et 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.). Les observations sont les mêmes que pour les autres poudres nanocomposites, à savoir, plus il y a de NTC, plus ils sont facilement détectables. La présence de toile est visible mais ponctuelle et donc non représentative de l'ensemble des échantillons. La dispersion est donc assez homogène. Notons que cette

(a) P45-Co-C soit 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (0,1 % vol.)



(b) P46-Co-C soit 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.)

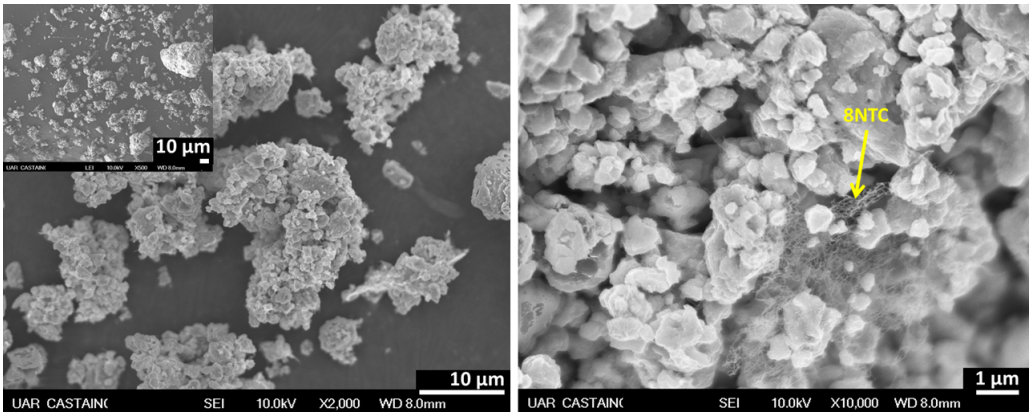


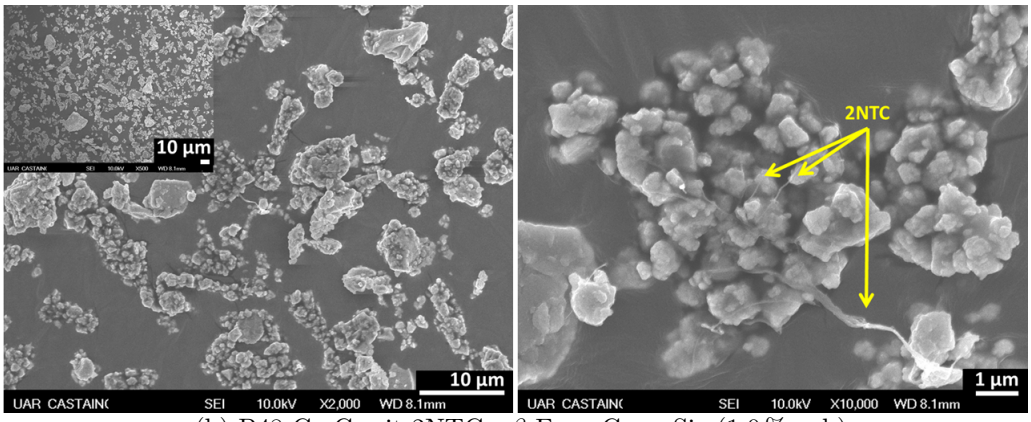
FIGURE 5.8 – Images MEB des poudres nanocomposites (a) 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (0,1 % vol.) (soit P45-Co-C) et (b) 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.) (P46-Co-C).

poudre semble présenter quelques agrégats de β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ mais donc la taille est relativement restreinte ($< 100\,\mu m$).

Comparant ces résultats avec ceux de la Figure 5.9, qui présente la microstructure où des 2NTC ont été incorporés à la place des 8NTC (la même poudre β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ a été utilisée), la présence de faisceaux de NTC plus longs et moins enchevêtrés les uns aux autres est observée. Ce résultat s'explique par les propriétés des NTC (Tableau 5.1) étant donné que les 2NTC sont plus longs et plus résistants que les 8NTC, il est probable qu'ils aient mieux résisté à l'étape de sonication contrairement aux 8NTC qui se sont probablement un peu plus cassés (mais ne semble pas endommagés). La dispersion des NTC est correcte et relativement homogène quelle que soit la teneur en C.

Globalement, il a pu être observé que lorsque la teneur en carbone augmente, les NTC sont de plus en plus visibles. De plus, tous les nanocomposites contenant 0,1 % vol. 8NTC ou 2NTC ne présentent que peu de NTC détectables (généralement des faisceaux solitaires sauf P45-Co-C), ce qui signifie que la dispersion est correcte car

(a) P47-Co-C soit 2NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (0,1 % vol.)



(b) P48-Co-C soit 2NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.)

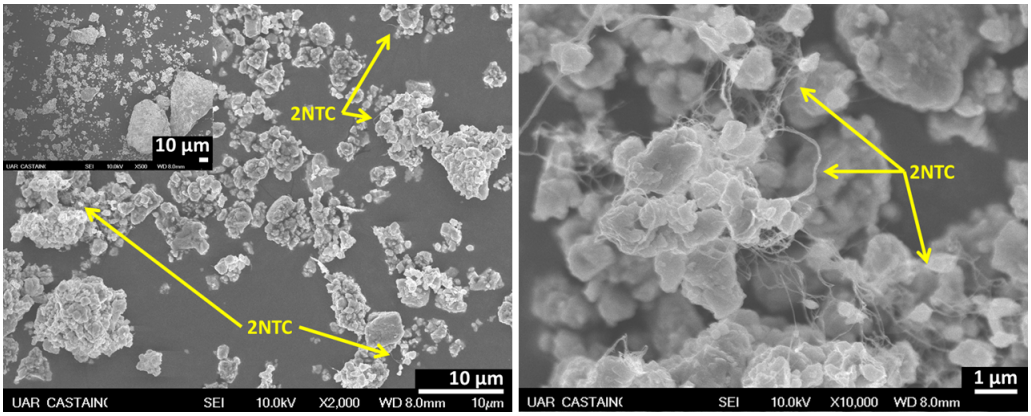


FIGURE 5.9 – Images MEB des poudres nanocomposites (a) 2NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (0,1 % vol.) (soit P47-Co-C) et (b) 2NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.) (P48-Co-C).

aucun amas de NTC n'est observé.
La durée de sonication de 30 min ne semble pas avoir endommagé, de manière significative, les NTC.
Concernant la matrice thermoélectrique, les agglomérats de cette dernière jouent un rôle prédominant dans la dispersion des NTC. Force est de constater que dans la plupart des poudres thermoélectriques, des agglomérats (plus ou moins gros et plus ou moins nombreux) sont présents. Ces agglomérats de β-$FeSi_2$ sont non désirables et contraignants car, à priori, les NTC ne peuvent pas y être dispersés ce qui engendre des hétérogénéités plus ou moins étendues en fonction de la taille et de la quantité d'agglomérats.

A présent, après avoir observé les poudres nanocomposites, les Figures 5.10, 5.11, 5.12a, 5.12c et 5.12e montrent la microstructure des échantillons 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) (S36-C), 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) (S37-C), 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) (S38-C), 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) (S39-C) et 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.) (S40-C) issues des poudres portant le même code échantillon mais dont le P remplace le S.
Afin de limiter la coalescence des grains, les poudres présentées ci-dessus ont toutes

été frittées à une température de 600 °C sous une pression de 500 MPa durant 5 min. Autrement dit, dans les conditions de frittage optimisées déterminées au Chapitre 3.

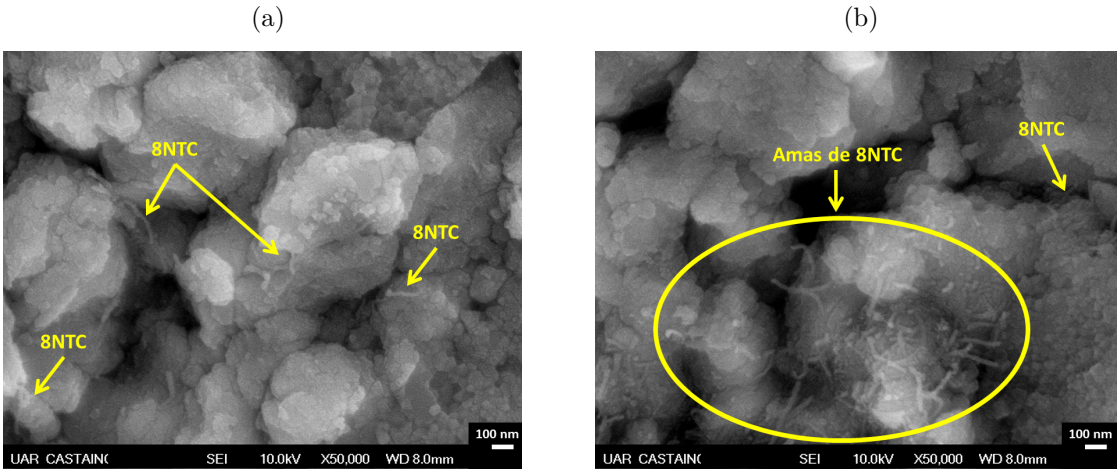


FIGURE 5.10 – (a) et (b) : Images MEB de 2 zones d'une fracture de S36-C soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.). La durée de sonication lors de l'incorporation des 8NTC est de 4 min pour S36-C.

La microstructure de la fracture de l'échantillon 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.), dont la densité relative est de 91,2 %, a été observée au MEB (Figure 5.10). Ces micrographies montrent que malgré la présence de particules de l'ordre du micromètre où les grains se sont agglomérés, la taille des grains est, elle, bien inférieure à la centaine de nanomètres. Au global les NTC sont dispersés dans la matrice thermoélectrique. Cependant, comme cela est observé sur la Figure 5.10b, la présence d'amas de NTC a été détectée à quelques endroits.
Ainsi l'observation de l'échantillon après frittage SPS semble avoir maintenu une dispersion relativement correcte des NTC malgré quelques petits amas (déjà visibles dans la poudre nanocomposite avant frittage, Figures 5.4c et 5.4d).

La microstructure du matériau massif S37-C (soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)), dont la densité relative est de 95 %, est présentée sur la Figure 5.11. L'observation de ces images montre que les nanotubes de carbone se situent autour des particules de β-$FeSi_2$ et également au niveau de quelques joints de grains. Comme attendu (après l'observation de la Figure 5.4f), les 8NTC ne sont pas parfaitement dispersés au sein de la matrice β-$FeSi_2$. Des amas de plusieurs dizaines de nanomètres sont observés entre les particules de β-$FeSi_2$. La formation de ces amas conduit à une diminution de la surface d'interaction entre les NTC et la matrice inorganique, entrainant la formation d'un réseau inter-connecté de NTC pouvant certes augmenter la conductivité électrique mais augmentant la conductivité thermique dans le même temps.
Néanmoins, les 8NTC ne sont pas tous alignés dans le même sens. Ainsi, bien que la présence d'amas est constatée, leur orientation est aléatoire.

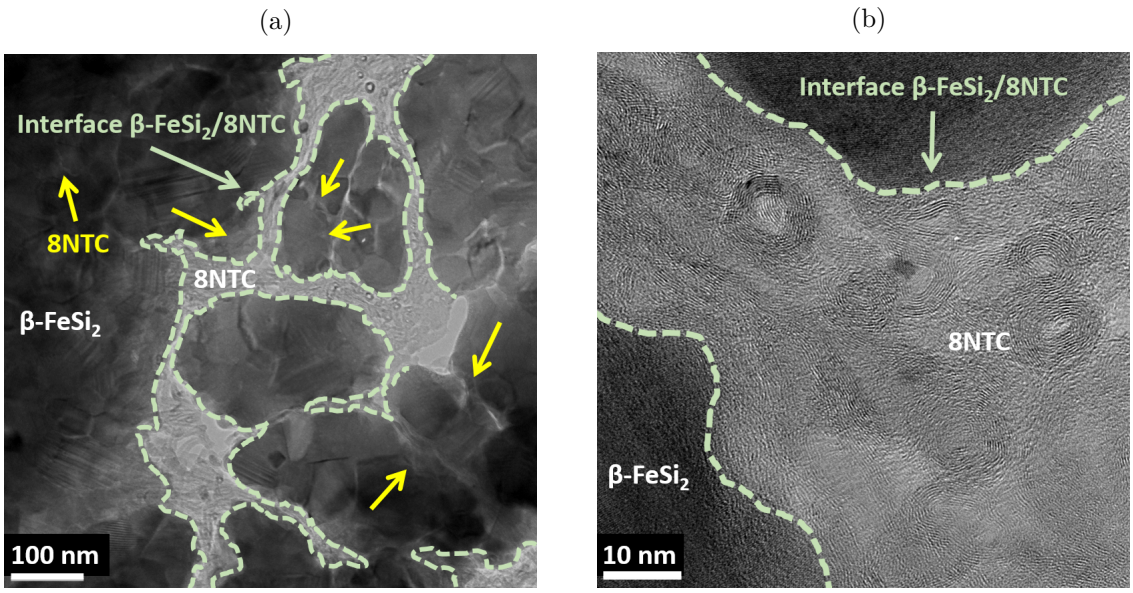


FIGURE 5.11 – (a) et (b) : Images MET-HR de S37-C soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.). La durée de sonication lors de l'incorporation des 8NTC est de 4 min pour S37-C.

D'après les images obtenues par MEB des poudres P38-C, P39-C et P40-C (Figure 5.5) et des fractures des nanocomposites à base de 2NTC (Figure 5.12), l'augmentation de la durée de sonication, passant de 4 min à 30 min, ainsi que l'étape de frittage SPS ne semblent pas endommager les 2NTC de manière significative.
Après le frittage SPS, les pastilles présentent toutes une densité relative > 90 % ce qui signifie que 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.), 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) et 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.) avec d_{rel}(S38-C) = 93,8 %, d_{rel}(S39-C) = 92,6 %, et d_{rel}(S40-C) = 92,2 %, respectivement, sont denses. Une légère diminution de la densité relative est observée lorsque la teneur en NTC augmente. Ce phénomène est connu mais reste ici limité.
Tout comme nous l'avions observé sur les poudres, plus il y a de NTC, plus ils sont détectables. Ces images MEB permettent de confirmer la nanostructuration de la matrice β-$FeSi_2$ (qui à été préparé dans les mêmes conditions que la poudre S6-C dont la taille des grains moyenne est de 50 nm). Il est à noter que ces 3 échantillons sont composés de la même poudre thermoélectrique β-$FeSi_2$. La Figure 5.12c montre que les faisceaux de 2NTC permettent de « relier » des particules qui sont distantes de quelques µm. De plus, tout comme cela a été montré par MET pour 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.), les NTC se placent parfois aux joints de grain mais préférentiellement dans les zones entre plusieurs particules (Figure 5.12f).

D'ailleurs, l'échantillon massif 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.) ne semble pas présenter les mêmes caractéristiques que la poudre (P40-C) dont il est issu (Figure 5.5c). Sur la poudre, l'impression était d'avoir plus de NTC que de poudre. Ici, dans l'échantillon après frittage SPS, les NTC sont certes nombreux et des petits amas sont donc obser-

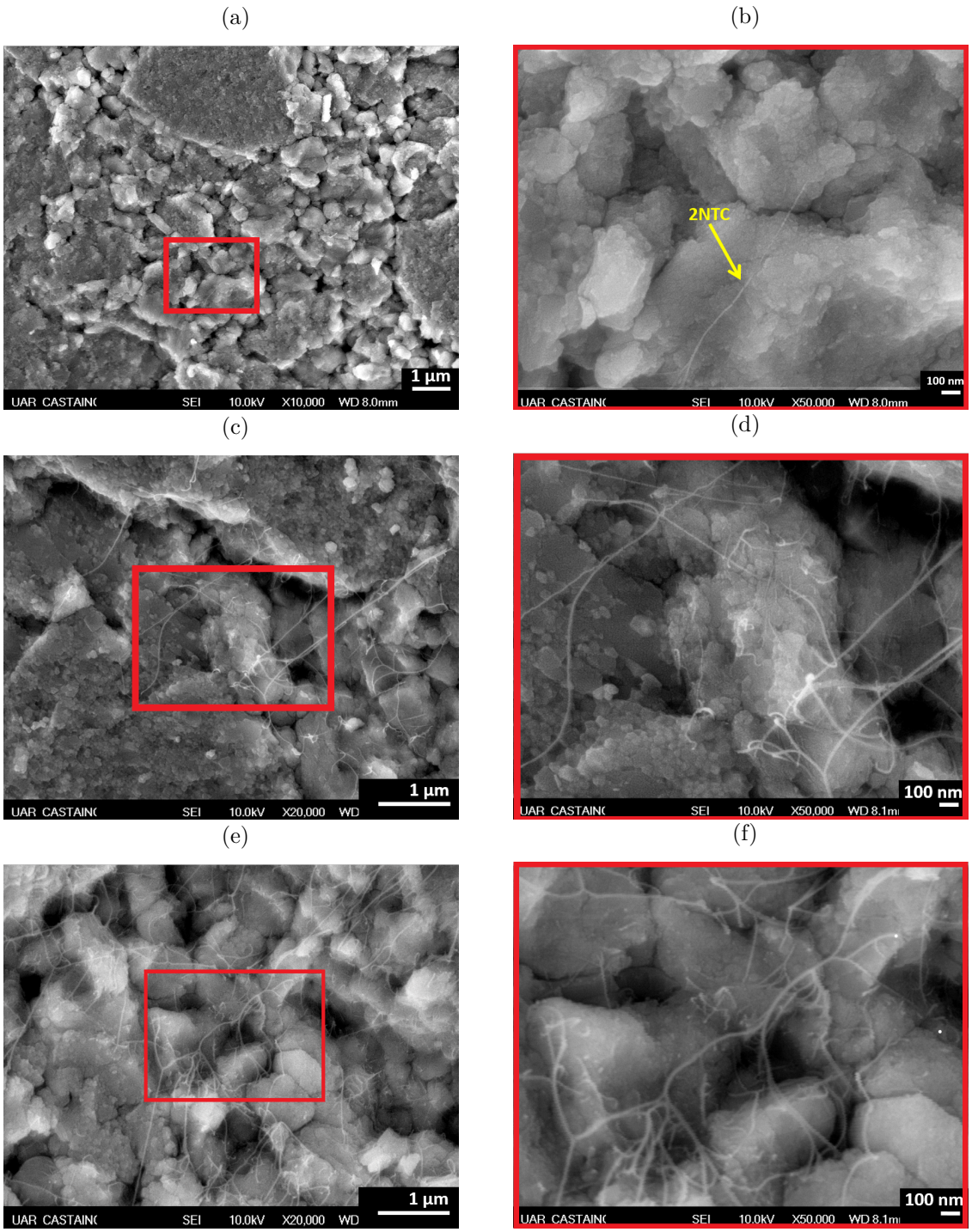


FIGURE 5.12 – Images MEB des fractures de (a)S38-C, (b) S39-C, (c) et (d) S40-C soit 2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.), 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) et 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.), respectivement. La durée de sonication lors de l'incorporation des 2NTC est de 30 min.

vables cependant il n'y a pas de recouvrement total par les NTC comme cela a pu être observé sur la poudre nanocomposite 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.). Il est possible que l'échantillon soit tellement hétérogène que les différentes zones observées de la fracture ne soient pas représentatives de ce dernier. Ceci-dit cet échantillon nous permet de bien observer les 2NTC (car il y en a beaucoup) et l'étape de frittage ne semble pas les avoir endommagés.

5.2.2 Caractérisation TE des nanocomposites

Le Tableau 5.3 montre les propriétés thermoélectriques des nanocomposites AS35-C à S44-IS et S6-C, ainsi que leur masse volumique calculée. Ces calculs ont été réalisés en utilisant la masse volumique de la littérature des 2NTC, 8NTC et de β-$FeSi_2$, soit 1,87 g·cm^{-3} [298], 1,83 g·cm^{-3} [300] et 4,93 g·cm^{-3} [118], respectivement. Ensuite, la densité relative des nanocomposites a pu être calculée à l'aide de la masse volumique calculée et de la masse volumique expérimentale de l'échantillon déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède. Il est à remarquer que l'incorporation de 8NTC dans la matrice β-$FeSi_2$ engendre une augmentation de la densité relative du matériau, passant de 93 % pour S6-C à 95 % pour S37-C. Ce résultat est assez surprenant car de nombreux auteurs [310–312] expliquent qu'une augmentation de la teneur en NTC engendre une diminution de la densité relative. De plus, dans notre cas S37-C exhibe une dispersion non-homogène des 8NTC au sein de la matrice, ce qui, d'après Schmitz *et al.* [313] avec des nanocomposites à base de skutterudites-NTC, conduit également à une diminution de la densité relative et une dégradation des propriétés mécaniques à cause de la porosité et des agglomérats qui agissent comme des plans de glissement lors de contraintes mécaniques.

Comme indiqué dans le Chapitre 4, les tailles des cristallites de S6-C (soit β-$FeSi_2$ nanostructuré réalisé par synthèse conventionnelle) et AS35-C (soit β-$FeSi_2$ recuit pendant 3 jours à 850 °C) sont de l'ordre de 50 nm et 200 nm, respectivement. Les échantillons S36-C et S37-C présentent tous deux une taille de cristallites équivalente à celle de S6-C, soit une cinquantaine de nanomètre (déterminée par affinement Le Bail).
Ainsi, contrairement à ce qui peut être observé dans la littérature [314], la taille des cristallites ne diminue pas en fonction de la teneur en carbone. Contrairement au broyage mécanique, la méthode de mélange choisie (sonication-cryogénisation-lyophilisation) n'endommage pas la matrice thermoélectrique (et a un impact limité sur les NTC). C'est pourquoi, il n'y a pas de modification de la taille de grains β-$FeSi_2$.
La Figure 5.13 montre les différentes propriétés thermoélectriques des échantillons β-$FeSi_2$ nano (S6-C), β-$FeSi_2$ recuit (AS35-C) et les nanocomposites à base de β-$FeSi_2$ (S36-C et S37-C contenant des 8NTC). Le tracé du matériau recuit n'est là qu'à titre de référence. Les 3 échantillons (S6-C, S36-C et S37-C) présentent des comportements similaires concernant les propriétés électriques et thermiques.
Une faible addition de 8NTC (S36-C) ne modifie quasiment pas le coefficient de Seebeck, et entraine une légère amélioration de ce dernier à T > 350 °C (Figure 5.13a). Néanmoins une forte (S37-C) addition engendre une détérioration du coefficient de Seebeck. Une explication à ce comportement pourrait être une augmentation de la concentration en porteurs de charge (en accord avec la formule de Mott).

TABLEAU 5.3 – Coefficient de Seebeck (α), résistivité électrique (ρ), facteur de puissance (FP), conductivité thermique (κ) à T = 50 °C et ZT_{max} des différents échantillons dont le type de NTC et la teneur cible en C sont précisées. La masse volumique théorique calculée des échantillons et la densité relative en fonction de cette dernière sont également présentées.

Matériau	NTC	T. en C (% vol.)	α ($\mu V \cdot K^{-1}$)	ρ ($m\Omega \cdot cm$)	FP ($\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$)	κ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	ZT_{max} ($\times 1.10^{-4}$)	T_{max} (°C)	ϱ_{calc} ($g \cdot cm^{-3}$)	d_{rel} (%)
Synthèse conventionnelle										
AS35-C	-	-	15	354	0,06	10,2	5,4	400	4,93	93,2
S6-C	-	-	33	627	0,17	6,2	8,9	400	4,93	93
S36-C	8NTC	0,1	26	449	0,15	6,1	13,9	400	4,922	91,2
S37-C	8NTC	1	18	321	0,10	5,8	9,5	400	4,894	95
S38-C	2NTC	0,1	32	532	0,19	-	-	-	4,925	93,8
S39-C	2NTC	1	-	486		-	-	-	4,915	92,6
S40-C	2NTC	5	27	313	0,23	6,3	6,9	400	4,868	92,2
Synthèse *in situ* SPS										
S41-IS	8NTC	0,1	29	489	0,17	-	-	-	4,922	93,1
S42-IS	8NTC	1	-	306		-	-	-	4,892	94,4
S43-IS	2NTC	0,1	26	533	0,13	-	-	-	4,925	95,7
S44-IS	2NTC	1	21	470	0,09	6,8	6,5	450	4,914	94,9

Concernant la résistivité électrique, elle passe de 627 mΩ·cm à 321 mΩ·cm lorsque la teneur volumique en 8NTC varie entre 0,0 % vol. 8NTC à 1,0 % vol. 8NTC, respectivement (Tableau 5.3). Ce comportement a été décrit par plusieurs auteurs [28, 93].

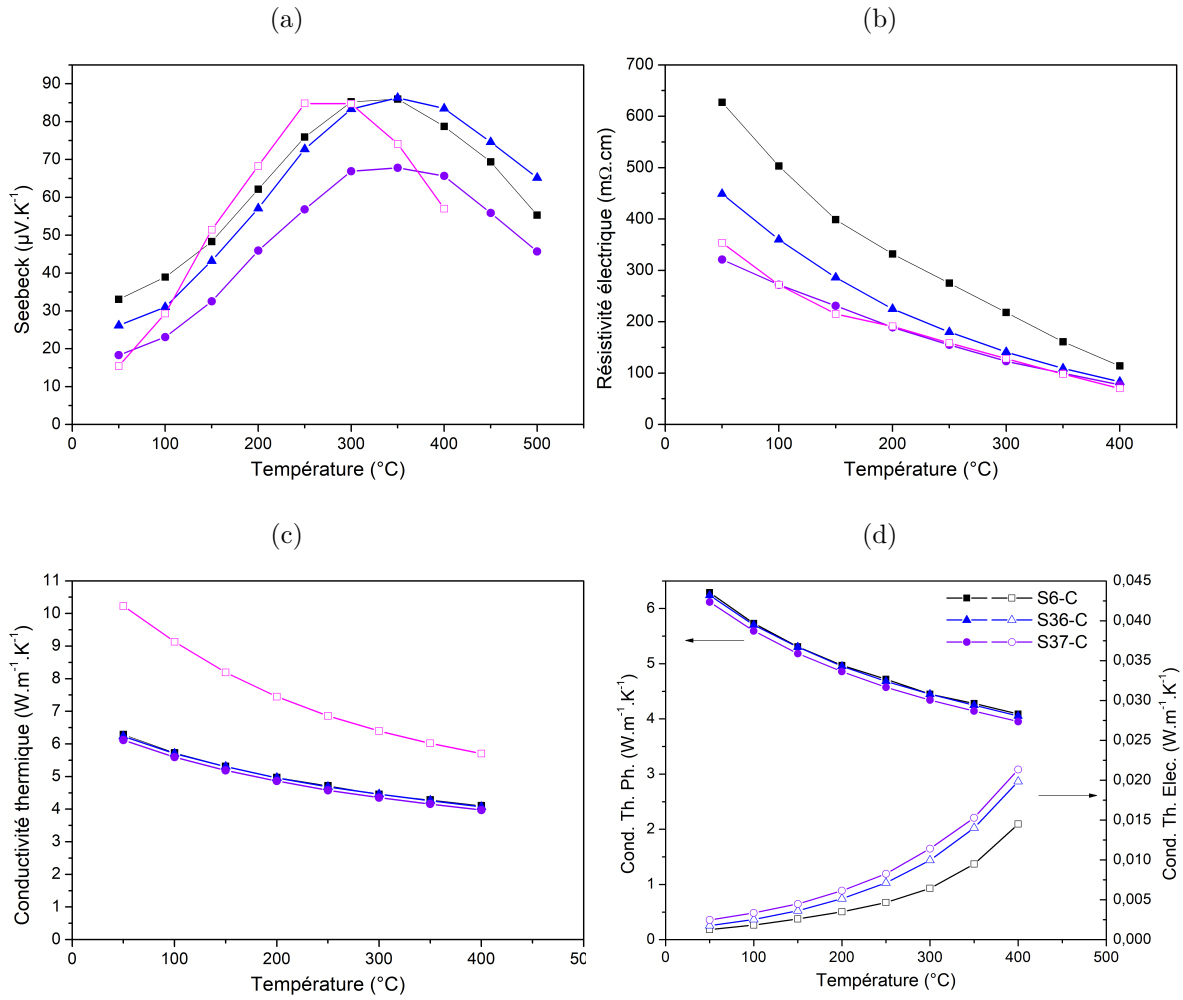


FIGURE 5.13 – Comparaison des propriétés thermoélectriques de S6-C, AS35-C (soit β-$FeSi_2$ recuit pendant 3 jours à 850 °C ainsi que les nanocomposites S36-C et S37-C (soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.) et 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.), respectivement). (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique, (c) conductivité thermique totale et (d) Conductivité thermique des phonons (symbole plein) et conductivité thermique électronique (symbole vide) en fonction de la température pour S6-C, S36-C et S37-C.

Néanmoins, il n'est pas forcement linéaire. L'ajout d'une « quantité élevée » de NTC peut inverser la tendance et mener à une augmentation de la résistivité électrique [27, 29, 90, 315].

Ce changement de comportement peut être dû à la diminution de la concentration en porteurs de charge et/ou à la diminution de leur mobilité.

Bien que n'ayant pu mesurer la concentration en porteurs de charge de ces échantillons, les résultats des propriétés électriques obtenus et la comparaison avec les données de la littérature convergent vers la même direction c'est-à-dire, à considérer que la concentration en porteurs de charge des échantillons synthétisés augmente avec la teneur volumique de 8NTC.

La conductivité thermique, quand à elle, est peu impactée par l'ajout de NTC au

sein de la matrice thermoélectrique. En effet, les valeurs sont très proches les unes des autres et si l'on considère une erreur de 5 % sur la mesure [316], il n'y a pas d'impact des 8NTC. En conséquence, cela signifie que la nanostructuration de la matrice est l'effet prédominant concernant la diffusion des phonons aux interfaces. Bien que les nanotubes de carbone puissent avoir un effet sur la conductivité thermique, cela dépend de leurs propriétés thermiques. Or, il est connu que selon la direction le long du NTC, la conductivité thermique est très élevée (de l'ordre de 3000 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ [317] pour un NTC multi-parois mesuré isolément à T = 300 K) mais dans les autres directions elle est beaucoup plus faible. Ainsi l'impact des NTC sur la conductivité thermique dépend de la dispersion de ces derniers ainsi que leur arrangement au sein de la matrice.
Il est à remarquer, sur la Figure 5.13d, que l'ajout de 8NTC augmente légèrement la contribution électronique de la conductivité thermique totale. A T = 400 °C, κ_e représente 0,35 %, 0,49 % et 0,54 % de la conductivité thermique totale pour β-$FeSi_2$, S36-C et S37-C, respectivement.

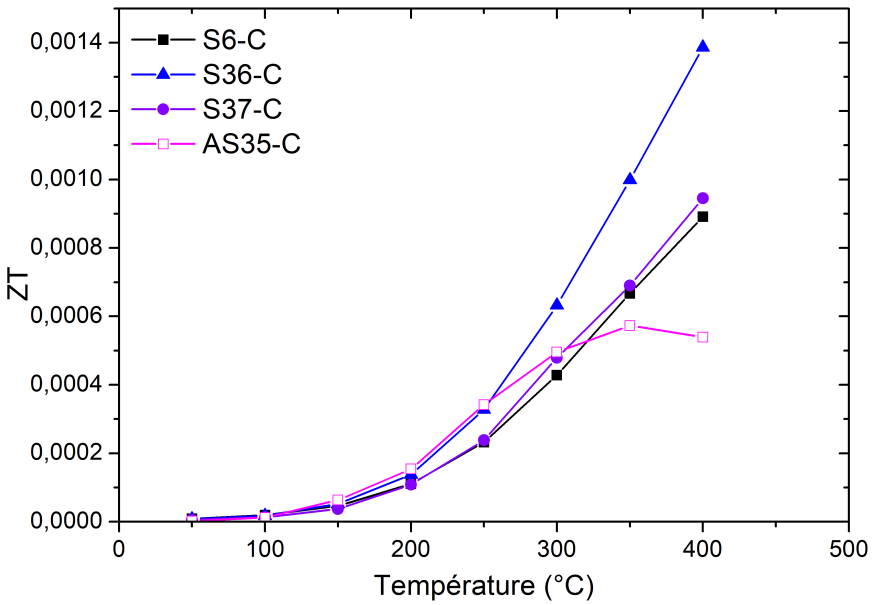


FIGURE 5.14 – Évolution du facteur de mérite en fonction de la température pour les échantillons AS35-C (β-$FeSi_2$ référence), S6-C (8NTC - β-$FeSi_2$ (0,0 % vol.)), S36-C (8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)) et S37-C (8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)).

La Figure 5.14 et le Tableau 5.3 montrent dans un premier temps que la nanostructuration permet de passer d'un ZT = $5{,}4.10^{-4}$ à un ZT = $8{,}9.10^{-4}$ soit une augmentation d'un facteur 1,6. Dans un deuxième temps l'ajout de 0,25 % vol. de 8NTC permet de passer d'un ZT = $8{,}9.10^{-4}$ à un ZT = $13{,}9.10^{-4}$ soit une augmentation d'un facteur 1,6. Et si l'on compare au matériau de référence, cela représente une augmentation d'un facteur 2,6. Néanmoins, lorsque la teneur volumique en 8NTC augmente à 1,15 %, la valeur du facteur de mérite chute à $9{,}5.10^{-4}$ soit quasi équivalent à un matériau non nanocomposite mais uniquement nanostructuré. En conséquence, l'utilisation de 8NTC permet d'augmenter le facteur de mérite mais à partir d'une certaine, les propriétés

thermoélectriques sont détériorées.

En somme, le facteur de mérite est amélioré grâce à la nanostructuration de la matrice et à l'ajout de 8NTC qui permet de réduire la résistivité électrique tout en maintenant le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique totale de l'échantillon S36-C (soit 8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)).

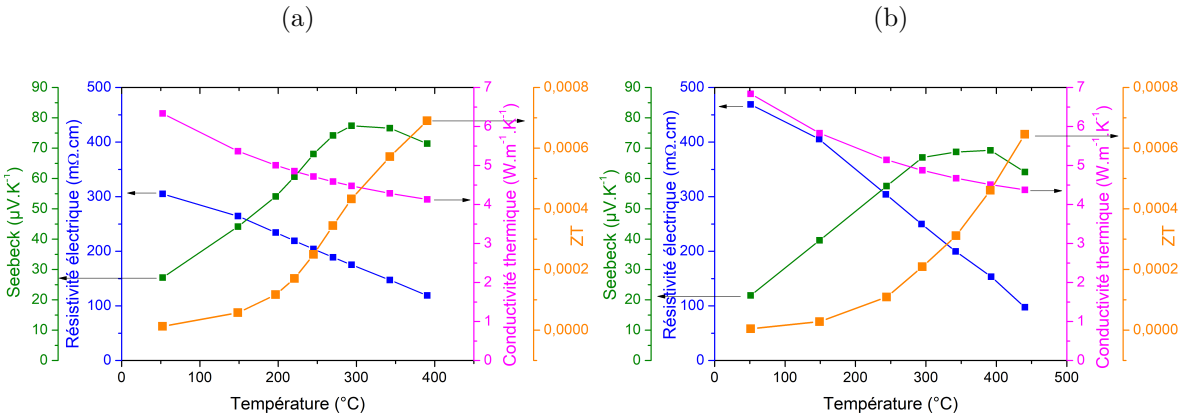


FIGURE 5.15 – Propriétés thermoélectriques de (a) S40-C (soit, 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.)) et (b) S44-IS (soit, 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)).

Les Figures 5.15a et 5.15b montrent les propriétés thermoélectriques des nanocomposites 2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.) réalisé par synthèse conventionnelle et 2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.) réalisé par synthèse *in situ* SPS. Les observations sont relativement les mêmes que pour les 8NTC, c'est-à-dire, une diminution de la résistivité électrique lorsque la teneur volumique en 2NTC augmente et un maintien de la conductivité thermique. Néanmoins, il est à remarquer, qu'ici, le coefficient de Seebeck augmente légèrement avec une augmentation de la teneur volumique en 2NTC, passant de 68,7 µV·K^{-1} à 76,6 µV·K^{-1} à T = 343 °C. Or c'était l'inverse avec les 8NTC.
Au final, comme le montre le Tableau 5.3, l'utilisation de 2NTC ne semble pas, avec les teneurs volumiques explorées, être la meilleure solution pour améliorer le facteur de mérite. En effet, ils ont tendance à augmenter la résistivité électrique du matériau nanocomposite par rapport aux 8NCT (voir Annexe 5). Cette différence peut-être expliquée par le fait que la surface spécifique est plus importante, pour une même teneur volumique en NTC, dans les nanocomposites 8NTC que dans les nanocomposites 2NTC.

L'échantillon 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.) (soit S46-Co-C) a été synthétisé et caractérisé (Figure 5.16). Pour rappel, la Figure 5.8b montre une dispersion correcte des NTC au sein de la matrice 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.) .
A présent, si nous comparons cet échantillon à son équivalent sans NTC, S23-Co-C (dont les propriétés thermoélectriques sont présentées à la Figure 4.10b sous-section

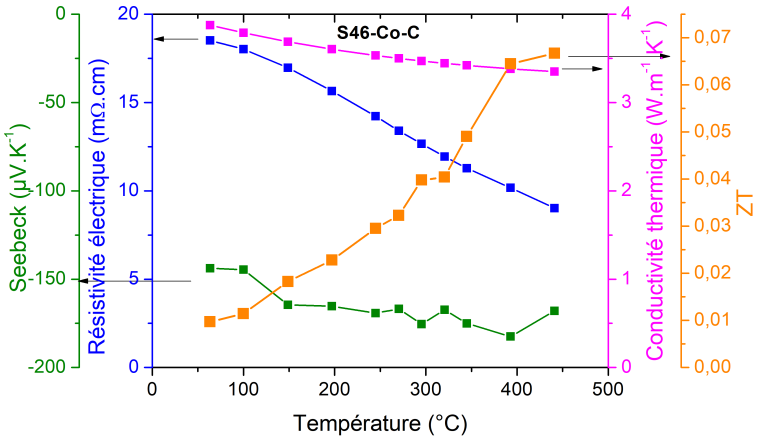


FIGURE 5.16 – Propriétés thermoélectriques de S46-Co-C (soit, 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.)).

4.2.2 du Chapitre 4), nous observons que l'incorporation de 1,0 % vol. de 8NTC entraine une dégradation de tous les paramètres thermoélectriques. De manière similaire à 8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.), le coefficient de Seebeck maximum passe de $-205\,\mu V{\cdot}K^{-1}$ à $-180\,\mu V{\cdot}K^{-1}$ pour β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ et 8NTC - β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ (1,0 % vol.), respectivement en raison de la teneur en 8NTC. Bien que la densité relative de S46-Co-C soit de 93,1 %, soit similaire à celle de β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$, sa résistivité électrique est plus élevée. Enfin, il en est de même pour la conductivité thermique. En conséquence, le facteur de mérite est divisé par 2, passant de 0,12 à 0,06 à T = 450 °C, par rapport au même échantillon (composé de la même poudre thermoélectrique) mais sans ajout de NTC.
Par conséquent, la quantité de NTC est bien trop élevée. Ainsi il est probablement possible d'améliorer le ZT des β-$FeSi_2$ substitué Co mais en ajustant (diminuant) la teneur en C.

5.3 Les autres nanocomposites thermoélectriques

Dans cette partie, les nanocomposites ont été réalisés à partir de poudre de $CrSi_2$, CoSi ou de Bi_2Te_3 auxquelles ont été ajoutés des nanotubes de carbone 8 parois préalablement fonctionnalisés HNO_3 afin d'améliorer leur dispersion. La quantité de nanotubes incorporée choisie est de 0,1 % et 0,5 % volumique de 8NTC.
Pour chacun des nanocomposites présentés ci-dessous, les conditions de frittage ont été choisies dans le but d'obtenir un matériau dense après SPS (5.4).
Les échantillons constitués d'une même matrice sont tous frittés dans les mêmes conditions. Ainsi, il est à remarquer que lorsque des 8NTC sont ajoutés, une augmentation de la densité relative est observée. Cette tendance permet d'émettre l'hypothèse que les 8NTC sont plutôt bien dispersés au sein de la matrice thermoélectrique. En effet, une mauvaise dispersion des NTC entraine des agglomérats qui peuvent, durant le pro-

cessus de frittage, créer de la porosité au sein du matériau et ainsi réduire sa densité relative [318].

TABLEAU 5.4 – teneur en carbone, conditions de frittage et densité relative de différents matériaux (de l'échantillon S49 à S57).

Échantillon	teneur en C souhaitée (% vol.)	teneur en C mesurée (% vol.)	Conditions de frittage			Densité relative (%)
			T (°C)	P (MPa)	t (min)	
8NTC-$CrSi_2$						
S49	0,0	-	900	100	20	95,0
S50	0,1	0,37	900	100	20	94,0
S51	0,5	0,92	900	100	20	94,4
8NTC-CoSi						
S52	0,0	-	1000	100	20	94,6
S53	0,1	0,36	1000	100	20	94,6
S54	0,5	0,23	1000	100	20	95,5
8NTC-Bi_2Te_3						
S55	0,0	-	400	100	20	93,2
S56	0,1	-	400	100	20	94,8
S57	0,5	0,84	400	100	20	96,1

Le Tableau 5.4 montre qu'il existe une différence entre les teneurs en C souhaitées et les teneurs en C mesurées. Il est à noter que la mesure a été répétée une deuxième fois sur un autre prélèvement de poudre. Les résultats présentés ici sont issus de la moyenne des deux prélèvements. Au maximum, les valeurs des deux mesures diffèrent de 0,01 %, cela signifie que la précision de l'instrument est bonne. Pour 0,1 % vol., il semblerait que la teneur en C soit multipliée par un facteur 4 alors que pour une teneur en C souhaitée de 0,5 % vol., cette fois-ci, la teneur en C semble multipliée par un facteur 2 (sauf pour S54). Ainsi, ces différences entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées peuvent être expliquées par 2 hypothèses.

— la dispersion est inhomogène et les mesures ont été réalisées sur une quantité de poudre contenant des toiles de NTC ou au contraire, uniquement quelques NTC, donc la mesure n'est pas représentative de l'ensemble de l'échantillon,

— la justesse de l'instrument de mesure est de 0,3 % alors que la quantité de carbone introduite est comprise entre 0,1 % et 0,5 % soit inférieur ou légèrement supérieure à la limite de détection de l'appareil.

La deuxième hypothèse parait légèrement plus plausible car pour $CrSi_2$ et CoSi, la tendance est la même. Malgré tout, une inhomogénéité des échantillons ne peut être exclue.

Tout comme β-$FeSi_2$, $CrSi_2$ et CoSi sont des siliciures qui sont largement étudiés, notamment en thermoélectricité [126, 288, 319–323]. Ainsi que Bi_2Te_3 connu pour ses bonnes propriétés thermoélectriques à basses températures [91, 324–326].

TABLEAU 5.5 – Tableau récapitulatif des propriétés thermoélectriques, à T = 300 K, de $CrSi_2$, CoSi et Bi_2Te_3.
* 300 K < T ≤ 373 K

Matériau	κ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	σ ($S \cdot cm^{-1}$)	α ($\mu V \cdot K^{-1}$)	ZT_{max}	T_{max} (K)	Réf.
$CrSi_2$	12,8	1100	110	0,11	700	[322]
$CrSi_2$	9,5	1280	88	0,2	600	[327]
$CrSi_2$	10,2	1111	98	0,17	800	[328]
$CrSi_2$*	12,5	800	112	0,09	620	[329]
$CrSi_2$	9,3	1370	104	0,19	720	[330]
$CrSi_2$*	10,0	1300	97	0,12	773	[331]
$CrSi_2$	10,2	750	140	0,16	600	[332]
$CrSi_2$*	9,3	860	123	0,12	622	[333]
CoSi	14,7	5555	-79	0,13	465	[334]
CoSi	17,0	6178	-81	0,18	950	[335]
CoSi	15,0	4166	-93	0,06	300	[336]
CoSi	12,5	460	-65	0,05	300	[337]
CoSi	14,8	4400	-70	0,12	750	[323]
Bi_2Te_3*	1,0	1141	125	0,78	450	[29]
Bi_2Te_3	1,2	1050	-104	0,38	425	[338]
Bi_2Te_3	1,6	250	-275	0,09	520	[339]
Bi_2Te_3	1,4	440	-128	0,20	475	[340]
Bi_2Te_3	1,0	1388	-83	0,52	450	[91]

Le Tableau 5.5 montre les propriétés thermoélectriques de $CrSi_2$, CoSi et Bi_2Te_3.

5.3.1 Composites à base de $CrSi_2$

$CrSi_2$ est un semi-conducteur de type-p qui présente une anisotropie selon l'axe c, ce qui signifie que les mesures seront différentes en fonction de l'orientation (parallèle ou perpendiculaire à l'axe c). $CrSi_2$ cristallise dans une structure hexagonale dont le groupe d'espace est $P6_222$ [322]. La structure de bande de ce matériau présente une bande interdite indirecte de l'ordre de 0,35 eV [60].
Une goutte de $CrSi_2$ a été préparé par Adrien Moll lors de sa thèse [341] par fusion au four à arc de morceaux de Cr (4N) et Si (6N) sous atmosphère d'argon. Dans un premier temps, un pré-broyage a été réalisé au mortier et au pilon. Dans un deuxième temps la poudre a été broyée mécaniquement à l'aide d'un broyeur planétaire Fritsch « Pulverisette 7 » pendant 40 min. Des jarres et des billes (15 mm de diamètre) en nitrure de silicium sont utilisées. Le rapport massique bille sur poudre utilisé est de 10/1 avec une vitesse des bols de broyage de 1150 rpm [341, 342].
Ensuite, l'incorporation de 8NTC a été réalisée dans les mêmes conditions que pour β-$FeSi_2$ excepté la durée de sonication qui a été augmentée à 30 min.

La Figure 5.17a montre les diffractogrammes des rayons X de $CrSi_2$ et ses nano-

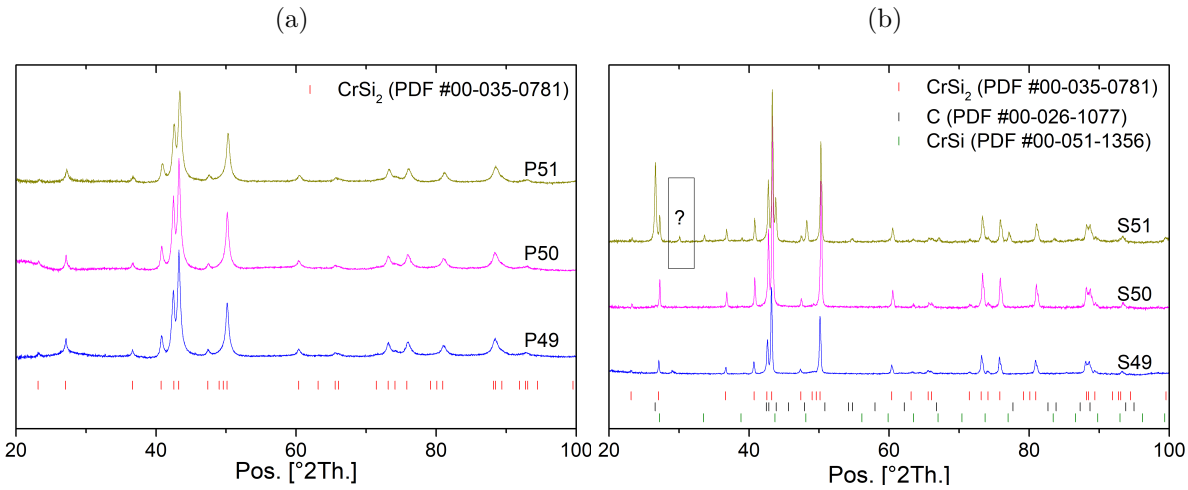


FIGURE 5.17 – Diffractogrammes des rayons X de (a) la poudre de $CrSi_2$ (soit P49) et des poudres nanocomposites 8NTC - $CrSi_2$ (0,1 % vol.)(soit P50) et 8NTC - $CrSi_2$ (0,5 % vol.) (soit P51) et (b) des pastilles de $CrSi_2$ (soit S49) et des poudres nanocomposites 8NTC - $CrSi_2$ (0,1 % vol.)(soit S50) et 8NTC - $CrSi_2$ (0,5 % vol.) (soit S51).

composites à base de 8NTC. Les 3 diffractogrammes des rayons X présentent la phase $CrSi_2$ avec des pics de Bragg plutôt bien définis mais relativement larges. Cet élargissement est dû à la diminution de la taille des cristallites via le broyage mécanique lors de la préparation de la poudre. D'ailleurs, pour $CrSi_2$ Moll *et al.* ont pu déterminer une taille de cristallite de 64 nm [342].

Pour $CrSi_2$, les poudres nanocomposite et non composite ont été frittées dans les mêmes conditions, à savoir à T = 900 °C, sous une pression uniaxiale de P = 100 MPa pendant une durée de t = 20 min. Ces conditions de frittage ont été choisies afin d'obtenir un matériau dense (voir Tableau 5.4).

La Figure 5.17b présente les diffractogrammes des rayons X de ces échantillons (soit après l'étape de frittage SPS). Les données expérimentales obtenues montrent la présence de la phase $CrSi_2$ dans les 3 échantillons. Pour 8NTC - $CrSi_2$ (0,92 % vol.), la présence d'une phase secondaire (CrSi) est observée ainsi qu'un pic très intense à environ 26,6°. Ce dernier correspond à un pic du carbone. Sa présence s'explique non pas par la présence de 8NTC dans l'échantillon (trop peu nombreux pour être détectés en DRX) mais comme un résidu de Papyex ® (utilisé lors du frittage SPS) à la surface de l'échantillon. On remarque également la présence d'un pic peu intense à environ 30° pour les échantillons S49 et S51 soit $CrSi_2$ et 8NTC - $CrSi_2$ (0,5 % vol.), respectivement, qui n'a pu être identifié à ce jour (probablement une impureté). Comme attendu, les échantillons S49, S50 et S51 présentent des pics de Bragg très fins et bien définis, signe d'une plus haute cristallinité et de la coalescence des grains après frittage SPS.

Les propriétés thermoélectriques de $CrSi_2$ et des nanocomposites à base de $CrSi_2$ ont été mesurées et sont présentées sur la Figure 5.18. Elles sont également comparées aux travaux de Nakasawa *et al.* [322]. Le maximum du coefficient de Seebeck de

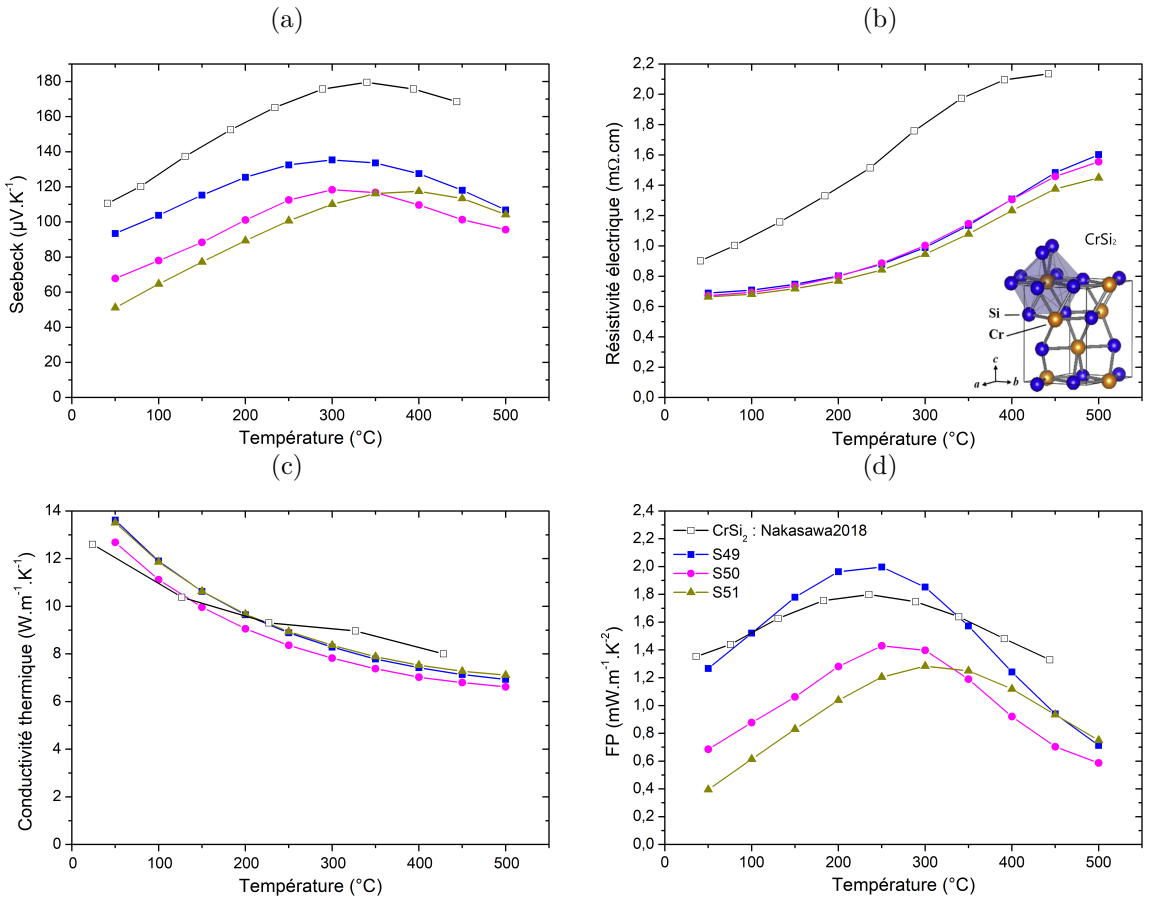


FIGURE 5.18 – Comparaison des propriétés thermoélectriques de $CrSi_2$ et des nanocomposites à base de $CrSi_2$. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique (structure cristalline tirée de [332]), (c) conductivité thermique et (d) facteur de puissance des échantillons S49 (soit $CrSi_2$), S50 (soit 8NTC - $CrSi_2$ (0,1 % vol.)), S51 (soit 8NTC - $CrSi_2$ (0,5 % vol.)) et $CrSi_2$ tiré de la littérature [322].

$CrSi_2$ correspond à la limite entre la conduction extrinsèque à basse températures et la conduction intrinsèque à haute températures [319, 341, 343, 344]. Le coefficient de Seebeck et la résistivité électrique sont plus faibles que dans la plupart des autres travaux sur $CrSi_2$ [322, 329, 331] mais la conductivité thermique est similaire. Cependant le facteur de puissance dans ces derniers cas étant similaires, le ZT que nous obtenons est comparable à ceux de ces travaux [322, 329, 331] (Figure 5.19).
Le ZT de notre échantillon référence est inférieur à ceux obtenus par Dasgupta *et al.* notamment en raison de leur plus faible conductivité thermique [327, 328].
Pour $CrSi_2$, le coefficient de Seebeck est positif, ce qui signifie que la conduction est assurée par les trous. L'ajout de NTC diminue le coefficient de Seebeck néanmoins, à T = 500 °C, S51 montre un coefficient de Seebeck identique à $CrSi_2$. Ainsi, l'ajout de NTC permet de réduire, à partir de T = 300 °C, l'effet de la conduction bipolaire de $CrSi_2$. Une autre explication à cette diminution du coefficient de Seebeck peut être l'augmentation du dopage des trous et que le maximum du Seebeck se déplace vers les hautes températures en raison de l'accroissement de la gamme de températures due à la conduction extrinsèque. L'augmentation du dopage va aussi diminuer la conduction

bipolaire.
Concernant la résistivité électrique, elle ne varie pas beaucoup avec l'ajout de NTC. Une légère diminution semble se profiler avec l'augmentation de la teneur en NTC, de 1,60 mΩ·cm à 1,45 mΩ·cm pour $CrSi_2$ et S51, respectivement, à T = 500 °C.
En conséquence, il n'y a pas d'amélioration du facteur de puissance grâce à l'ajout de NTC pour les nanocomposites à base de $CrSi_2$.
Concernant les propriétés thermiques de ces matériaux, bien que la matrice thermoélectrique ne soit pas nanostructurée, la présence de 8NTC ne favorise pas, de manière non négligeable, la diffusion des phonons aux interfaces pour mener à la baisse de la conductivité thermique totale.

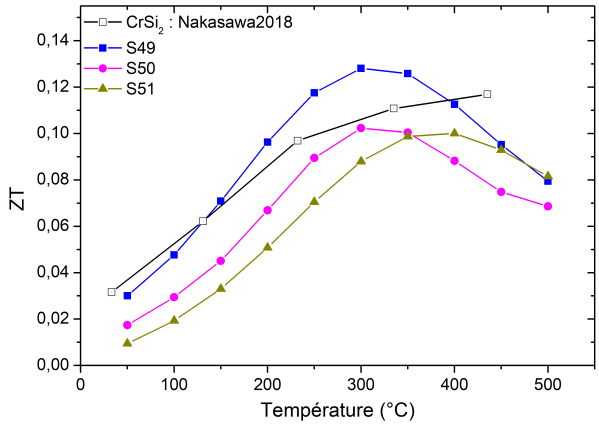


FIGURE 5.19 – Facteur de mérite des nanocomposites 8NTC-$CrSi_2$ et de $CrSi_2$.

En somme, le facteur de mérite de $CrSi_2$ nanocomposite (Figure 5.19) ne présente pas d'amélioration par rapport au composé pur et même une légère détérioration. Cependant, pour S51 (soit 8NTC - $CrSi_2$ (0,5 % vol.)) on observe un déplacement du ZT_{max} vers les hautes températures associé principalement à un déplacement du maximum du coefficient de Seebeck (Figure 5.18a).

5.3.2 Composites à base de CoSi

CoSi, quant à lui, est un semi-métal de type-n qui cristallise dans une maille cubique et dont le groupe d'espace est $P2_13$ [345]. Ce matériau a connu un regain d'intérêt récemment en raison des propriétés topologiques exotiques de sa structure électronique [346, 347].
Ce matériau a été précédemment préparé à l'ICGM par fusion au four à arc de lingots de Co (3,5N) et de morceaux de Si (6N) suivi d'un pré-broyage au mortier et au pilon de l'alliage obtenu. Ensuite, CoSi a été broyé pendant 45 min à l'aide d'un broyeur planétaire Fritsch « Pulverisette 7 » avec une vitesse des bols de broyage de 1150rpm. Les jarres de broyage et les billes (15 mm de diamètre) utilisées sont en nitrure de silicium.

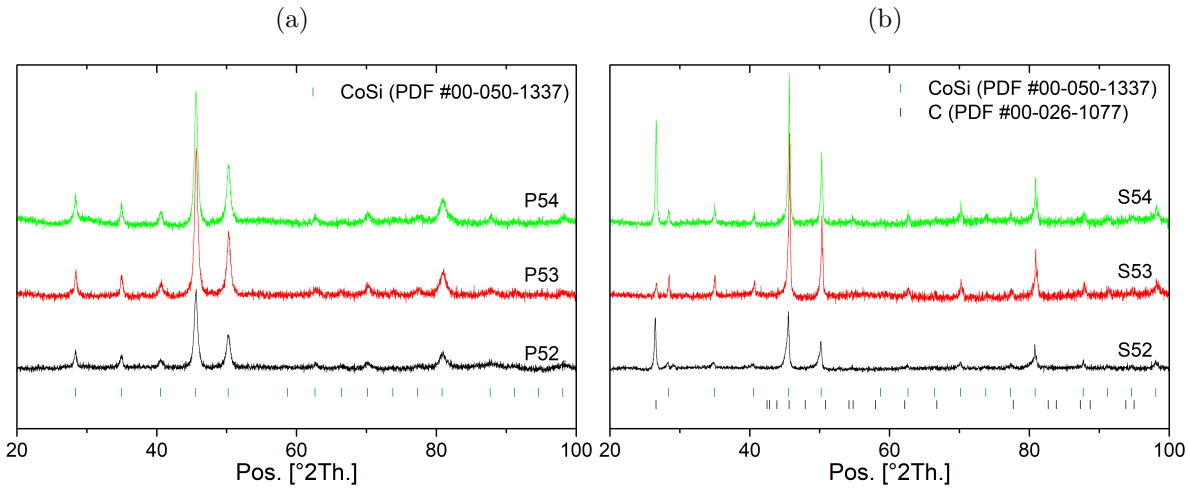


FIGURE 5.20 – Diffractogrammes des rayons X de (a) la poudre de CoSi (soit P52) et des poudres nanocomposites 8NTC - CoSi (0,1 % vol.)(soit P53) et 8NTC - CoSi (0,5 % vol.) (soit P54) et (b) les pastilles de CoSi (soit S52) et des poudres nanocomposites 8NTC - CoSi (0,1 % vol.)(soit S53) et 8NTC - CoSi (0,5 % vol.) (soit S54).

Comme pour $CrSi_2$, les diffractogrammes des rayons X des poudres de CoSi et ses nanocomposites, montrent des pics bien définis mais relativement larges (taille de grains relativement faible). La poudre de CoSi présente une taille de grains de 73 nm. On remarque également la présence de la phase souhaitée uniquement soit, CoSi (Figure 5.20a). Ce matériau a été fritté à T = 1000 °C, sous une pression uniaxiale de P = 100 MPa pendant une durée de t = 20 min (Tableau 5.4).

La Figure 5.20b montre les diffractogrammes de rayons X des pastilles de CoSi, 8NTC - CoSi (0,1 % vol.) et 8NTC - CoSi (0,5 % vol.) après frittage SPS. Les remarques sont les mêmes que pour $CrSi_2$ soit une diminution de la largeur à mi-hauteur, la présence de graphite à la surface de l'échantillon (à cause du Papyex ®) et la présence d'un pic inconnu à environ 30° pour S52.
Pour CoSi, le coefficient de Seebeck est négatif. En conséquence, c'est un matériau de type *n*. Notre échantillon de référence CoSi possède un coefficient de Seebeck plus faible que ceux rapportés par la littérature [323, 334–337]. Cela devrait être dû à une non stœchiométrie de notre échantillon. En effet, ses propriétés thermoélectriques sont très similaires à celle de $CoSi_{0.95}$ de Yu *et al.* [323]. Ici, l'ajout de NTC diminue la valeur absolue du coefficient de Seebeck comparé à la référence CoSi soit S52. Cette variation, pour S54 peut être expliquée par une diffusion plus importante des porteurs de charge aux interfaces [29].
Concernant la résistivité électrique, elle passe de 0,24 mΩ·cm à 0,28 mΩ·cm, à T = 500 °C, pour CoSi et 8NTC - CoSi (0,1 % vol.), respectivement.
En conséquence, il n'y a pas d'amélioration du facteur de puissance grâce à l'ajout de NTC pour les nanocomposites à base de CoSi.

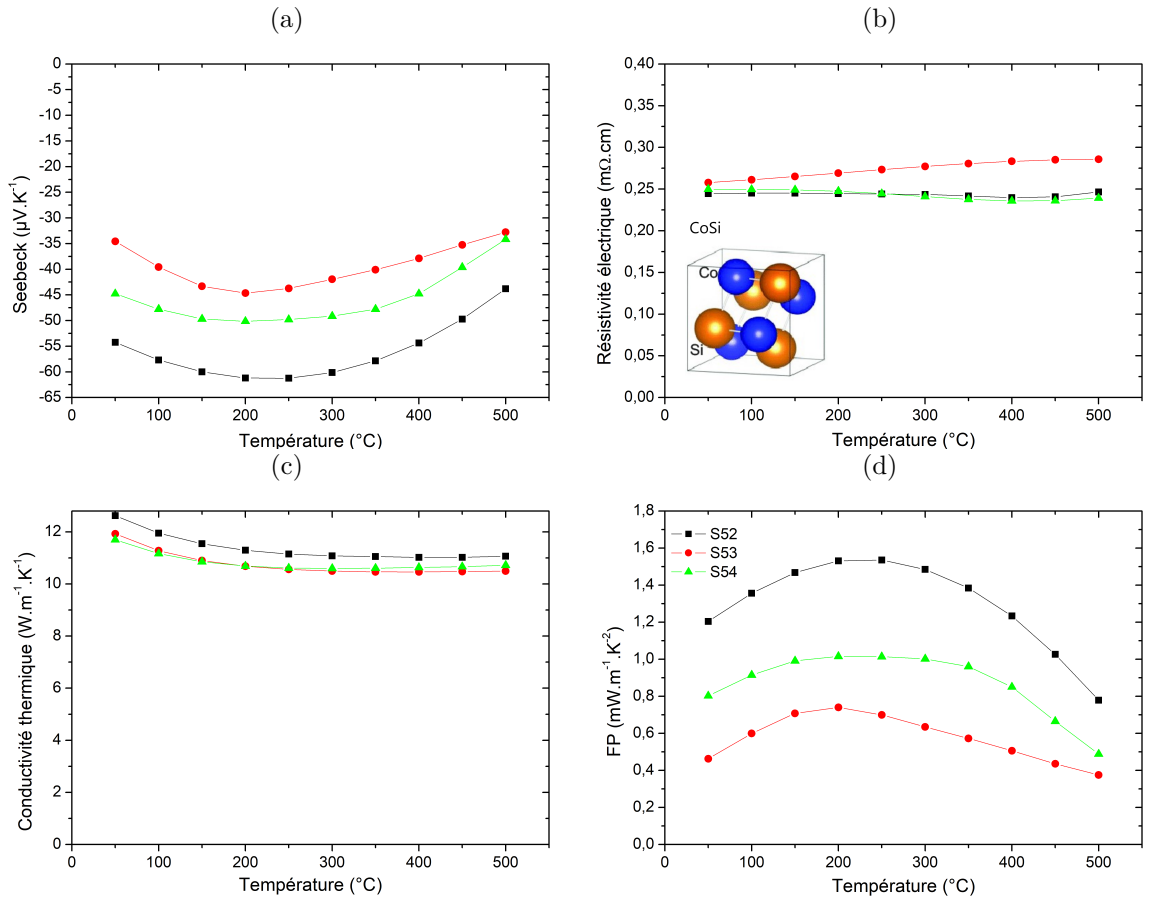


FIGURE 5.21 – Comparaison des propriétés thermoélectriques de CoSi et des nanocomposites à base de CoSi. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique (structure cristalline tirée de [348]), (c) conductivité thermique et (d) facteur de puissance des échantillons S52 (soit CoSi), S53 (soit 8NTC - CoSi (0,1 % vol.)), S54 (soit 8NTC - CoSi (0,5 % vol.)).

Tout comme pour $CrSi_2$ nanocomposite, la présence de 8NTC ne favorise pas, de manière significative, la diffusion des phonons aux interfaces pour mener à la baisse de la conductivité thermique totale permettant de compenser la détérioration du facteur de puissance.

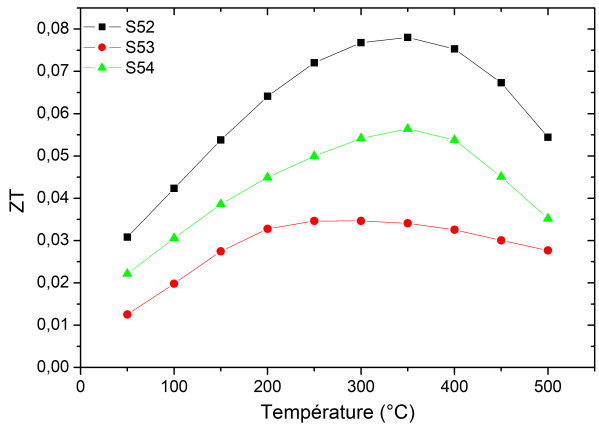


FIGURE 5.22 – Facteur de mérite des nanocomposites 8NTC-CoSi et de CoSi.

En somme, tout comme pour $CrSi_2$, le facteur de mérite de CoSi nanocomposite (Figure 5.22) ne présente pas d'amélioration par rapport au composé pur.

5.3.3 Composites à base de Bi_2Te_3

Bi_2Te_3 cristallise dans une structure rhomboédrique dont le groupe d'espace est $R\bar{3}m$ (n°166). La maille élémentaire de Bi_2Te_3 est constituée de 2 atomes de Bi et 3 atomes de Te. Néanmoins, Bi_2Te_3 peut également être représenté comme une maille hexagonale constituée d'un empilement de couches perpendiculaires à l'axe c [349]. C'est un semi-conducteur intrinsèque de type-n et extrinsèque de type-p qui présente une bande interdite de $\approx 0{,}15$ eV [350].

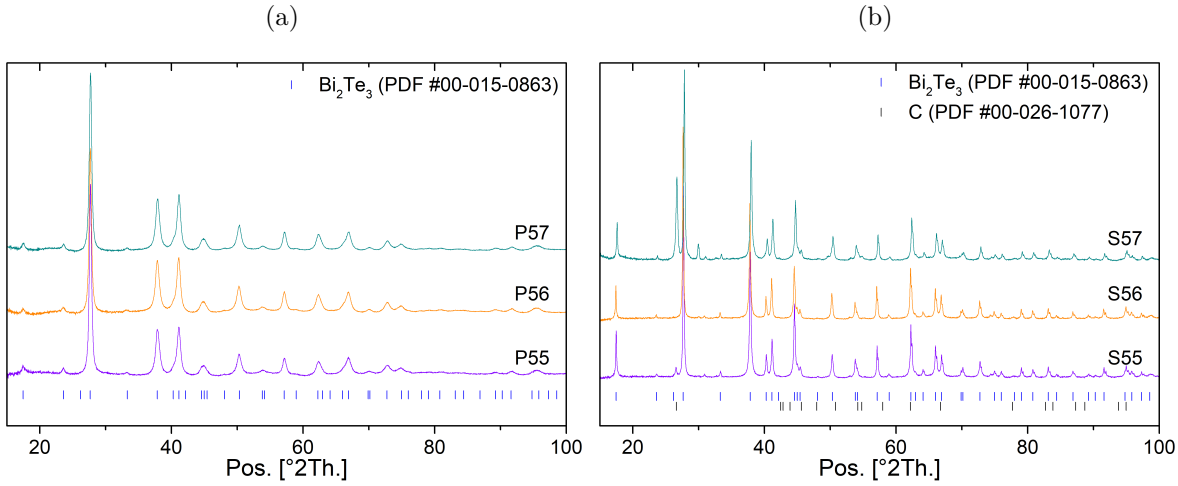


FIGURE 5.23 – Diffractogrammes des rayons X de (a) la poudre de Bi_2Te_3 (soit P55) et des poudres nanocomposites 8NTC - Bi_2Te_3 (0,1 % vol.)(soit P56) et 8NTC - Bi_2Te_3 (0,5 % vol.) (soit P57) et (b) les pastilles de Bi_2Te_3 (soit S55) et des poudres nanocomposites 8NTC - Bi_2Te_3 (0,1 % vol.)(soit S56) et 8NTC - Bi_2Te_3 (0,5 % vol.) (soit S57).

Comme évoqué dans le Chapitre 1, le nanocomposite Bi_2Te_3 + NTC a déjà été étudié dans la littérature.
Pour comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature, le choix a été fait d'utiliser Bi_2Te_3 commercial.
Pour réaliser les échantillons, dont les caractérisations sont présentées sur la Figure 5.24, des morceaux de Bi_2Te_3 (5N) du fabricant Alfa Aesar ont été préalablement broyés au mortier et au pilon puis à l'aide du broyeur planétaire pendant 30 min. Le broyage a été réalisé avec des bols et des billes en acier inoxydable. Le rapport massique bille sur poudre utilisé est de 20:1 avec une vitesse des bols de broyage de 1020 rpm. La mise en forme de poudre obtenue a été réalisée par SPS à 400 °C sous une pression de 100 MPa pendant 20 min (Tableau 5.4).
La Figure 5.23 montre les diffractogrammes des rayons X avant et après frittage SPS. Après frittage, comme attendu, les pics sont beaucoup mieux définis et plus fins en

raison de la coalescence des grains lors de l'étape de mise en forme. Toutes les poudres, soit P55, P56 et P57 présentent la phase Bi_2Te_3 pure, aucune contamination n'est détectable (dans la limite de détection de l'instrument). La Figure 5.23b montre la présence d'impuretés de surface (le graphite du Papyex ®) ainsi que comme pour $CrSi_2$ et CoSi une impureté non déterminée.

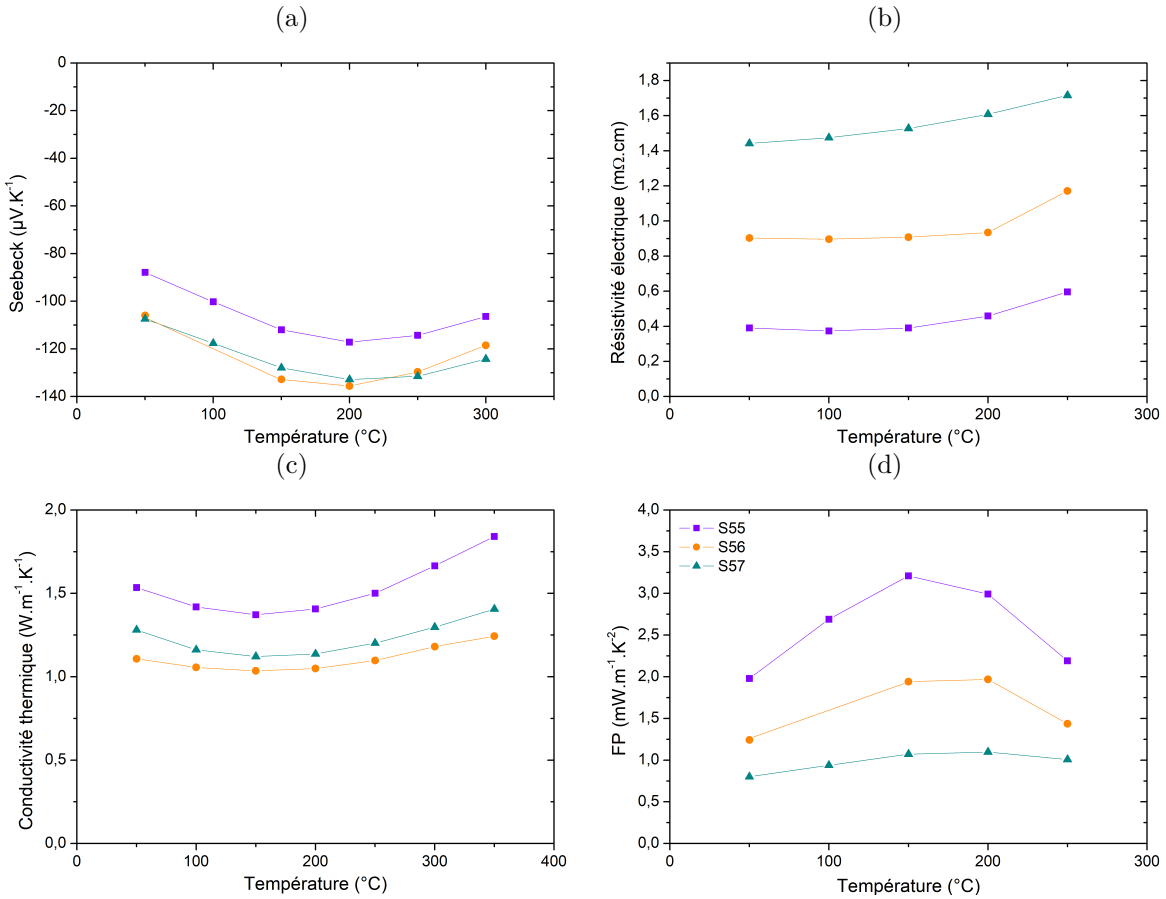


FIGURE 5.24 – Comparaison des propriétés thermoélectriques de Bi_2Te_3 et des nanocomposites à base de Bi_2Te_3. (a) Coefficient de Seebeck, (b) résistivité électrique, (c) conductivité thermique et (d) facteur de puissance des échantillons S55 (soit Bi_2Te_3), S56 (soit 8NTC - Bi_2Te_3 (0,1 % vol.)), S57 (soit 8NTC - Bi_2Te_3 (0,5 % vol.)).

La Figure 5.24a montre un coefficient de Seebeck négatif pour l'échantillon pur Bi_2Te_3 et pour le nanocomposite. Cela signifie que ce sont des semi-conducteurs de type-n et que le transport est assuré par les électrons. La variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température peut s'expliquer par un mécanisme de conduction bipolaire en raison de la faible bande interdite de Bi_2Te_3. D'ailleurs, le comportement observé en conductivité thermique, à savoir une augmentation de cette dernière à partir de 150 °C est un élément supplémentaire pouvant corroborer le caractère bipolaire de la conduction électrique [351, 352]. L'ajout de 0,5 % vol. 8NTC entraine une augmentation, en valeur absolue, de 16 %, en moyenne, du coefficient de Seebeck sur toute la gamme de températures. La résistivité électrique, Figure 5.24b, augmente lorsque la teneur en NTC augmente. Pour Bi_2Te_3 à T = 50 °C, ρ = 0,39 mΩ·cm alors qu'elle at-

teint 1,44 mΩ·cm pour S57. Ces comportements sont similaires à ceux de la littérature lorsque des NTC sont ajoutés à une matrice de Bi_2Te_3 [91]. En conséquence, bien que la concentration en porteurs de charge n'ait pu être déterminée ici, l'augmentation du coefficient de Seebeck cumulée à la diminution de la conductivité électrique peut être expliquée par une diminution de la concentration en porteurs de charge comme cela a été montré par Kim *et al.* [91].
Néanmoins, le facteur de puissance est impacté de manière négative à cause de la forte augmentation de la résistivité électrique. Ce résultat peut être contre-intuitif car l'ajout d'une phase conductrice devrait conduire à une augmentation de la conductivité électrique ce qui n'est pas le cas ici. Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation du nombre d'interfaces qui va augmenter la diffusion des porteurs de charge ce qui entraine une augmentation de la résistivité électrique.
La Figure 5.24c montre une diminution de la conductivité thermique totale grâce à l'incorporation de NTC. Ces derniers ont engendré une augmentation de la diffusion des phonons. La teneur optimale, semble être ici, 0,1 % vol. 8NTC. Au-delà, la conductivité thermique augmente à nouveau.

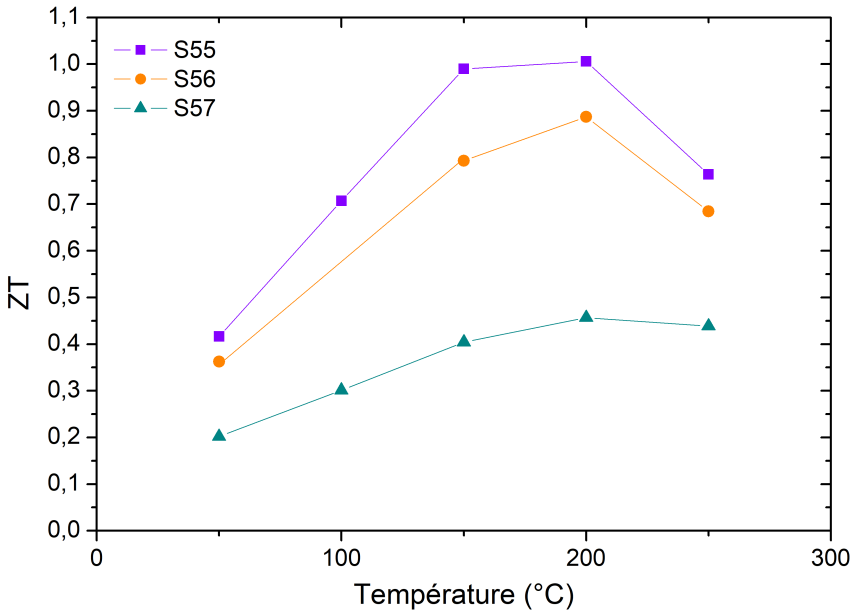


FIGURE 5.25 – Tracés du facteur de mérite en fonction de la température des matériaux nanocomposites à base de Bi_2Te_3.

Enfin, le facteur de mérite de S57 (soit 8NTC - Bi_2Te_3 (0,5 % vol.)) ne montre pas d'amélioration comparé au pur Bi_2Te_3 (S55). En effet, l'incorporation de NTC a réduit d'un facteur 2, le ZT de Bi_2Te_3, passant de 1 à 0,46 pour Bi_2Te_3 et S57, respectivement. Néanmoins, la comparaison avec les données de la littérature [29, 91, 338–340] (voir Tableau 5.5) montre que le facteur de mérite (à savoir ZT = 1 à T = 200 °C) est relativement élevé pour un matériau non dopé.
S55 présente un coefficient de Seebeck et une résistivité électrique plus faible que dans

les travaux de la littérature [338–340] en raison de son dopage plus élevé.
Comparant S55 avec Bi_2Te_3 étudié par Kim *et al.* [91], le coefficient de Seebeck est similaire. La conductivité thermique est plus élevée dans le matériau S55 en raison de la méthode de synthèse utilisée. Dans la littérature, Bi_2Te_3 a été synthétisé en solution et mis en forme à plus basse pression et température que celles utilisées dans notre étude. La différence majeure entre ces travaux et nos travaux est sa conductivité électrique élevée, de l'ordre de 2500 S·cm^{-1} contre, par exemple, ≈ 1400 S·cm^{-1} pour Kim *et al.* [91].

Conclusion

Pour conclure, les résultats obtenus montrent tout d'abord qu'il est possible de préparer des nanocomposites denses ($d_{rel} > 90\,\%$) par frittage SPS avec une teneur en C cible variant de 0,1 % vol. à 5,0 % vol. (jusqu'à 2,02 % vol. d'après les résultats du dosage C) avec différentes matrices thermoélectriques.
De plus, nous avons pu observer que les 2NTC, pour une teneur en C plus faible que les 8NTC, permettent d'atteindre une densité relative plus élevée.
Ensuite, en matière de dispersion des NTC, il n'y a pas de différence significative entre les 2NTC et les 8NTC. Au global, la dispersion des NTC est correcte malgré la présence de quelques amas. Néanmoins, nous avons constaté la présence d'agrégats de la matrice thermoélectrique, ce qui entraine la création de zones complètement dépeuplées de NTC et donc une hétérogénéité de la poudre dans un premier temps, puis du nanocomposite après la mise en forme. Pour pallier à ce problème et améliorer la dispersion des NTC, l'utilisation d'un solvant lors de l'étape de broyage aurait pu être la solution.
Malheureusement pour ce qui est des propriétés thermoélectriques, l'incorporation de 8NTC avec des teneurs cibles en carbone de 0,1 % vol. et 0,5 % vol. n'engendre pas forcément d'amélioration permettant d'augmenter le facteur de mérite pour les matériaux nanocomposites à base de $CrSi_2$, CoSi et Bi_2Te_3. Généralement, le facteur de puissance est détérioré et la légère réduction de la conductivité thermique n'est pas suffisante pour le compenser.
Néanmoins, nous avons montré que l'incorporation de 0,1 % vol. 8NTC au sein d'une matrice β-$FeSi_2$ nanostructurée a permis d'améliorer le facteur de mérite d'un facteur 1,6 par rapport à un échantillon dit de référence. Ici, l'incorporation de NTC n'a pas engendré une augmentation de la taille des cristallites de la matrice inorganique (de l'ordre de 50 nm pour S6-C, S36-C et S37-C) en raison de la méthode utilisée (sonication-cryogénisation-lyophilisation).

Conclusions et perspectives

Parmi la diversité des matériaux thermoélectriques existants, β-$FeSi_2$ a été choisi comme le matériau phare de ces travaux de thèse. Une fois substitué, ce matériau est capable de concurrencer, en terme de facteur de puissance, l'un des meilleurs matériaux thermoélectriques déjà commercialisé, à savoir PbTe. Malgré ce fort potentiel, β-$FeSi_2$ présente une conductivité thermique relativement élevée (de l'ordre de la dizaine de $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ à température ambiante). L'objectif de cette thèse a été de synthétiser et d'étudier les propriétés thermoélectriques de β-$FeSi_2$ en utilisant une approche multi-échelle avec une nanostructuration de la matrice thermoélectrique, l'incorporation de nanotubes de carbone et de défauts ponctuels via la substitution.

Durant ces travaux, des efforts ont été faits pour réaliser des matériaux nanostructurés et nanocomposites de type-n et de type-p. Ces matériaux ont été obtenus par des voies « top-down » et « bottom-up » consistant à la réduction de la taille des grains par broyage mécanique ou à la formation de nano-grains par frittage réactionnel à partir des phases hautes températures de β-$FeSi_2$. L'incorporation des NTC a été réalisée par des méthodes de dispersion au sein de la matrice thermoélectrique. La mise en forme a été réalisée par frittage flash (SPS) dans les deux voies. Dans le cas de la voie « bottom-up », la mise en forme et la synthèse sont simultanées.

Une première étude a porté sur la synthèse du matériau. Dans un premier temps, la synthèse de β-$FeSi_2$ dopé ou non a été réalisée par une voie de synthèse dite « conventionnelle » en utilisant différentes techniques de métallurgie comme la fusion au four à arc, le recuit et le broyage mécanique. D'ailleurs, une étude sur la durée et les conditions de broyage a été menée dans le but de rechercher un optimum de la taille de grains en prenant soin de limiter la durée de broyage tout en obtenant un rendement de poudre convenable. La mise en forme par frittage SPS a, comme attendu, entrainé un grossissement de la taille des grains. Néanmoins, il a été montré qu'en contrôlant les conditions du frittage (à savoir, température, pression et durée du palier), il est possible de maitriser le processus de coalescence des grains et de le limiter de manière significative.

Dans un deuxième temps, la synthèse de β-$FeSi_2$ dopé ou non a été réalisée par

une voie de synthèse dite « *in situ* » en utilisant le frittage SPS réactionnel, combinant ainsi les étapes de mise en forme et de synthèse. Une étude a porté sur les conditions de synthèse afin d'optimiser le procédé pour obtenir un matériau dense (> 90 %), nanostructuré et composé par la phase basses températures (β-$FeSi_2$). *In fine*, la taille des grains est un peu plus élevée que par la méthode précédente mais le protocole de synthèse est moins lourd et la durée de synthèse réduite d'une cinquantaine d'heures. Bien que le procédé de synthèse ait pu être amélioré lors de ces travaux, il reste encore des moyens de l'optimiser comme par exemple, travailler sur la durée du broyage mécanique. En effet, 30 min de broyage mécanique ne suffisent pas à former plus de 99 % de β-$FeSi_2$ mais 90 %. Bien qu'à 10 h β-$FeSi_2$ est obtenu à plus de 99 %, des durées intermédiaires pourraient permettre d'optimiser la durée de synthèse lors de cette étape. Une autre proposition serait de réessayer, dans différentes conditions, le broyage en présence d'un liquide afin de diminuer plus rapidement la taille des grains.

Ensuite, les résultats des analyses structurales et des caractérisations thermoélectriques des matériaux massifs ont montré que, dans les deux cas, la diminution de la taille des grains et les défauts au sein de la structure cristalline, permettent de modifier les propriétés de transport électrique et thermique. La conductivité thermique diminue de $10\,W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$ à $6\,W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$ à $< 4\,W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$ grâce à la nanostructuration puis à la nanostructuration combinée à la substitution par Co, respectivement. D'après nos résultats, c'est l'échantillon élaboré par synthèse *in situ* avec une substitution par Al qui présente les meilleures performances, soit un ZT de 0,2 à 450 °C. Ce qui, à notre connaissance, pour une substitution simple de type-*p*, est inégalé. D'après les résultats obtenus pour une substitution simple, une substitution double combinée à la nanostructuration pourrait être envisagée afin d'améliorer les performance du matériau.

Une deuxième étude a porté sur la synthèse de nanocomposites.
En premier lieu, l'étude a porté sur β-$FeSi_2$. Ensuite, elle a été étendue à $CrSi_2$, CoSi et Bi_2Te_3. Les points critiques sont la détermination de la teneur optimale en NTC ainsi que leur dispersion, ici réalisée par sonication, cryogénisation puis lyophilisation. Malgré ces techniques qui permettent de réaliser une bonne dispersion et de limiter l'agglomération des NTC, il est difficile de maintenir une bonne dispersion lorsque la teneur en carbone augmente. Nous nous sommes également rendu-compte que la bonne dispersion de la matrice thermoélectrique est tout aussi importante que la dispersion des NTC. L'amélioration du protocole de mélange de la phase thermoélectrique et des NTC permettrait d'avoir un matériau complètement homogène. Les paramètres sur lesquels il est possible de travailler sont donc la durée et l'amplitude de sonication, l'utilisation d'un autre milieu que l'eau ou encore en amont de l'étape de mélange, utiliser un liquide lors du broyage mécanique afin de limiter la soudure à froid et d'obtenir une poudre sans agglomérat après broyage mécanique ou dans un premier temps sim-

plement tamiser la poudre thermoélectrique pour éliminer les plus gros agglomérats.
Concernant les deux types de NTC qui ont été utilisés, il est encore très difficile de conclure quant à une préférence entre les deux. Pour β-$FeSi_2$, les 8NTC ont fait leurs preuves mais d'après les résultats sur les propriétés électriques, les 2NTC (avec une teneur cible en C faible) semblent prometteurs. Malheureusement, les caractérisations thermiques n'ont pu être réalisées pour pouvoir le confirmer.
Ces travaux ont mis en évidence qu'une teneur en NTC trop élevé détériore fortement le facteur de puissance. Cependant, l'ajout de 0,25 % vol. de 8NTC au sein d'une matrice β-$FeSi_2$ nanostructuré permet d'améliorer les propriétés de transport électrique et d'augmenter le ZT d'un facteur 2,6 à 400 °C par rapport à β-$FeSi_2$ de référence. Malgré ces résultats prometteurs, les essais entrepris sur les autres matériaux thermoélectriques sont plus contrastés.
Les verrous à lever pour obtenir un matériau multi-échelle performant sont une bonne dispersion des NTC, de la poudre thermoélectrique (cela passe par le diminution de taille des agrégats) ainsi qu'un travail sur la détermination de la quantité de NTC à incorporer.

Il est vrai que de nombreuses études portent sur la synthèse et l'étude des propriétés de β-$FeSi_2$, néanmoins la compréhension des défauts d'empilement et de leur contribution est encore un des défis à relever. De plus, la difficulté à caractériser sa microstructure par MEB a été un frein supplémentaire en raison de la difficulté à préparer la surface de l'échantillon.

Liste complète des références

[1] Radioisotope Thermoelectric Generator.

[2] Energie perdue.

[3] Mauro Brignone and Alessandro Ziggiotti. Impact of novel thermoelectric materials on automotive applications. AIP Conference Proceedings, 1449 :493–496, 2012.

[4] C. Maranville. Overview of Ford's thermoelectric programs : waste heat recovery and climate control. In US Department of Energy Thermoelectric Applications Workshop, 2011.

[5] G. P. Meisner. Skutterudite Thermoelectric Generator For Automotive Waste Heat Recovery. 3rd Thermoelectric Applications Workshop, pages 1–19, 2012.

[6] B. Mazar. State of the art prototype vehicle with a thermoelectric generator. In TE Application Workshop, Baltimore, March, 2012.

[7] Renault - projet Renoter.

[8] J. Huang. Aerospace and Aircraft Thermoelectric Applications. Technical report, Boeing Research and Technology, 2009.

[9] M. Kishi, H. Nemoto, T. Hamao, M. Yamamoto, S. Sudou, M. Mandai, and S. Yamamoto. Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source. In Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No.99TH8407), number 1 999, pages 301–307. IEEE, 1999.

[10] G. J. Snyder. Small thermoelectric generators. The Electrochemical Society Interface, 17(3) :54, 2008.

[11] J. Stockolm. Générateurs thermo-électriques. Technical report, Observatoire des Micro et Nanotechnologies, 2003.

[12] A. Boukai. Smartwatch - MATRIX, 2016.

[13] F. Thérin, F. P. Appio, and H. Yoon. Handbook of Research on Techno-Entrepreneurship, Third Edition : Ecosystems, Innovation and Development. Edward Elgar Publishing, 2019.

[14] D. M. Rowe. CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press, 1995.

[15] B. Lenoir, J.-P. Michenaud, and A. Dauscher. Thermoélectricité : des principes aux applications. Techniques de l'ingénieur, 33(0) :K 730, 2010.

[16] S. LeBlanc, S. K. Yee, M. L. Scullin, C. Dames, and K. E. Goodson. Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 32 :313–327, 2014.

[17] D. Champier. Générateurs thermoélectriques : de la conception aux applications Générateurs thermoélectriques : de la conception aux applications. Techniques De L'Ingénieur, 33(0), 2018.

[18] S. Siouane, S. Jovanovic, and P. Poure. A Novel Identification Method of Thermal Resistances of Thermoelectric Modules Combining Electrical Characterization Under Constant Temperature and Heat Flow Conditions. Transactions on Environment and Electrical Engineering, 1(4) :44, 2016.

[19] R. Amatya and R. J. Ram. Trend for Thermoelectric Materials and Their Earth Abundance. Journal of Electronic Materials, 41(6) :1011–1019, 2012.

[20] R. Ayres. New Perspectives on Capital, Work, and Wealth. In Energy, Complexity and wealth maximization, chapter 12, pages 423–483. Springer, 2016.

[21] T. R. Wei, C. F. Wu, F. Li, and J. F. Li. Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials. Journal of Materiomics, 4(4) :304–320, 2018.

[22] K. Hans Wedepohl. The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(7) :1217–1232, 1995.

[23] E. N. Nikitin. Study of temperature dependencies of electrical conductivity and thermal power of silicides. Zhurnal Tekhnicheskoj Fiziki, 28 :23, 1958.

[24] R. M. Ware and D. J. McNeill. Iron disilicide as a thermoelectric generator material. Proceedings of the Institution of Electrical Engineers, 111(1) :178, 1964.

[25] S. Le Tonquesse, Z. Verastegui, H. Huynh, V. Dorcet, Q. Guo, V. Demange, C. Prestipino, D. Berthebaud, T. Mori, and M. Pasturel. Magnesioreduction Synthesis of Co-Doped β-$FeSi_2$: Mechanism, Microstructure, and Improved Thermoelectric Properties. ACS Applied Energy Materials, 2(12) :8525–8534, 2019.

[26] B. Paul, A. K. V, and P. Banerji. Embedded Ag-rich nanodots in PbTe : Enhancement of thermoelectric properties through energy filtering of the carriers. Journal of Applied Physics, 108(6) :064322, 2010.

[27] B. Khasimsaheb, N. K. Singh, S. Bathula, B. Gahtori, D. Haranath, and S. Neeleshwar. The effect of carbon nanotubes (CNT) on thermoelectric properties of lead telluride (PbTe) nanocubes. Current Applied Physics, 17(2) :306–313, 2017.

[28] C. Dreßler, R. Löhnert, J. Gonzalez-Julian, O. Guillon, J. Töpfer, and S. Teichert. Effect of Carbon Nanotubes on Thermoelectric Properties in $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$. Journal of Electronic Materials, 45(3) :1459–1463, 2016.

[29] R. Cao, Z. Zhu, X.-J. Li, X. Hu, and H. Song. Enhanced thermoelectric properties of the Lu-doped and CNT-dispersed Bi_2Te_3 alloy. Applied Physics A, 125(2) :126, 2019.

[30] M. Gerl and J. P. Issi. Physique des matériaux. Traité des matériaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.

[31] B. M. Askerov and S. Figarova. Thermodynamics, Gibbs Method and Statistical Physics of Electron Gases. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2009.

[32] D. F. Shriver, P. W. Atkins, and A. Pousse. Chimie inorganique. Chimie (in)organique. De Boeck Supérieur, 2001.

[33] A. B. Filonov, D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, N. N. Dorozhkin, G. V. Petrov, V. E. Borisenko, W. Henrion, and H. Lange. Electronic and related properties of crystalline semiconducting iron disilicide. Journal of Applied Physics, 79(10) :7708–7712, 1996.

[34] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid state physics. holt, rinehart and winston, new york London, 1976.

[35] Kittel C. Physique de l'état solide : cours et problèmes. Sciences sup Sciences de l'ingénieur cours et problèmes. Dunod, Paris, 8e édition edition, 2007.

[36] N. Pottier. Physique statistique hors d'équilibre - Processus irréversibles linéaires. SAVOIRS ACTUELS. EDP Sciences, 2012.

[37] C. Candolfi. Ecole de thermoélectricité - Transport électronique dans les semiconducteurs. Technical report, La Bresse, 2019.

[38] J. P. Heremans, B. Wiendlocha, and A. M. Chamoire. Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors. Energy and Environmental Science, 5(2) :5510–5530, 2012.

[39] D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges, M. G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin- Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Dörling, M. Campoy-Quiles, and M. Caironi. Thermoelectrics : From history, a window to the future. Materials Science and Engineering : R : Reports, 138 :100501, 2019.

[40] L. I. Anatychuk. On the discovery of thermoelectricity by Volta. Journal of thermoelectricity, 2004-2 :5–11, 2004.

[41] G. Pastorino. Alessandro Volta and his role in thermoelectricity. Journal of thermoelectricity, 2009-1 :7–10, 2009.

[42] J. C. A. Peltier. Nouvelles expériences sur la caloricité des courans électriques. 1834.

[43] E. Lenz. Einige Versuche im Gebiete des Galvanismus. Annalen der Physik und Chemie, 120(6) :342–349, 1838.

[44] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernández, and M. Martín-González. Skutterudites as thermoelectric materials : Revisited. RSC Advances, 5(52) :41653–41667, 2015.

[45] J. R. Szczech, J. M. Higgins, and S. Jin. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials. Journal of Materials Chemistry, 21(12) :4037–4055, 2011.

[46] F. F. Jaldurgam, Z. Ahmad, and F. Touati. Low-toxic, earth-abundant nanostructured materials for thermoelectric applications. Nanomaterials, 11(4) :1–25, 2021.

[47] L. Hu, H. Wu, T. Zhu, C. Fu, J. He, P. Ying, and X. Zhao. Tuning Multiscale Microstructures to Enhance Thermoelectric Performance of n-Type Bismuth-Telluride-Based Solid Solutions. Advanced Energy Materials, 5(17), 2015.

[48] X. Yan, S. Zheng, Z. Zhou, H. Wu, B. Zhang, Y. Huang, X. Lu, G. Han, G. Wang, and X. Zhou. Melt-spun $Sn_{1-x-y}Sb_xMn_yTe$ with unique multiscale microstructures approaching exceptional average thermoelectric zT. Nano Energy, 84(February), 2021.

[49] L. Wang, X. Tan, G. Liu, J. Xu, H. Shao, B. Yu, H. Jiang, S. Yue, and J. Jiang. Manipulating Band Convergence and Resonant State in Thermoelectric Material SnTe by Mn-In Codoping. ACS Energy Letters, 2(5) :1203–1207, 2017.

[50] J. He and T. M. Tritt. Advances in thermoelectric materials research : Looking back and moving forward, 2017.

[51] O. Cherniushok, T. Parashchuk, J. Tobola, S. D.N. Luu, A. Pogodin, O. Kokhan, I. Studenyak, I. Barchiy, M. Piasecki, and K. T. Wojciechowski. Entropy-Induced Multivalley Band Structures Improve Thermoelectric Performance in p-$Cu_7P(S_xSe_{1-x)6}$ argyrodites. ACS Applied Materials and Interfaces, 13(33) :39606–39620, 2021.

[52] D. Bao, J. Chen, Y. Yu, W. Liu, L. Huang, G. Han, J. Tang, D. Zhou, L. Yang, and Z. G. Chen. Texture-dependent thermoelectric properties of nano-structured Bi_2Te_3. Chemical Engineering Journal, 388(December 2019) :124295, 2020.

[53] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. Science, 320(5876) :634–638, 2008.

[54] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, and C. Uher. Convergence of conduction bands as a means of enhancing thermoelectric performance of n-type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ solid solutions. Physical Review Letters, 108(16) :1–5, 2012.

[55] J. R. Sootsman, H. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, C. I. Wu, T. P. Hogan, T. Caillat, and M. G. Kanatzidis. Large enhancements in the thermoelectric power factor of bulk PbTe at high temperature by synergistic nanostructuring. Angewandte Chemie - International Edition, 47(45) :8618–8622, 2008.

[56] H. Kamila, P. Sahu, A. Sankhla, M. Yasseri, Hoang Ngan Pham, Titas Dasgupta, Eckhard Mueller, and Johannes De Boor. Analyzing transport properties of p-type Mg_2Si-Mg_2Sn solid solutions : Optimization of thermoelectric performance and insight into the electronic band structure. Journal of Materials Chemistry A, 7(3) :1045–1054, 2019.

[57] S. Muthiah, R. C. Singh, B. D. Pathak, P. K. Avasthi, R. Kumar, A. Kumar, A. K. Srivastava, and A. Dhar. Significant enhancement in thermoelectric performance of nanostructured higher manganese silicides synthesized employing a melt spinning technique. Nanoscale, 10(4) :1970–1977, 2018.

[58] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. Applied Physics Letters, 93(19) :1–4, 2008.

[59] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren. Enhanced thermoelectric

figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. Nano Letters, 8(12) :4670–4674, 2008.

[60] M. Khalil, A. Moll, M. Godfroy, A. Letrouit-Lebranchu, B. Villeroy, E. Alleno, R. Viennois, and M. Beaudhuin. Thermoelectric properties and stability of nanostructured chromium disilicide $CrSi_2$. Journal of Applied Physics, 126(13), 2019.

[61] C. Herring. Effect of Random Inhomogeneities on Electrical and Galvanomagnetic Measurements. Journal of Applied Physics, 31(11) :1939–1953, 1960.

[62] D. J. Bergman and O. Levy. Thermoelectric properties of a composite medium. Journal of Applied Physics, 70(11) :6821–6833, 1991.

[63] Y. Takigawa, T. Imoto, T. Sakakibara, and K. Kurosawa. Thermoelectric Properties of AgBiTe 2 -Ag 2 Te Composite. MRS Proceedings, 545 :105, 1998.

[64] J. Q. Li, Z. W. Lu, S. M. Li, F. S. Liu, W. Q. Ao, and Y. Li. High thermoelectric properties of PbTe-Sm_2Se_3 composites. Scripta Materialia, 112 :144–147, 2016.

[65] M. Ito, T. Tada, and S. Hara. Thermoelectric properties of hot-pressed β-$FeSi_2$ with yttria dispersion by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds, 408-412 :363–367, 2006.

[66] M. Ito, T. Tada, and S. Katsuyama. Thermoelectric properties of $Fe_{0.98}Co_{0.02}Si_2$ with ZrO_2 and rare-earth oxide dispersion by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds, 350(1-2) :296–302, 2003.

[67] S. Sugihara and K. Morikawa. Improved thermoelectric performances of oxide-containing $FeSi_2$. Materials Transactions, 52(8) :1526–1530, 2011.

[68] M. Mohebali, Y. Liu, L. Tayebi, J. S. Krasinski, and D. Vashaee. Thermoelectric figure of merit of bulk $FeSi_2$-$Si_{0.8}Ge_{0.2}$ nanocomposite and a comparison with β-$FeSi_2$. Renewable Energy, 74 :940–947, 2015.

[69] P. Delhaes and P. Olry. Fibres de carbone et matériaux composites. Actualite Chimique, (295-296) :42–46, 2006.

[70] M. Mehdi Jalili, S. Yahya Mousavi, and A. S. Pirayeshfar. Investigating the acoustical properties of carbon fiber-, glass fiber-, and hemp fiber-reinforced polyester composites. Polymer Composites, 35(11) :2103–2111, 2014.

[71] A. M. Figliolini and L. A. Carlsson. Mechanical properties of carbon fiber/vinylester composites exposed to marine environments. Polymer Composites, 35(8) :1559–1569, 2014.

[72] E. C. Botelho, Figiel, M. C. Rezende, and B. Lauke. Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites. Composites Science and Technology, 63(13) :1843–1855, 2003.

[73] La BMW i3 adopte des matières plastiques renforcées par fibres de carbone (PRFC).

[74] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354(6348) :56–58, 1991.

[75] K. E. Moore, D. D. Tune, and B. S. Flavel. Double-Walled Carbon Nanotube Processing. Advanced Materials, 27(20) :3105–3137, 2015.

[76] R. Moradian, S. Azadi, and H. Refii-tabar. When double-wall carbon nanotubes can become metallic or semiconducting. Journal of Physics : Condensed Matter, 19(17) :176209, 2007.

[77] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley. Percolation processes : I. Crystals and mazes. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 53(3) :629–641, 1957.

[78] Q. Jiang, J. Yang, P. Hing, and H. Ye. Recent advances, design guidelines, and prospects of flexible organic/inorganic thermoelectric composites. Materials Advances, 1(5) :1038–1054, 2020.

[79] S. Kirkpatrick. Percolation and Conduction. Reviews of Modern Physics, 45(4) :574–588, 1973.

[80] R. Zallen. The physics of amorphous materials, 1983.

[81] C. W. Nan, Y. Shen, and J. Ma. Physical properties of composites near percolation. Annual Review of Materials Research, 40 :131–151, 2010.

[82] J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A.H. Windle. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. Polymer, 40(21) :5967–5971, 1999.

[83] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fischer. Carbon nanotube composites for thermal management. Applied Physics Letters, 80(15) :2767–2769, 2002.

[84] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, and C. Lacabanne. DC and AC Conductivity of Carbon Nanotubes-Polyepoxy Composites. Macromolecules, 36(14) :5187–5194, 2003.

[85] M. Monthioux, P. Serp, E. Flahaut, M. Razafinimanana, C. Laurent, A. Peigney, W. Bacsa, and J.-M. Broto. Introduction to Carbon Nanotubes, pages 47–118. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.

[86] S. Rul, F. Lefèvre-Schlick, E. Capria, C. Laurent, and A. Peigney. Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites. Acta Materialia, 52(4) :1061–1067, 2004.

[87] S. G. Seo, W. H. Nam, Y. S. Lim, W. S. Seo, Y. S. Cho, and J. Y. Lee. Temperature-dependent charge transport in TiO_2-multiwalled carbon nanotube composites. Carbon, 67 :688–693, 2014.

[88] A. Lonjon, S. Barrau, E. Dantras, P. Demont, and C. Lacabanne. Physical properties of CNTs-polyepoxy nanocomposites. Influence of CNTs surface treatments. Revue internationale de génie électrique, 12(4) :423–431, 2009.

[89] Y. H. Yeo and T. S. Oh. Thermoelectric properties of p-type $(Bi,Sb)_2Te_3$ nanocomposites dispersed with multiwall carbon nanotubes. Materials Research Bulletin, 58 :54–58, 2014.

[90] D. H. Park, M. Y. Kim, and T. S. Oh. Thermoelectric energy-conversion characteristics of n-type $Bi_2(Te,Se)_3$ nanocomposites processed with carbon nanotube dispersion. Current Applied Physics, 11(4 SUPPL.) :S41–S45, 2011.

[91] K. T. Kim, S. Y. Choi, E. H. Shin, K. S. Moon, H. Y. Koo, G. G. Lee, and G. H. Ha. The influence of CNTs on the thermoelectric properties of a CNT/Bi_2Te_3 composite. Carbon, 52 :541–549, 2013.

[92] D. Y. N. Truong, H. Kleinke, and F. Gascoin. Thermoelectric properties of higher manganese silicide/multi-walled carbon nanotube composites. Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, 43(40) :15092–15097, 2014.

[93] D. Suh, D. Lee, C. Kang, I. J. Shon, W. Kim, and S. Baik. Enhanced thermoelectric properties of tungsten disulfide-multiwalled carbon nanotube composites. Journal of Materials Chemistry, 22(40) :21376–21381, 2012.

[94] Y. Zhang, X. L. Wang, W. K. Yeoh, R. K. Zeng, and C. Zhang. Electrical and thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube doped Bi_2Te_3. Applied Physics Letters, 101(3) :3–7, 2012.

[95] B. Liang, Z. Song, M. Wang, L. Wang, and W. Jiang. Fabrication and thermoelectric properties of graphene/Bi_2Te_3 composite materials. Journal of Nanomaterials, 2013, 2013.

[96] H. Chen, C. Yang, H. Liu, G. Zhang, D. Wan, and F. Huang. Thermoelectric properties of $CuInTe_2$/graphene composites. CrystEngComm, 15(34) :6648–6651, 2013.

[97] J. C. Li, D. Li, W. Xu, X. Y. Qin, Y. Y. Li, and J. Zhang. Enhanced thermoelectric performance of SnSe based composites with carbon black nanoinclusions. Applied Physics Letters, 109(17) :1–5, 2016.

[98] Z. Zhang, S. Wu, Y. Niu, J. Jiang, and C. Wang. Thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotube-embedded Cu_2S thermoelectric materials. Journal of Materials Science : Materials in Electronics, 30(5) :5177–5184, 2019.

[99] F. Ren, H. Wang, P. A. Menchhofer, and J. O. Kiggans. Thermoelectric and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube doped $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ thermoelectric material. Applied Physics Letters, 103(22) :0–5, 2013.

[100] C. Wood. Materials for thermoelectric energy conversion. Reports on Progress in Physics, 51(4) :459–539, 1988.

[101] J. ichi Tani and H. Kido. Thermoelectric properties of Pt-doped β-$FeSi_2$. Journal of Applied Physics, 88(10) :5810–5813, 2000.

[102] L. Pan, X. Y. Qin, M. Liu, and F. Liu. Effects of Ag doping on thermoelectric properties of Zn_4Sb_3 at low temperatures. Journal of Alloys and Compounds, 489(1) :228–232, 2010.

[103] W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao, and X. Tang. Improved thermoelectric properties of Al-doped higher manganese silicide prepared by a rapid solidification method. Journal of Electronic Materials, 40(5) :1233–1237, 2011.

[104] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, and M. G. Kanatzidis. Nanostructured thermoelectrics : Big efficiency gains from small features. Advanced Materials, 22(36) :3970–3980, 2010.

[105] J. He, M. G. Kanatzidis, and V. P. Dravid. High performance bulk thermoelectrics via a panoscopic approach. Materials Today, 16(5) :166–176, 2013.

[106] Y. Zheng, T. J. Slade, L. Hu, X. Y. Tan, Y. Luo, Z.-Z. Luo, J. Xu, Q. Yan, and M. G. Kanatzidis. Defect engineering in thermoelectric materials : what have we learned ? Chemical Society Reviews, 50(16) :9022–9054, 2021.

[107] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. Nature, 489(7416) :414–418, 2012.

[108] O. K. von Goldbeck. Fe—Si Iron—Silicon. In IRON—Binary Phase Diagrams, pages 136–139. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1982.

[109] X. Sun, X. Liu, X. Liu, Y. Meng, C. Song, Y. Yang, Y. W. Li, and X. D. Wen. Exploration of Properties from Both the Bulk and Surface of Iron Silicides : A Unified Theoretical Study. Journal of Physical Chemistry C, 123(18) :11939–11949, 2019.

[110] J. Chai, C. Ming, X. Du, P. Qiu, Y. Y. Sun, and L. Chen. Thermodynamics, kinetics and electronic properties of point defects in β-$FeSi_2$. Physical Chemistry Chemical Physics, 21(20) :10497–10504, 2019.

[111] J. Wu, X. Y. Chong, Y. H. Jiang, and J. Feng. Stability, electronic structure, mechanical and thermodynamic properties of Fe-Si binary compounds. Journal of Alloys and Compounds, 693 :859–870, 2017.

[112] S. Cui and I.-H. Jung. Critical reassessment of the Fe-Si system. Calphad, 56 :108–125, 2017.

[113] W. Koster and T. Godecke. A supplement to iron-silicon system. Zeitschrift fur metallkunde, 59(8) :602, 1968.

[114] J. P. Piton and M. F. Fay. Phase changes in iron–silicon alloys around the composition $FeSi_2$. COMPT REND ACAD SCI, 19 FEB. 1968,–C–, 266,–8–, 514-516, 1968.

[115] I. Yamauchi, A. Suganuma, T. Okamoto, and I. Ohnaka. Effect of copper addition on the β-phase formation rate in $FeSi_2$ thermoelectric materials. Journal of Materials Science, 32(17) :4603–4611, 1997.

[116] K. J. Reeson, M. S. Finney, M. A. Harry, S. V. Hutchinson, Y. S. Tan, D. Leong, T. R. Bearda, Z. Yang, G. Curello, K. P. Homewood, R. M. Gwilliam, and B. J. Sealy. Electrical, optical and materials properties of ion beam synthesised (IBS) $FeSi_2$. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 106(1-4) :364–371, 1995.

[117] F. Blaauw, C.and van der Woude, G. A. Sawatzky, F. van der Woude C Blaauwt, G A Sawatzky :, G A Sawatzky :, C Blaauw, F van der Woude, and G A Sawatzky. Mossbauer study and band structure of β-$FeSi_2$. Journal of Physics C : Solid State Physics, 6(14) :2371–2381, 1973.

[118] Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji, and B. Roques. Structure cristalline du disiliciure de fer, $FeSi_2\beta$. Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 27(6) :1209–1218, 1971.

[119] Z. J. Pan, L. T. Zhang, and J. S. Wu. First-principles study of electronic and geometrical structures of semiconducting β-$FeSi_2$ with doping. Materials Science and Engineering : B, 131(1) :121–126, 2006.

[120] R. Wandji, C. Le Corre, J. M. Genin, and B. Roques. Mössbauer Effect Evidence for Space Group Symmetry with Two Iron Sites in ß-$FeSi_2$. physica status solidi (b), 45(2) :K123–K127, 1971.

[121] N. E. Christensen. Electronic structure of β-$FeSi_2$. Physical Review B, 42(11) :7148–7153, 1990.

[122] H. H. Hamdeh, M. M. Eltabey, J. C. Ho, P. C. Lee, K. Chen, and Y. Y. Chen. Magnetism in nanoparticles of semiconducting $FeSi_2$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322(15) :2227–2230, 2010.

[123] Hisanori Yamane and Takahiro Yamada. Effects of stacking fault on the diffraction intensities of β-$FeSi_2$. Journal of Alloys and Compounds, 476(1-2) :282–287, 2009.

[124] R. Wäppling, L. Häggström, and S. Rundqvist. The space group symmetry of β-$FeSi_2$ as determined by Mössbauer spectroscopy. Chemical Physics Letters, 2(3) :160–161, 1968.

[125] G. Behr, L. Ivanenko, H. Vinzelberg, and A. Heinrich. Single crystal growth of non-stoichiometric β-$FeSi_2$ by chemical transport reaction. Thin Solid Films, 381(2) :276–281, 2001.

[126] A. T. Burkov. Silicide Thermoelectrics : Materials for Energy Harvesting. physica status solidi (a), 215(17) :1800105, 2018.

[127] H. Lange. Electronic Properties of Semiconducting Silicides. physica status solidi (b), 201(1) :3–65, 2001.

[128] M. Ito, H. Nagai, S. Katsuyama, and K. Majima. Effects of Ti, Nb and Zr doping on thermoelectric performance of β-$FeSi_2$. Journal of Alloys and Compounds, 315(1-2) :251–258, 2001.

[129] M. K. Ido, Ken ichi Hijikata, and Shunji. Effects of Some Additives on Thermoelectric Properties of $FeSi_2$ Thin Films. Japanese Journal of Applied Physics, 30(2R) :331, 1991.

[130] E Arushanov, Y Tomm, L Ivanenko, and H Lange. Hole Mobility in Cr-Doped p-Type β-$FeSi_2$ Single Crystals. physica status solidi (b), 210(1) :187–194, 1998.

[131] S. W. Kim, M. K. Cho, Y. Mishima, and D. C. Choi. High temperature thermoelectric properties of p- and n-type β-$FeSi_2$ with some dopants. Intermetallics, 11(5) :399–405, 2003.

[132] Z. Liu, M. Osamura, T. Ootsuka, S. Wang, Y. Fukuzawa, Y. Suzuki, R. Kuroda, T. Mise, N. Otogawa, Y. Nakayama, H. Tanoue, and Y. Makita. Doping of β-$FeSi_2$ films with boron and arsenic by sputtering and its application for optoelectronic devices. Optical Materials, 27(5) :942–947, 2005.

[133] J. Hesse. Leistungsthermoelemente aus Eisendisilicid fur die Stromerzeugung. Zeitschrift fur Angewandte Physik, 28 :133, 1969.

[134] F. Dąbrowski, L. Ciupiński, J. Zdunek, J. Kruszewski, R. Zybała, A. Michalski, and K. Jan Kurzydłowski. Microstructure and thermoelectric properties of p and n type doped β-$FeSi_2$ fabricated by mechanical alloying and pulse plasma sintering. Materials Today : Proceedings, 8 :531–539, 2019.

[135] Y. Fukuzawa, R. Kuroda, Z. Liu, M. Osamura, T. Ootsuka, N. Otogawa, Y. Nakayama, H. Tanoue, and Y. Makita. Ga-doping for β-$FeSi_2$ films prepared by molecular beam epitaxy. Optical Materials, 27(5) :935–941, 2005.

[136] Y. Isoda, I. A. Nishida, and O. Ohashi. Electronic conduction mechanism in thermoelectric semiconductor of boron-doped iron disilicides. Journal of the Japan Institute of Metals, 63(11) :1372–1376, 1999.

[137] S. Eisebitt, J. E. Rubensson, M. Nicodemus, T. Böske, S. Blügel, W. Eberhardt, K. Radermacher, S. Mantl, and G. Bihlmayer. Electronic structure of buried -$FeSi_2$ and -$FeSi_2$ layers : Soft-x-ray-emission and -absorption studies compared to band-structure calculations. Physical Review B, 50(24) :18330–18340, 1994.

[138] L. Miglio and G. Malegori. Origin and nature of the band gap in β-$FeSi_2$. Physical Review B, 52(3) :1448–1451, 1995.

[139] I. A. Tarasov, M. A. Visotin, A. S. Aleksandrovsky, N. N. Kosyrev, I. A. Yakovlev, M. S. Molokeev, A. V. Lukyanenko, A. S. Krylov, A. S. Fedorov, S. N. Varnakov, and S. G. Ovchinnikov. Si/Fe flux ratio influence on growth and physical properties of polycrystalline β-$FeSi_2$ thin films on Si(100) surface. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 440(November 2016) :144–152, 2017.

[140] T. Pandey, D. J. Singh, D. Parker, and A. K. Singh. Thermoelectric properties of β-$FeSi_2$. Journal of Applied Physics, 114(15) :0–4, 2013.

[141] J. van Ek, P. E. A. Turchi, and P. A. Sterne. Fe, Ru, and Os disilicides : Electronic structure of ordered compounds. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 54(11) :7897–7908, 1996.

[142] V. N. Antonov, O. Jepsen, W. Henrion, M. Rebien, P. Stauß, and H. Lange. Electronic structure and optical properties of β-$FeSi_2$. Physical Review B, 57(15) :8934–8938, 1998.

[143] R. Eppenga. Ab initio band-structure calculation of the semiconductor β-$FeSi_2$. Journal of Applied Physics, 68(6) :3027–3029, 1990.

[144] S. J. Clark, H. M. Al-Allak, S. Brand, and R. A. Abram. Structure and electronic properties of $FeSi_2$. Physical Review B, 58(16) :10389–10393, 1998.

[145] Y. Imai, M. Mukaida, and T. Tsunoda. Calculation of electronic energy and density of state of iron-disilicides using a total-energy pseudopotential method, CASTEP. Thin Solid Films, 381(2) :176–182, 2001.

[146] L. Pan, S. Mitra, L.-D. Zhao, Y. Shen, Y. Wang, C. Felser, and D. Berardan. The Role of Ionized Impurity Scattering on the Thermoelectric Performances of Rock Salt $AgPb_m$ $SnSe_{2+m}$. Advanced Functional Materials, 26(28) :5149–5157, 2016.

[147] H. Sirringhaus, N. Onda, E. Müller-Gubler, P. Müller, R. Stalder, and H. Von Känel. Phase transition from pseudomorphic $FeSi_2$ to β-$FeSi_2$/Si(111) studied by in situ scanning tunneling microscopy. Physical Review B, 47(16) :10567–10577, 1993.

[148] E. Kulatov, H. Nakayama, and H. Ohta. Electronic and Optical Properties of α-, β-, and γ-$FeSi_2$. Journal of the Physical Society of Japan, 70(7) :2199–2204, 2001.

[149] H. A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 161(905) :220–235, 1937.

[150] H. Kakemoto, Y. Marita, S. Sakuragi, and T. Tsukamoto. Synthesis and properties of semiconducting iron disilicide β-$FeSi_2$. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 : Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 38(9 A) :5192–5199, 1999.

[151] H. Udono, I. Kikuma, T. Okuno, Y. Masumoto, and H. Tajima. Indirect optical absorption of single crystalline β-$FeSi_2$. Applied Physics Letters, 85(11) :1937–1939, 2004.

[152] M. C. Bost and J. E. Mahan. Optical properties of semiconducting iron disilicide thin films. Journal of Applied Physics, 58(7) :2696–2703, 1985.

[153] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci, and P. Castrucci. Nature of the band gap of polycrystalline β-$FeSi_2$ films. Physical Review B, 45(15) :8822–8824, 1992.

[154] A.B. Filonov, V.E. Borisenko, W. Henrion, and H. Lange. Electronic and optical properties of semiconducting iron disilicide. Journal of Luminescence, 80(1) :479–484, 1998.

[155] D. J. Oostra, C. W.T. T Bulle-Lieuwma, D. E.W. W. Vandenhoudt, F. Felten, and J. C. Jans. β-$FeSi_2$ in (111)Si and in (001) Si formed by ion-beam synthesis. Journal of Applied Physics, 74(7) :4347–4353, 1993.

[156] N. Kobayashi, H. Katsumata, H.L. Shen, M. Hasegawa, Y. Makita, H. Shibata, S. Kimura, A. Obara, S. Uekusa, and T. Hatano. Structural and optical characterization of β-$FeSi_2$ layers on Si formed by ion beam synthesis. Thin Solid Films, 270(1-2) :406–410, 1995.

[157] H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi, H. Shibata, M. Hasegawa, I. Aksenov, S. Kimura, A. Obara, and S.-I. Uekusa. Optical absorption and photoluminescence studies of β-$FeSi_2$ prepared by heavy implantation of Fe+ ions into Si. Journal of Applied Physics, 80(10) :5955–5962, 1996.

[158] C. A. Dimitriadis, J. H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber, and R. Nesper. Electronic properties of semiconducting $FeSi_2$ films. Journal of Applied Physics, 68(4) :1726–1734, 1990.

[159] M. De Crescenzi, G. Gaggiotti, N. Motta, F. Patella, A. Balzarotti, G. Mattogno, and J. Derrien. Electronic structure of epitaxial β-$FeSi_2$ on Si(111). Surface Science, 251-252 :175–179, 1991.

[160] J.F. Wang, S. Saitou, S.Y. Ji, and M. Isshiki. Growth conditions of β-$FeSi_2$ single crystals by chemical vapor transport. Journal of Crystal Growth, 295(2) :129–132, 2006.

[161] G. Guizzetti, F. Marabelli, M. Patrini, P. Pellegrino, B. Pivac, L. Miglio, V. Meregalli, H. Lange, W. Henrion, and V. Tomm. Measurement and simulation of anisotropy in the infrared and Raman spectra of $FeSi_2$ single crystals. Physical Review B, 55(21) :14290–14297, 1997.

[162] Y. Hara, M. Tobita, S. Ohuchi, and K. Nakaoka. Growth of plate-type β-$FeSi_2$single crystals by optimization of composition ratio of source materials. Thin Solid Films, 515(22) :8259–8262, 2007.

[163] H. Kakemoto, Y. Makita, Y. Kino, S. Sakuragi, and T. Tsukamoto. Small polaron of β-$FeSi_2$ obtained from optical measurements. Thin Solid Films, 381(2) :251–255, 2001.

[164] G. Behr, J. Werner, G. Weise, A. Heinrich, A. Burkov, and C. Gladun. Preparation and Properties of High-Purity β-$FeSi_2$ Single Crystals. physica status solidi (a), 160(2) :549–556, 1997.

[165] C. Kloc, E. Arushanov, M. Wendl, H. Hohl, U. Malang, and E. Bucher. Preparation and properties of FeSi, α-$FeSi_2$ and β-$FeSi_2$ single crystals. Journal of Alloys and Compounds, 219(1-2) :93–96, 1995.

[166] H. Udono, S. Takaku, and I. Kikuma. Crystal growth of β-$FeSi_2$ by temperature gradient solution growth method using Zn solvent. Journal of Crystal Growth, 237-239(1-4 III) :1971–1975, 2002.

[167] K. Gotoh, H. Suzuki, H. Udono, I. Kikuma, F. Esaka, M. Uchikoshi, and M. Isshiki. Single crystalline β-$FeSi_2$ grown using high-purity $FeSi_2$ source. Thin Solid Films, 515(22) :8263–8267, 2007.

[168] H. Udono and I. Kikuma. Electrical properties of p-type β-$FeSi_2$ single crystals grown from Ga and Zn solvents. Thin Solid Films, 461(1) :188–192, 2004.

[169] H. Udono, K. Matsumura, I. J. Osugi, and I. Kikuma. Solution growth of n-type β-$FeSi_2$ single crystals using Sn solvent. Journal of Crystal Growth, 275(1-2) :e1967–e1974, 2005.

[170] H. Kannou, Y. Saito, M. Kuramoto, T. Takeyama, T. Nakamura, T. Matsuyama, H. Udono, Y. Maeda, M. Tanaka, Z. Q. Liu, H. Tatsuoka, and H. Kuwabara. Structural and electrical properties of β-$FeSi_2$single crystals grown using Sb solvent. In Thin Solid Films, volume 461, pages 110–115, 2004.

[171] M. Kuramoto, Y. Nose, Y. Momose, K. Saito, H. Tatsuoka, and H. Kuwabara. Liquid phase growth of bulk β-$FeSi_2$ single crystals using Sb solvent. Journal of Crystal Growth, 237 :1981–1985, 2002.

[172] H. Udono, Y. Aoki, I. Kikuma, H. Tajima, and I. J. Ohsugi. Solution growth of high quality P-type β-$FeSi_2$ single crystals using Zn-solvent. Journal of Crystal Growth, 275(1-2) :2003–2007, 2005.

[173] Haruhiko Udono and Isao Kikuma. Solution Growth of Single-Phase β-$FeSi_2$ Bulk Crystals. Japanese Journal of Applied Physics, 39(3A) :L225, 2000.

[174] K. Lefki, P. Muret, E. Bustarret, N. Boutarek, R. Madar, J. Chevrier, J. Derrien, and M. Brunel. Infrared and Raman characterization of beta iron silicide. Solid State Communications, 80(10) :791–795, 1991.

[175] N. Nakatsuka, H. Yasuda, T. Nagira, and M. Yoshiya. Three-dimensional alignment of $FeSi_2$ with orthorhombic symmetry by an anisotropic magnetic field. Journal of Physics : Conference Series, 165, 2009.

[176] U. Ail, S. Gorsse, S. Perumal, M. Prakasam, A. Umarji, S. Vivès, P. Bellanger, and R. Decourt. Thermal conductivity of β-$FeSi_2$/Si endogenous composites formed by the eutectoid decomposition of α-Fe_2Si_5. Journal of Materials Science, 50(20) :6713–6718, 2015.

[177] R. Parasuraman, Y. Wu, J. Ordonez-Miranda, S. Volz, and A. M. Umarji. Particle size effect on the thermal conductivity reduction of silicon based thermoelectric composites. Sustainable Energy and Fuels, 2(8) :1764–1771, 2018.

[178] C. Gayner and K. K. Kar. Recent advances in thermoelectric materials. Progress in Materials Science, 83 :330–382, 2016.

[179] U. Stohrer, R. Voggesberger, and G. Wagner. Sintered $FeSi_2$ for thermoelectric power generation. 30(2) :143–147, 1990.

[180] L. Han, T. Xin-Feng, C. Wei-Qiang, and Z. Qing-Jie. Quick preparation and thermal transport properties of nanostructured β-$FeSi_2$ bulk material. Chinese Physics B, 18(1) :287–292, 2009.

[181] X. Du, P. Qiu, J. Chai, T. Mao, P. Hu, J. Yang, Y. Y. Sun, X. Shi, and L. Chen. Doubled Thermoelectric Figure of Merit in p-Type β-$FeSi_2$ via Synergistically Optimizing Electrical and Thermal Transports. ACS applied materials & interfaces, 12(11) :12901–12909, 2020.

[182] N. Liu, S. E. Rezaei, W. A. Jensen, S. Song, Z. Ren, K. Esfarjani, M. Zebarjadi, and J. A. Floro. Improved Thermoelectric Performance of Eco-Friendly β-$FeSi_2$–SiGe Nanocomposite via Synergistic Hierarchical Structuring, Phase Percolation, and Selective Doping. Advanced Functional Materials, 29(38) :1903157, 2019.

[183] J.-I. Tani and H. Kido. Electrical properties of Co-doped and Ni-doped β-$FeSi_2$. Journal of Applied Physics, 84(3) :1408–1411, 1998.

[184] J. I. Tani and H. Kido. Mechanism of electrical conduction of Mn-doped β-$FeSi_2$. Journal of Applied Physics, 86(1) :464–467, 1999.

[185] M. Shimada H. Takizawa, P. F. Mo, T. Endo. Preparation and thermoelectric properties of β-$Fe_{l-x}Ru_xSi_2$. Journal of Materials Science, pages 4199–4203, 1995.

[186] V. S. Poddar, N. B. Dhokey, S. P. Butee, N. B. Revade, M. M. Thombre, R. D. Purohit, and D. Prakash. Evolution of Thermoelectric β-$FeSi_2$ Phase by Cryo Milling and Sintering. Transactions of the Indian Institute of Metals, 70(1) :167–174, 2017.

[187] M. Umemoto. Preparation of Thermoelectric β-$FeSi_2$ Doped with Al and Mn by Mechanical Alloying (Overview). Materials Transactions, JIM, 36(2) :373–383, 1995.

[188] D. Gong, D. Li, Z. Yuan, M. Wang, and D. Yang. Optical properties of single-phase β-$FeSi_2$ films fabricated by electron beam evaporation. Applied Surface Science, 254(15) :4875–4878, 2008.

[189] V. Bellani, G. Guizzetti, F. Marabelli, M. Patrini, S. Lagomarsino, and H. von Känel. Optical functions of epitaxial β-$FeSi_2$ on Si(001) and Si(111). Solid State Communications, 96(10) :751–756, 1995.

[190] K. Akutsu, M. Suzuno, H. Kawakami, and T. Suemasu. Reduction of carrier concentrations of β-$FeSi_2$ films by atomic hydrogen-assisted molecular beam epitaxy. Physics Procedia, 11 :19–22, 2011.

[191] M. Fanciulli, C. Rosenblad, G. Weyer, A. Svane, N. E. Christensen, and H. von Känel. Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy Study of Epitaxial β-$FeSi_2$ Grown by Molecular Beam Epitaxy. Physical Review Letters, 75(8) :1642–1645, 1995.

[192] K. Akiyama, S. Kaneko, Y. Hirabayashi, T. Suemasu, and H. Funakubo. Horizontal growth of epitaxial (100) β-$FeSi_2$ templates by metal–organic chemical vapor deposition. Journal of Crystal Growth, 287(2) :694–697, 2006.

[193] K. Akiyama, S. Ohya, and H. Funakubo. Preparation of β-$Fesi_2$ thin film by metal organic chemical vapor deposition using iron-carbonyl and mono-silane. Thin Solid Films, 461(1) :40–43, 2004.

[194] K. Akiyama, S. Nojima, R. Takahashi, Y. Matsumoto, and H. Funakubo. MOCVD growth of β-$FeSi_2$ film on modified Si surface by silver and enhancement of luminescence. Journal of Crystal Growth, 506 :131–134, 2019.

[195] K. Akiyama, S. Ohya, S. Konuma, . Numata, and H. Funakubo. Composition dependence of constituent phase of Fe–Si thin film prepared by MOCVD. Journal of Crystal Growth, 237 :1951–1955, 2002.

[196] R. Ayache, A. Bouabellou, and E. Richter. Optical characterization of β-$FeSi_2$ layers formed by ion beam synthesis. Materials Science in Semiconductor Processing, 7(4) :463–466, 2004.

[197] T.D. Hunt, K.J. Reeson, K.P. Homewood, S.W. Teon, R.M. Gwilliam, and B.J. Sealy. Optical properties and phase transformations in α and β iron disilicide layers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 84(2) :168–171, 1994.

[198] A. G. Birdwell, R. Glosser, D. N. Leong, and K. P. Homewood. Raman investigation of ion beam synthesized β-$FeSi_2$. Journal of Applied Physics, 89(2) :965–972, 2000.

[199] V. Daraktchieva, M. Baleva, E. Goranova, and C. Angelov. Ion beam synthesis of β-$FeSi_2$. Vacuum, 58(2-3) :415–419, 2000.

[200] H. Kobayashi, K. Sato, and Y. Hara. Effects of source materials on fabrication of β-$FeSi_2$ thin films by RDE method. JJAP Conference Proceedings, 011107 :1–5, 2017.

[201] S. Brehme, P. Lengsfeld, P. Stauss, H. Lange, and W. Fuhs. Hall effect and resistivity of β-$FeSi_2$ thin films and single crystals. Journal of Applied Physics, 84(6) :3187–3196, 1998.

[202] A. Heinrich, G. Behr, H. Griessmann, S. Teichert, and H. Lange. Thermopower, Electrical and Hall Conductivity of Undoped and Doped Iron Disilicide Single Crystals. MRS Proceedings, 478 :255, 1997.

[203] H. Udono, Y. Aoki, H. Suzuki, and I. Kikuma. Solution growth of n-type β-$FeSi_2$ single crystals using Ni-doped Zn solvent. Journal of Crystal Growth, 292(2) :290–293, 2006.

[204] S Brehme, G Behr, and A Heinrich. Electrical properties of Co-doped β-$FeSi_2$ crystals. Journal of Applied Physics, 89(7) :3798–3803, 2001.

[205] V. S. Poddar and N. B. Dhokey. Thermoelectric Properties of Iron Disilicide and Manganese Silicide : Synthesis and Characterization. Transactions of the Indian Institute of Metals, 72(10) :2711–2719, 2019.

[206] M. Ito, H. Nagai, E. Oda, S. Katsuyama, and K. Majima. Effects of P doping on the thermoelectric properties of β-$FeSi_2$. Journal of Applied Physics, 91(4) :2138–2142, 2002.

[207] X. Du, P. Hu, T. Mao, Q. Song, P. Qiu, X. Shi, and L. Chen. Ru Alloying Induced Enhanced Thermoelectric Performance in $FeSi_2$ -Based Compounds. ACS Applied Materials & Interfaces, 11(35) :32151–32158, 2019.

[208] H. P. Geserich, S. K. Sharma, and W. A. Theiner. Some structural, electrical and optical investigations on a new amorphous material : $FeSi_2$. Philosophical Magazine, 27(4) :1001–1007, 1973.

[209] C. H. Olk, S. M. Yalisove, J. P. Heremans, and G. L. Doll. Negative magnetoresistance as a result of hopping conduction in polycrystalline thin films of β-$FeSi_2$. Physical Review B, 52(7) :4643–4646, 1995.

[210] D. H. Tassis, C. L. Mitsas, T. T. Zorba, C. A. Dimitriadis, O. Valassiades, D. I. Siapkas, M. Angelakeris, P. Poulopoulos, N. K. Flevaris, and G. Kiriakidis. Infrared spectroscopic and electronic transport properties of polycrystalline semiconducting $FeSi_2$ thin films. Journal of Applied Physics, 80(2) :962–968, 1996.

[211] I. Nishida. Study of Semiconductor-to-Metal Transition in Mn-Doped $FeSi_2$. Physical Review B, 7(6) :2710–2713, 1973.

[212] T. Kojima. Semiconducting and Thermoelectric Properties of Sintered Iron Disilicide. physica status solidi (a), 111(1) :233–242, 1989.

[213] H. Nagai. Effects of Mechanical Alloying and Grinding on the Preparation and Thermoelectric Properties of β-$FeSi_2$ (*Overview*). Materials Transactions, JIM, 36(2) :365–372, 1995.

[214] C.-H. Pai, T.-H. Song, and H.-L. Lee. Effect of Powder Oxidation on Thermoelectric Properties of Fe-Si Alloys. Journal of the Ceramic Society of Japan, 109(1269) :386–390, 2001.

[215] M. Ito, H. Nagai, T. Tanaka, S. Katsuyama, and K. Majima. Thermoelectric performance of n-type and p-type β-$FeSi_2$ prepared by pressureless sintering with Cu addition. Journal of Alloys and Compounds, 319(1-2) :303–311, 2001.

[216] M. Ito, H. Nagai, T. Tahata, S. Katsuyama, and K. Majima. Effects of Zr substitution on phase transformation and thermoelectric properties of β-$FeSi_2$. Journal of Applied Physics, 92(6) :3217–3222, 2002.

[217] H.Y. Chen, X.B. Zhao, C. Stiewe, D. Platzek, and E. Mueller. Microstructures and thermoelectric properties of Co-doped iron disilicides prepared by rapid solidification and hot pressing. Journal of Alloys and Compounds, 433(1-2) :338–344, 2007.

[218] H. Sun, X. Lu, and D. T. Morelli. Thermoelectric Properties of Cobalt-Doped β-$FeSi_2$ with SiC Nanoparticle Inclusions. Journal of Electronic Materials, 50(6) :3288–3294, 2021.

[219] G. Waldecker, H. Meinhold, and U. Birkholz. Thermal conductivity of semiconducting and metallic $FeSi_2$. Physica Status Solidi (a), 15(1) :143–149, 1973.

[220] V. S. Poddar, N. B. Dhokey, R. R. Garbade, S. P. Butee, D. Prakash, and R. D. Purohit. Rapid production of Iron Disilicide thermoelectric material by Hot Press Sintering Route. Materials Science in Semiconductor Processing, 71(July) :477–481, 2017.

[221] P. Rajasekar and A. M. Umarji. Effect of Al-doping on suppression of thermal conductivity in Si dispersed β-$FeSi_2$. Intermetallics, 89(December 2016) :57–64, 2017.

[222] A. Nozariasbmarz, Z. Zamanipour, P. Norouzzadeh, J. S. Krasinski, and D. Vashaee. Enhanced thermoelectric performance in a metal/semiconductor nanocomposite of iron silicide/silicon germanium. RSC Advances, 6(55) :49643–49650, 2016.

[223] E. Groβ, M. Riffel, and U. Stöhrer. Thermoelectric generators made of $FeSi_2$ and HMS : Fabrication and measurement. Journal of Materials Research, 10(01) :34–40, 1995.

[224] C. Drasar, E. Mueller, A. Mrotzek, and G. Karpinski. Optimization of properties of $Fe_{1-x}Co_xSi_{2+z}$ for energy conversion and sensors. In Twenty-First International Conference on Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT'02., pages 81–84. IEEE, 2002.

[225] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, and N. Sadatomi. Thermoelectric properties of p- and n-type $FeSi_2$ prepared by spray drying, compaction and sintering technique. Journal of Materials Science, 38(8) :1623–1629, 2003.

[226] X. B. Zhao, H. Y. Chen, E. Müller, and C. Drasar. Thermoelectric properties of Mn doped $FeSi_x$ alloys hot-pressed from nitrided rapidly solidified powders. Applied Physics A : Materials Science and Processing, 80(5) :1123–1127, 2005.

[227] H. Y. Chen, X. B. Zhao, T. J. Zhu, Y. F. Lu, H. L. Ni, E. Müller, and A. Mrotzek. Influence of nitrogenizing and Al-doping on microstructures and thermoelectric properties of iron disilicide materials. Intermetallics, 13(7) :704–709, 2005.

[228] Z. He, D. Platzek, C. Stiewe, H. Chen, G. Karpinski, and E. Müller. Thermoelectric properties of hot-pressed Al- and Co-doped iron disilicide materials. Journal of Alloys and Compounds, 438(1-2) :303–309, 2007.

[229] X. Qu, S. Lü, J. Hu, and Q. Meng. Microstructure and thermoelectric properties of β-$FeSi_2$ ceramics fabricated by hot-pressing and spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds, 509(42) :10217–10221, 2011.

[230] F. L. B. M. Redzuan, I. Mikio, and T. Masatoshi. Synthesis of Co-doped β-$FeSi_2$/Si composites through eutectoid decomposition and its thermoelectric properties. Journal of Materials Science, 53(10) :7683–7690, 2018.

[231] F. L. B. Mohd Redzuan, M. Ito, and M. Takeda. Phosphorus doping in n-type β-$FeSi_2$/Si composites and its effects on thermoelectric properties. Intermetallics, 108(November 2018) :19–24, 2019.

[232] C. Barbazanges. Four à arcs. (0) :D826 V1, 1979.

[233] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 46(1-2) :1–184, 2001.

[234] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.-L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, and O. Tillement. Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis. Journal of Materials Chemistry, 9(1) :305–314, 1999.

[235] L. Guoxian, W. Erde, and F. Shoushi. Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled Mg35wt.%$FeTi_{1.2}$ powders. Journal of Alloys and Compounds, 223(1) :111–114, 1995.

[236] G. Petzow and M. Herrmann. Silicon Nitride Ceramics. volume 148, pages 47–167. 2002.

[237] Planetary - Micro Mill "Pulverisette 7".

[238] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, and A. Rousset. Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes. Journal of Materials Chemistry, 10(2) :249–252, 2000.

[239] E. Flahaut, F. Agnoli, J. Sloan, C. O'Connor, and M. L. H. Green. CCVD Synthesis and Characterization of Cobalt-Encapsulated Nanoparticles. Chemistry of Materials, 14(6) :2553–2558, 2002.

[240] N. Phao, E. N. Nxumalo, B. B. Mamba, and S. D. Mhlanga. A nitrogen-doped carbon nanotube enhanced polyethersulfone membrane system for water treatment. Physics and Chemistry of the Earth, 66 :148–156, 2013.

[241] C. Arnaud. Fils conducteurs nanostructurés (cuivre et composites nanotube de carbone - cuivre) pour application en champs magnétiques intenses. PhD thesis, Toulouse, 2015.

[242] C. Estournès. Mise en forme de matériaux par frittage flash. Techniques de l'ingénieur, 33(0) :IN 56, 2006.

[243] Martin Jean-Luc and George Amand. Caractérisation expérimentale des matériaux. II. Analyse par rayons X, électrons et neutrons. Traité des matériaux 3. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1998.

[244] D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, Y. Liu, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, G. Williams, and H. Winick. X-ray Data Booklet. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA, 2009.

[245] Ecole.ensicaen. Classical Rietveld.

[246] Quelques notions fondamentales de la méthode Rietveld, 2001.

[247] L. W. Finger, D. E. Cox, and A. P. Jephcoat. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. Journal of Applied Crystallography, 27(6) :892–900, 1994.

[248] R. Ouahès. Éléments De Radiocristallographie. 2e édition edition, 1990.

[249] M. Casas-Cabanas, M. Reynaud, J. Rikarte, P. Horbach, and J. Rodríguez-Carvajal. FAULTS : A program for refinement of structures with extended defects. Journal of Applied Crystallography, 49(6) :2259–2269, 2016.

[250] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3. Journal of Applied Crystallography, 20(2) :79–83, 1987.

[251] Struers.

[252] T. Baundin. Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations, 2010.

[253] Van Der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, 1958.

[254] W. F. Roeser, A. I. Dahl, and G. J. Gowens. Standard tables for chromel-alumel thermocouples. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 14(3) :239, 1935.

[255] A. T. Burkov, A. Heinrich, P. P. Konstantinov, T. Nakama, and K. Yagasaki. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K. Measurement Science and Technology, 12(3) :264–272, 2001.

[256] B. Hay. Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash. Techniques de l'ingénieur, 33(0) :R 2 995, 2004.

[257] H. Johra. Description of the Laser Flash Analysis Method for Thermal Diffusivity Measurement with the LFA 447. 2019.

[258] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. Journal of Applied Physics, 32(9) :1679–1684, 1961.

[259] Netzsch STA 449 F1.

[260] Guillaume, F. and Couzi, M. Spectroscopie optique : les vibrations et les phonons. JDN, 10 :467–485, 2010.

[261] N. Felidj. Introduction à la spectroscopie Raman classique et à la diffusion Raman exaltée de surface. Photoniques, 0(96) :39–42, 2019.

[262] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, and R. Saito. Single nanotube Raman spectroscopy. Accounts of Chemical Research, 35(12) :1070–1078, 2002.

[263] H. J. B. Couto, P. F. A. Braga, and S. C. A. França. Use of gas pycnometry for estimating the iron content in mineral samples. Minerals Engineering, 39 :45–47, 2012.

[264] G. Li, W. Bai, N. Shi, Q. Fang, M. Xiong, J. Yang, Z. Ma, and H. Rong. Linzhiite, $FeSi_2$, a redefined and revalidated new mineral species from Luobusha, Tibet, China. European Journal of Mineralogy, 24(6) :1047–1052, 2012.

[265] R. Wartchow, S. Gerighausen, and M. Binnewies. Redetermination of the crystal structure of iron silicide, FeSi. Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures, 212(1) :320–320, 1997.

[266] X. Chen, J. Teng, Z. Xu, and Y. Li. Effect of ball-to-powder weight ratio on microstructure evolution of nanocrystalline mg-Zn powders prepared by mechanical milling. Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 26(2) :126–134, 2019.

[267] L. He, Y. Tan, X. Wang, T. Xu, and X. Hong. Microstructure and wear properties of Al_2O_3-CeO_2/Ni-base alloy composite coatings on aluminum alloys by plasma spray. Applied Surface Science, 314(2) :760–767, 2014.

[268] Y. F. Zhang, L. Lu, and S. M. Yap. Prediction of the amount of PCA for mechanical milling. Journal of Materials Processing Technology, 89-90 :260–265, 1999.

[269] J. Yang, L. Zeng, Z. Su, X. He, Y. Su, R. Zhao, and X. Gan. Wet-milling disposal of autoclaved aerated concrete demolition waste – A comparison with classical supplementary cementitious materials. Advanced Powder Technology, 31(9) :3736–3746, 2020.

[270] A. Zolriasatein, X. L. Yan, P. Rogl, A. Shokuhfar, and S. Paschen. Preparation of Nanocrystalline Ba-Cu-Si Clathrate Powders by Mechanical Milling Using a Process Control Agent. Journal of Nano Research, 29 :121–127, 2014.

[271] N. Robiche. Particule2 version 2.0.

[272] Y. Ohta, S. Miura, and Y. Mishima. Thermoelectric semiconductor iron disilicides produced by sintering elemental powders. Intermetallics, 7(11) :1203–1210, 1999.

[273] A. Pavia, L. Durand, F. Ajustron, V. Bley, G. Chevallier, A. Peigney, and C. Estournès. Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device. Journal of Materials Processing Technology, 213(8) :1327–1336, 2013.

[274] C. Manière, A. Pavia, L. Durand, G. Chevallier, K. Afanga, and C. Estournès. Finite-element modeling of the electro-thermal contacts in the spark plasma sintering process. Journal of the European Ceramic Society, 36(3) :741–748, 2016.

[275] K. Maex and M. V. Rossum. Properties of metal silicides. INSPEC, London, 1995.

[276] S. N. Naik and S. M. Walley. The Hall–Petch and inverse Hall–Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals. Journal of Materials Science, 55(7) :2661–2681, 2020.

[277] Y. C. Huang, C. H. Su, S. K. Wu, and C. Lin. A study on the hall-petch relationship and grain growth kinetics in FCC-structured high/medium entropy alloys. Entropy, 21(3), 2019.

[278] K. Lu Sui and M.L. An explanation to the abnormal Hall-Petch relation. Scripta Metallurgica et Materialia, 28(c) :1465–1470, 1993.

[279] V. Milekhine, M. I. Onsøien, J. K. Solberg, and T. Skaland. Mechanical properties of FeSi (ϵ), $FeSi_2$ ($\zeta\alpha$) and Mg_2Si. Intermetallics, 10(8) :743–750, 2002.

[280] J. I. Tani and H. Kido. Hall effect and thermoelectric properties of $FeSi_x$. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 : Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 39(3 A) :1054–1057, 2000.

[281] B. C. Sales, O. Delaire, M. A. McGuire, and A. F. May. Thermoelectric properties of Co-, Ir-, and Os-doped FeSi alloys : Evidence for strong electron-phonon coupling. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 83(12) :1–7, 2011.

[282] G. A. Slack and C. J. Glassbrenner. Thermal conductivity of Si and Ge from 3K to the melting point. Physical Review, 134(4A) :A1058–A1069, 1964.

[283] W. Fulkerson, J. P. Moore, R. K. Williams, R. S. Graves, and D. L. McElroy. Thermal conductivity, electrical resistivity, and seebeck coefficient of silicon from 100 to 1300°K. Physical Review, 167(3) :765–782, 1968.

[284] M. Shahedi Asl, A. Sabahi Namini, A. Motallebzadeh, and M. Azadbeh. Effects of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered titanium. Materials Chemistry and Physics, 203 :266–273, 2018.

[285] J. ichi Tani, M. Takahashi, and H. Kido. Lattice dynamics of β-$FeSi_2$ from first-principles calculations. Physica B : Condensed Matter, 405(9) :2200–2204, 2010.

[286] E K Arushanov, R Carles, Ch Kloc, E Butcher, J Leotin, and D V Smirnov. Optical studies of monocrystalline β-$FeSi_2$. COMPOUND SEMICONDUCTORS 1996, (155) :1013–1016, 1997.

[287] P. Sriyutha Murthy, V. P. Venugopalan, Das, D. Arunya, S. Dhara, R. Pandiyan, and A. K. Tyagi. Antibiofilm activity of nano sized CuO. Proceedings of the International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology, ICONSET 2011, (July 2016) :580–583, 2011.

[288] M. Longhin, R. Viennois, D. Ravot, J. J. Robin, and P. Papet. Nanostructuration of CoSi by mechanical milling and mechanical alloying. Solid State Sciences, 38 :129–137, 2014.

[289] Y. Peng, X. Hu, X. Xu, X. Chen, J. Peng, J. Han, and S. Dimitrijev. Temperature and doping dependence of the Raman scattering in 4H-SiC. Optical Materials Express, 6(9) :2725, 2016.

[290] I. Childres, L. A. Jauregui, and Y. P. Chen. Raman spectra and electron-phonon coupling in disordered graphene with gate-tunable doping. Journal of Applied Physics, 116(23), 2014.

[291] M. Kuball, J. M. Hayes, Y. Shi, and J. H. Edgar. Phonon lifetimes in bulk AlN and their temperature dependence. Applied Physics Letters, 77(13) :1958–1960, 2000.

[292] Y. Maeda, Y. Terai, M. Itakura, and N. Kuwano. Photoluminescence properties of ion beam synthesized β-$FeSi_2$. Thin Solid Films, 461(1) :160–164, 2004.

[293] J. F. F. Wang, S. Saitou, S. Y. Y. Ji, Y. Katahira, and M. Isshiki. Optical and electrical properties of β-$FeSi_2$ single crystals. Journal of Crystal Growth, 304(1) :53–56, 2007.

[294] H. F. Liu, A. Huang, and D. Z. Chi. Anomalous temperature-dependency of phonon line widths probed by Raman scattering from β-$FeSi_2$ thin films. Journal of Applied Physics, 109(8) :083538, 2011.

[295] U. Birkholz and J. Schelm. Mechanism of Electrical Conduction in β-$FeSi_2$. Physica Status Solidi (b), 27(1) :413–425, 1968.

[296] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney, and C. Laurent. Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. Chemical Communications, 3(12) :1442, 2003.

[297] C. Guiderdoni. Nanocomposites nanotubes de carbone – cuivre : élaboration des poudres, consolidation par Spark Plasma Sintering et études de propriétés. PhD thesis, 2011.

[298] C. Laurent, E. Flahaut, and A. Peigney. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter. Carbon, 48(10) :2994–2996, 2010.

[299] C. Laurent, G. Chevallier, A. Weibel, A. Peigney, and C. Estournès. Spark plasma sintering of double-walled carbon nanotubes. Carbon, 46(13) :1812–1816, 2008.

[300] C. Laurent, T. M. Dinh, M.-C. Barthélémy, G. Chevallier, and A. Weibel. Mesoporous binder-free monoliths of few-walled carbon nanotubes by spark plasma sintering. Journal of Materials Science, 53(5) :3225–3238, 2018.

[301] P. Gagnon, F. Lapointe, P. Desjardins, and R. Martel. Double-walled carbon nanotube film as the active electrode in an electro-optical modulator for the mid-infrared and terahertz regions. Journal of Applied Physics, 128(23) :233103, 2020.

[302] P. Puech, A. Ghandour, A. Sapelkin, C. Tinguely, E. Flahaut, D. J. Dunstan, and W. Bacsa. Raman G band in double-wall carbon nanotubes combining p doping and high pressure. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 78(4) :4–9, 2008.

[303] R. Pfeiffer, F. Simon, H. Kuzmany, V. N. Popov, V. Zólyomi, and J. Kürti. Tube-tube interaction in double-wall carbon nanotubes. Physica Status Solidi (B) Basic Research, 243(13) :3268–3272, 2006.

[304] V. Zólyomi, A. Rusznyák, J. Kürti, A. Gali, F. Simon, H. Kuzmany, Á Szabados, and P. R. Surján. Semiconductor-to-metal transition of double walled carbon nanotubes induced by inter-shell interaction. Physica Status Solidi (B) Basic Research, 243(13) :3476–3479, 2006.

[305] V. Zólyomi, J. Koltai, Á Rusznyák, J. Kürti, Á Gali, F. Simon, H. Kuzmany, Á Szabados, and P. R. Surján. Intershell interaction in double walled carbon nanotubes : Charge transfer and orbital mixing. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 77(24) :1–10, 2008.

[306] Prix DWCNT - Nanomaterialpowder.

[307] Prix DWCNT - Sigma Aldrich.

[308] G.-W. Lee and Joong Tark Han. Dispersion of carbon nanotubes (cnts) and cnt-based transparent conductive films. 2007.

[309] Q. Zhang, J.-Q. Huang, W.-Z. Qian, Y.-Y. Zhang, and F. Wei. The Road for Nanomaterials Industry : A Review of Carbon Nanotube Production, Post-Treatment, and Bulk Applications for Composites and Energy Storage. Small, 9(8) :1237–1265, 2013.

[310] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, and J. Guo. Fabrication and mechanical properties of SiO_2 matrix composites reinforced by carbon nanotube. Materials Science and Engineering : A, 357(1-2) :392–396, 2003.

[311] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marlière, F. Chastel, and A. Rousset. Carbon nanotube–metal–oxide nanocomposites : microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. Acta Materialia, 48(14) :3803–3812, 2000.

[312] C. Guiderdoni, E. Pavlenko, V. Turq, A. Weibel, P. Puech, C. Estournès, A. Peigney, W. Bacsa, and C. Laurent. The preparation of carbon nanotube (CNT)/copper composites and the effect of the number of CNT walls on their hardness, friction and wear properties. Carbon, 58 :185–197, 2013.

[313] A. Schmitz, C. Schmid, J. De Boor, and E. Müller. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes in skutterudites and its effect on thermoelectric and mechanical properties. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 17(3) :1547–1554, 2017.

[314] M. Barzegar Vishlaghi and A. Ataie. Investigation on solid solubility and physical properties of Cu-Fe/CNT nano-composite prepared via mechanical alloying route. Powder Technology, 268(1) :102–109, 2014.

[315] H. Bark, J. S. Kim, H. Kim, J. H. Yim, and H. Lee. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the thermoelectric properties of a bismuth telluride matrix. Current Applied Physics, 13(4 SUPPL.2) :S111–S114, 2013.

[316] B. Hay, J. R. Filtz, J. Hameury, and L. Rongione. Uncertainty of thermal diffusivity measurements by laser flash method. International Journal of Thermophysics, 26(6) :1883–1898, 2005.

[317] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. Physical Review Letters, 87(21) :215502, 2001.

[318] M. Awotunde, A. Adegbenjo, O. Ayodele, M. Okoro, M. Shongwe, and P. Olubambi. Influence of carbon nanotubes addition on the mechanical properties of nickel aluminide – NiAl. Materials Today : Proceedings, 28 :615–619, 2020.

[319] M. KHALIL. Investigation and optimization of semiconducting chromium disilicide based materials for thermoelectric applications. PhD thesis, 2015.

[320] M. Longhin, R. Viennois, D. Ravot, J.-J. Robin, B. Villeroy, J.-B. Vaney, C. Candolfi, and P. Lenoir, B.and Papet. Nanostructured CoSi Obtained by Spark Plasma Sintering. Journal of Electronic Materials, 44(6) :1963–1966, 2015.

[321] M.I. Fedorov and V.K. Zaitsev. The Features of Silicide Thermoelectrics Development. 6th European Conference on 6th European Conference on Thermoelectrics, pages I–11–1–6, 2008.

[322] H. Nakasawa, T. Takamatsu, Y. Iijima, K. Hayashi, and Y. Miyazaki. Thermoelectric Properties of Mo and Ge co-substituted $CrSi_2$. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 43(2) :85–91, 2018.

[323] J. Yu, J. Kuang, J. Long, X. Ke, X. Duan, and Z. Liu. Effects of nonstoichiometry on thermoelectric properties of CoSi-based materials. Journal of Materials Science : Materials in Electronics, 31(3) :2139–2144, 2020.

[324] H. Mamur, M. R.A. Bhuiyan, F. Korkmaz, and M. Nil. A review on bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanostructure for thermoelectric applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82(October 2017) :4159–4169, 2018.

[325] M. Kumar, S. Rani, Y. Singh, and V. N. Singh. Tuning the Thermoelectric Material's Parameter : A Comprehensive Review. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 20(6) :3636–3646, 2019.

[326] I. T. Witting, T. C. Chasapis, F. Ricci, M. Peters, N. A. Heinz, G. Hautier, and G. J. Snyder. The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride. Advanced Electronic Materials, 5(6) :1800904, 2019.

[327] T. Dasgupta and A. M. Umarji. Role of milling parameters and impurity on the thermoelectric properties of mechanically alloyed chromium silicide. Journal of Alloys and Compounds, 461(1-2) :292–297, 2008.

[328] T. Dasgupta, J. Etourneau, B. Chevalier, S. F. Matar, and A. M. Umarji. Structural, thermal, and electrical properties of $CrSi_2$. Journal of Applied Physics, 103(11) :113516, 2008.

[329] S. Perumal, S. Gorsse, U. Ail, B. Chevalier, R. Decourt, and A. M. Umarji. Effect of co-substitution of Mn and Al on thermoelectric properties of chromium disilicide. Journal of Materials Science, 48(1) :227–231, 2013.

[330] M. Mikami and Y. Kinemuchi. Microstructure and thermoelectric properties of WSi_2-added $CrSi_2$ composite. Journal of Alloys and Compounds, 690 :652–657, 2017.

[331] Y. Ohishi, A. Mohamad, Y. Miyazaki, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka. Thermoelectric properties of $Cr_{1-x}Mo_xSi_2$. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 87 :153–157, 2015.

[332] H. Nagai, T. Takamatsu, Y. Iijima, K. Hayashi, and Y. Miyazaki. Effects of Ge substitution on thermoelectric properties of $CrSi_2$. Japanese Journal of Applied Physics, 55(11) :0–5, 2016.

[333] N. K. Upadhyay, L. A. Kumaraswamidhas, and A. Dhar. Significant enhancement in thermoelectric performance of bulk $CrSi_2$ employing quasi-binary solid solution $CrSi_2/MnSi_{1.73}$. Materials Letters, 265, 2020.

[334] W. L. Ren, C. C. Li, L. T. Zhang, K. Ito, and J. S. Wu. Effects of Ge and B substitution on thermoelectric properties of CoSi. Journal of Alloys and Compounds, 392(1-2) :50–54, 2005.

[335] M. Ioannou, E. Symeou, J. Giapintzakis, and T. Kyratsi. Structural Characterization and Thermoelectric Properties of Hot-Pressed CoSi Nanocomposites. Journal of Electronic Materials, 43(10) :3824–3830, 2014.

[336] H. Sun and D. T. Morelli. Thermoelectric properties of $Co_{1-x}Rh_xSi_{0.98}B_{0.02}$ alloys. Journal of Electronic Materials, 41(6) :1125–1129, 2012.

[337] C. S. Lue, Y. K. Kuo, C. L. Huang, and W. J. Lai. Hole-doping effect on the thermoelectric properties and electronic structure of CoSi. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 69(12) :1–5, 2004.

[338] Z. H. Ge, Y. H. Ji, Y. Qiu, X. Chong, J. Feng, and J. He. Enhanced thermoelectric properties of bismuth telluride bulk achieved by telluride-spilling during the spark plasma sintering process. Scripta Materialia, 143 :90–93, 2018.

[339] M.-K. Han, Y. Jin, D.-H. Lee, and S.-J. Kim. Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 : CuI and the Effect of Its Doping with Pb Atoms. Materials, 10(11) :1235, 2017.

[340] Q. Zhang, L. Xu, Z. Zhou, L. Wang, W. Jiang, and L. Chen. Constructing nanoporous carbon nanotubes/Bi_2Te_3 composite for synchronous regulation of the electrical and thermal performances. Journal of Applied Physics, 121(5), 2017.

[341] A. Moll. Élaboration et étude des propriétés thermoélectriques du disiliciure de chrome sous forme de monocristal, de couche mince et de nanofil. PhD thesis, Montpellier, 2018.

[342] A. Moll, R. Viennois, M. Boehm, M. M. Koza, Y. Sidis, J. Rouquette, S. Laborde, J. Debray, B. Menaert, J.-P. Castellan, C. Candolfi, B. Lenoir, P. Hermet, and M. Beaudhuin. Anharmonicity and Effect of the Nanostructuring on the Lattice Dynamics of $CrSi_2$. The Journal of Physical Chemistry C, page acs.jpcc.1c02738, 2021.

[343] Z. J. Pan, L. T. Zhang, and J. S. Wu. Effects of Al doping on the transport performances of $CrSi_2$ single crystals. 56 :245–248, 2007.

[344] A.V. Krivosheeva, V.L. Shaposhnikov, and V.E. Borisenko. Electronic structure of stressed $crsi_2$. Materials Science and Engineering : B, 101(1) :309–312, 2003. EMRS 2002 Symposium S : Micro- and Nano-structured Semiconductors.

[345] H. Wang, S. Xu, X. Q. Lu, X. Y. Wang, X. Y. Zeng, J. F. Lin, K. Liu, Z. Y. Lu, and T. L. Xia. De Haas-van Alphen quantum oscillations and electronic structure in the large-Chern-number topological chiral semimetal CoSi. Physical Review B, 102(11) :115129, 2020.

[346] D. Takane, Z. Wang, S. Souma, K. Nakayama, T. Nakamura, H. Oinuma, Y. Nakata, H. Iwasawa, C. Cacho, T. Kim, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Takahashi, Y. Ando, and T. Sato. Observation of Chiral Fermions with a Large Topological Charge and Associated Fermi-Arc Surface States in CoSi. Physical Review Letters, 122(7) :076402, 2019.

[347] D. S. Sanchez, I. Belopolski, T. A. Cochran, X. Xu, J. X. Yin, G. Chang, W. Xie, K. Manna, V. Süß, C. Y. Huang, N. Alidoust, D. Multer, S. S. Zhang, N. Shumiya, X. Wang, G. Q. Wang, T. R. Chang, C. Felser, S. Y. Xu, S. Jia, H. Lin, and M. Z. Hasan. Topological chiral crystals with helicoid-arc quantum states. Nature, 567(7749) :500–505, 2019.

[348] K. Tang, Y.-C. Lau, K. Nawa, Z. Wen, Q. Xiang, H. Sukegawa, T. Seki, Y. Miura, K. Takanashi, and S. Mitani. Spin Hall effect in a spin-1 chiral semimetal. Physical Review Research, 3(3) :1–10, 2021.

[349] J. R. Wiese and L. Muldawer. Lattice constants of Bi_2Te_3-Bi_2Se_3 solid solution alloys. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 15(1-2) :13–16, 1960.

[350] M.M. Nassary, H.T. Shaban, and M.S. El-Sadek. Semiconductor parameters of Bi2Te3 single crystal. Materials Chemistry and Physics, 113(1) :385–388, 2009.

[351] H.-S. Kim, K. H. Lee, J. Yoo, W. H. Shin, J. W. Roh, J.-Y. Hwang, S. W. Kim, and S.-I. Kim. Suppression of bipolar conduction via bandgap engineering for enhanced thermoelectric performance of p-type $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ alloys. Journal of Alloys and Compounds, 741 :869–874, 2018.

[352] H.-S. Kim, K. H. Lee, and S.-I. Kim. Understanding bipolar thermal conductivity in terms of concentration ratio of minority to majority carriers. Journal of Materials Research and Technology, 14 :639–646, 2021.

Annexes

Annexe 1

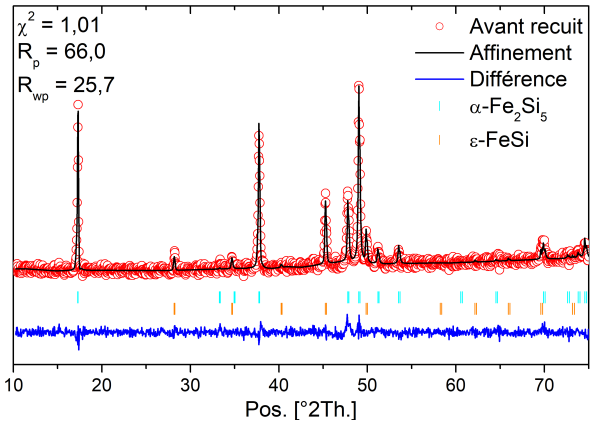


FIGURE 26 – Affinement Rietveld et facteurs de qualité des diffractogrammes de la Figure 3.3 de la sous-section 3.1.2 avant recuit.

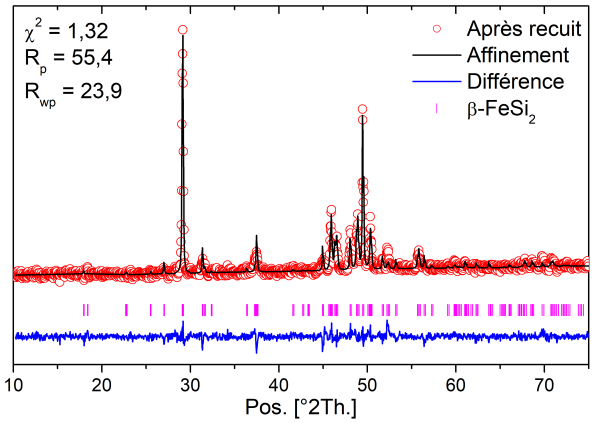


FIGURE 27 – Affinement Rietveld et facteurs de qualité des diffractogrammes de la Figure 3.3 de la sous-section 3.1.2 après recuit (soit β-$FeSi_2$).

Annexe 2

Protocole de nettoyage des tubes en quartz avec HF

Pour le recuit des échantillons, des tubes en quartz ont été utilisés. Ci-dessous, le protocole de nettoyage de ces tubes à l'aide d'acide fluorhydrique.

1. laver les tubes à l'eau distillée avec un agent dégraissant,
2. rincer 6 fois à l'eau distillée,
3. décaper avec de l'acide fluorhydrique 10 % vol. maximum à température ambiante pendant 5 min,
4. rincer 6 fois à l'eau distillée,
5. rincer 2 fois à l'éthanol,
6. séchage dans une étuve pour verrerie uniquement à T = 70 °C pendant quelques heures.

Annexe 3

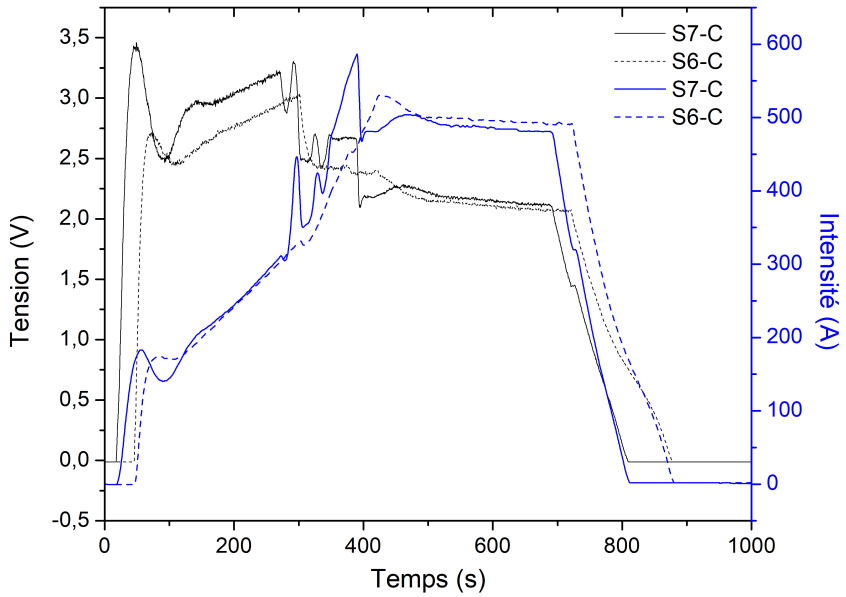


FIGURE 28 – Évolution de la tension et de l'intensité délivrées lors du frittage SPS en fonction du temps.

Annexe 4

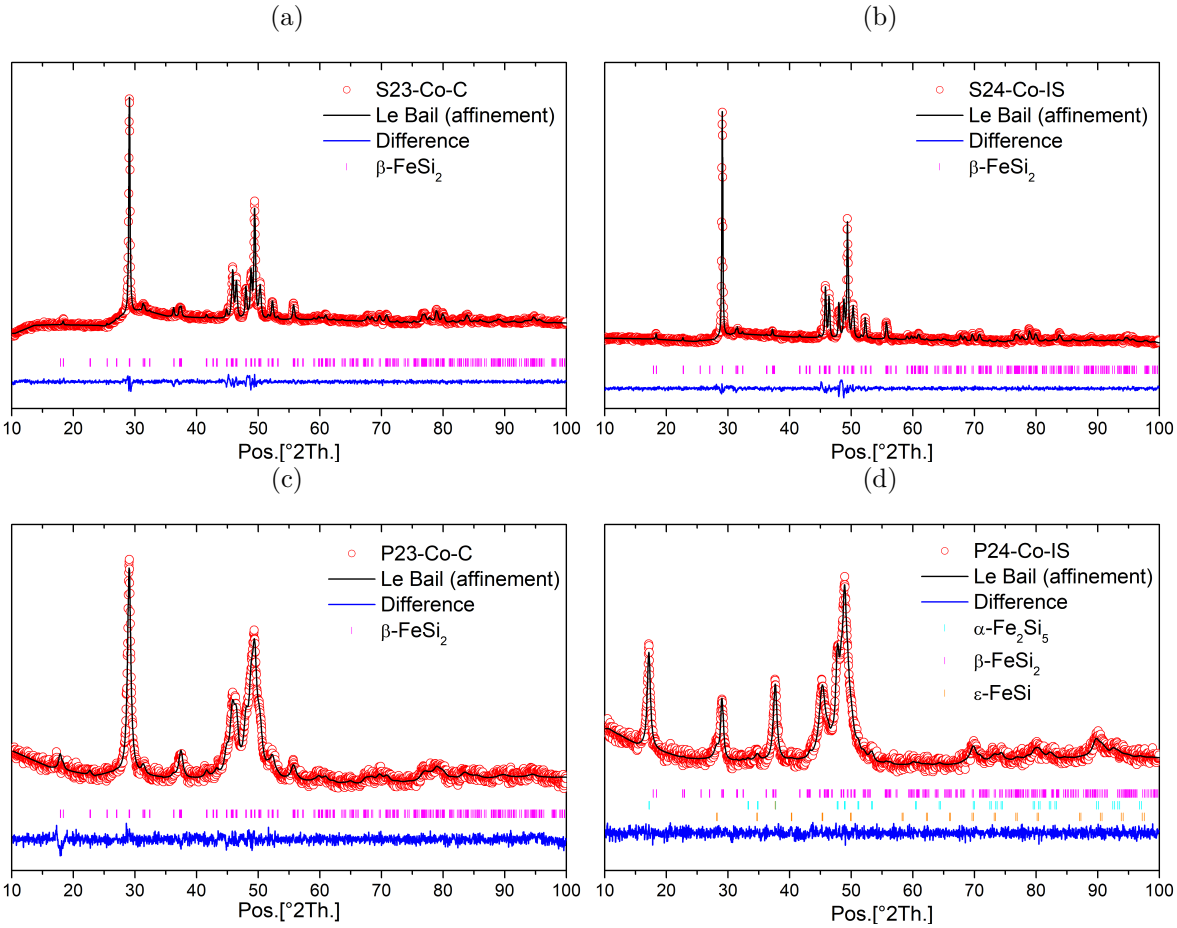


FIGURE 29 – Affinements LeBail des diffractogrammes des rayons X des pastilles (a) S23-Co-C et (b) S24-Co-IS ainsi que des poudres utilisées pour le frittage de ces pastilles (c) P23-Co-C et (d) P24-Co-IS.

Annexe 5

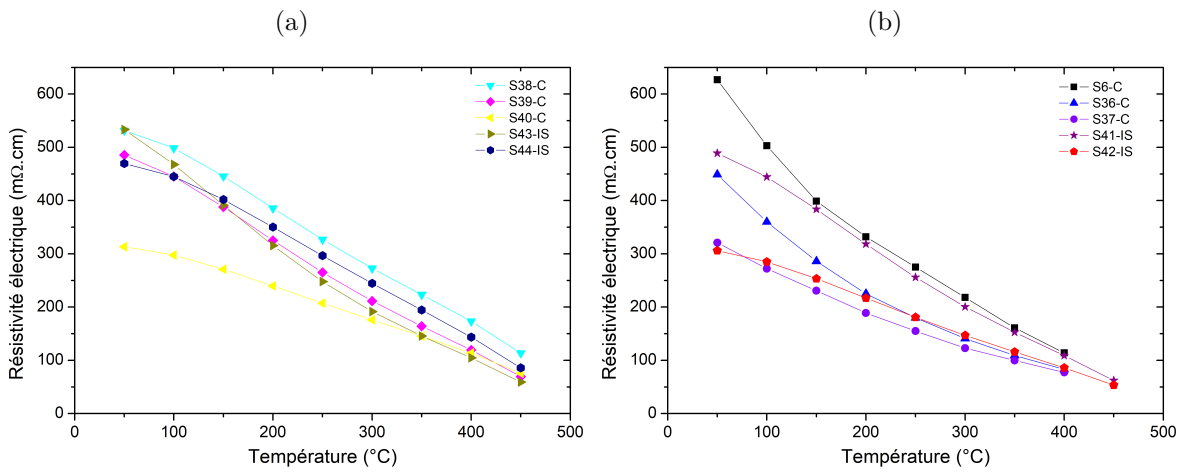


FIGURE 30 – Évolution de la résistivité électrique en température des nanocomposites à base de (a) 2NTC et (b) 8NTC + β-$FeSi_2$ pur (S6-C).

Rappel :

TABLEAU 6 – Teneur massique et volumique de carbone dans les matériaux nanocomposites NTC-β-$FeSi_2$ et NTC-β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$ obtenues expérimentalement ainsi que les teneurs volumiques de carbone cibles.

Échantillon	Type de NTC	Teneur de C cible % vol.	Teneur de C % vol.	Teneur de C % m
P36-C	8NTC	0,1	0,25	0,10
P37-C	8NTC	1	1,15	0,44
P38-C	2NTC	0,1	0,16	0,06
P39-C	2NTC	1	0,48	0,19
P40-C	2NTC	5	2,02	0,78
P41-IS	8NTC	0,1	0,25	0,10
P42-IS	8NTC	1	1,22	0,46
P43-IS	2NTC	0,1	0,16	0,06
P44-IS	2NTC	1	0,53	0,21
P45-Co-C	8NTC	0,1	0,19	0,07
P46-Co-C	8NTC	1	1,34	0,51
P47-Co-C	2NTC	0,1	0,13	0,05
P48-Co-C	2NTC	1	0,51	0,20

Annexe 6

Liste des échantillons

Tableau 7 – Liste des échantillons avec les conditions de frittage (Température - Pression - durée) et la composition avec les teneurs volumiques de carbone cibles, le cas échéant. Dans le code échantillon : "S" pour "Sample", puis un "A" est ajouté au code échantillon pour les échantillons hors stoechiométrie après recuit pour "Annealed".

Code échantillon	Conditions SPS	Composition
S1-C	750 °C - 100 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S2-C	700 °C - 500 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S3-C	700 °C - 300 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S4-C	700 °C - 200 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S5-C	700 °C - 100 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S6-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S7-C	550 °C - 500 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S8-C	500 °C - 500 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S9-IS	600 °C - 500 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S10-IS	600 °C - 500 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$ + α-Fe_2Si_5 + ϵ-FeSi
S11-IS	600 °C - 500 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$ + α-Fe_2Si_5 + ϵ-FeSi
S12-IS	500 °C - 25 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S13-IS	500 °C - 100 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S14-IS	600 °C - 100 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S15-IS	700 °C - 100 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S16-IS	800 °C - 25 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S17-IS	800 °C - 50 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S18-IS	800 °C - 100 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S19-IS	800 °C - 500 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S20-IS	900 °C - 100 MPa - 5 min	β-$FeSi_2$
S22-Al-IS	600 °C - 100 MPa - 5 min	β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$
S23-Co-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$
S24-Co-IS	600 °C - 500 MPa - 5 min	β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$
S25-Al-IS	600 °C - 500 MPa - 5 min + recuit 850 °C - 72 h	β-$FeAl_{0,08}Si_{1,92}$
S26-Co-IS	600 °C - 500 MPa - 5 min + recuit 850 °C - 72 h	β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$
S27-Co-C	600 °C - 500 MPa - 5 min + recuit 850 °C - 72 h	β-$Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$
(A)S28-C	600 °C - 500 MPa - 5 min (+ recuit 850 °C - 168 h)	$FeSi_{1,80}$
(A)S29-C	600 °C - 500 MPa - 5 min (+ recuit 850 °C - 168 h)	$FeSi_{1,90}$
(A)S30-C	600 °C - 500 MPa - 5 min (+ recuit 850 °C - 168 h)	$FeSi_{1,95}$
(A)S31-C	600 °C - 500 MPa - 5 min (+ recuit 850 °C - 168 h)	$FeSi_{2,00}$
(A)S32-C	600 °C - 500 MPa - 5 min (+ recuit 850 °C - 168 h)	$FeSi_{2,05}$
(A)S33-C	600 °C - 500 MPa - 5 min (+ recuit 850 °C - 168 h)	$FeSi_{2,10}$
(A)S34-C	600 °C - 500 MPa - 5 min (+ recuit 850 °C - 168 h)	$FeSi_{2,20}$
S35-C	800 °C - 100 MPa - 5 min + recuit 850 °C - 72 h	β-$FeSi_2$
S36-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)
S37-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)
S38-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)
S39-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)
S40-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	2NTC - β-$FeSi_2$ (5,0 % vol.)
S41-IS	600 °C - 500 MPa - 5 min	8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)
S42-IS	600 °C - 500 MPa - 5 min	8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)
S43-IS	600 °C - 500 MPa - 5 min	2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)
S44-IS	600 °C - 500 MPa - 5 min	2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)
S45-Co-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	8NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)
S46-Co-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	8NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)
S47-Co-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	2NTC - β-$FeSi_2$ (0,1 % vol.)
S48-Co-C	600 °C - 500 MPa - 5 min	2NTC - β-$FeSi_2$ (1,0 % vol.)

Tableau 8 – Liste des échantillons avec les conditions de frittage (Température - Pression - durée) et la composition avec les teneurs volumiques de carbone cibles, le cas échéant. Dans le code échantillon : "S" pour "Sample", puis un "A" est ajouté au code échantillon pour les échantillons hors stoechiométrie après recuit pour "Annealed".

Code échantillon	Conditions SPS	Composition
S49	900 °C - 100 MPa - 20 min	$CrSi_2$
S50	900 °C - 100 MPa - 20 min	8NTC - $CrSi_2$ (0,1 % vol.)
S51	900 °C - 100 MPa - 20 min	8NTC - $CrSi_2$ (1,0 % vol.)
S52	1000 °C - 100 MPa - 20 min	CoSi
S53	1000 °C - 100 MPa - 20 min	8NTC - CoSi (0,1 % vol.)
S54	1000 °C - 100 MPa - 20 min	8NTC - CoSi (1,0 % vol.)
S55	400 °C - 100 MPa - 20 min	Bi_2Te_3
S56	400 °C - 100 MPa - 20 min	8NTC - Bi_2Te_3 (0,1 % vol.)
S57	400 °C - 100 MPa - 20 min	8NTC - Bi_2Te_3 (1,0 % vol.)

Résumé

Ces dernières années, l'Europe a débuté un changement dans son rapport à l'énergie. Le but étant de favoriser les énergies renouvelables et de limiter l'utilisation d'énergie fossile/fissile ou à défaut, de mieux les utiliser car environ 60% de l'énergie est perdue sous forme de chaleur. Or, grâce à l'effet Seebeck, un générateur thermoélectrique est capable de convertir cette énergie thermique perdue en énergie électrique. Néanmoins, cette technologie fait face à plusieurs défis étant donné que les propriétés électroniques et thermiques des matériaux varient de manière antagoniste.

Le disiliciure de fer β-$FeSi_2$ dopé par Al ou Co peut répondre à cette problématique car il présente un facteur de puissance aussi élevée que celui des matériaux thermoélectriques conventionnels, mais sa conductivité thermique est élevée et limite son rendement. Une des voies d'optimisation est l'utilisation de systèmes multi-échelles qui permettent de diffuser un large spectre de phonons et ainsi diminuer la conductivité thermique.

Cette approche a été appliquée dans le cadre de cette thèse en étudiant diverses voies de synthèses de β-$FeSi_2$ pur et dopé par Al ou Co. Une approche top-down et bottom-up a été explorée par frittage flash pour contrôler la nanostructuration et par conséquent la taille des cristallites. Des nanocomposites à base de nanotubes de carbone ont également été synthétisés en utilisant des techniques de dispersion par ultrasons et de cryogénie suivies de frittage Spark Plasma Sintering. Il a été montré que des échantillons massifs avec une taille de cristallites de 50 à 100 nm pouvait être obtenus. Les propriétés thermoélectriques et thermiques ont été étudiées en température et ont montré que la nanostructuration permet de diminuer la conductivité thermique et d'augmenter la quantité de défauts, ce qui conduit à un déplacement du maximum du coefficient de Seebeck. En conséquence, le facteur de mérite est amélioré. Des comportements similaires ont été observés sur les composites et les matériaux substitués.

Mots clés : Nanostructuration, Thermoélectricité, Multi-échelle, Frittage flash (SPS),Nanotubes de carbone, Siliciure.

Abstract

In recent years, Europe has started a change in its relationship to energy. The goal is to promote renewable energies and limit the use of fossil/fissile energy or at least, to make better use of them because about 60% of the energy is lost in the form of heat. However, thanks to the Seebeck effect, a thermoelectric generator can convert this lost thermal energy into electrical energy. However, this technology faces several challenges as the electronic and thermal properties of materials are interdependent and vary in opposite ways.

Al- or Co-doped iron disilicide can solve this issue because they have a power factor as high as that of conventional thermoelectric materials, but their thermal conductivity is still high and limits their efficiency. One of the ways of optimization is the use of a multiscale system which leads to scattering a wide spectrum of phonons and thus reduce thermal conductivity.

This approach has been applied within the framework of this thesis by studying various synthetic pathways of pure β-$FeSi_2$ and β-$FeSi_2$ substituted by Al or Co. A top-down and bottom-up approach has been explored by flash sintering to control nanostructuring and therefore the size of the crystallites. Nanocomposites made of thermoelectric matrix and carbon nanotubes have also been synthesized using ultrasonic dispersion and cryogenic techniques followed by Spark Plasma Sintering. It has been shown that bulk samples with a crystallite size of 50 to 100 nm can be obtained. The thermoelectric and thermal properties were studied in temperature and showed that the nanostructuring makes it possible to decrease the thermal conductivity and increases the number of defects which leads to a displacement of the maximum of the Seebeck coefficient. As a result, the figure of merit is improved. Similar behaviors have been observed on nanocomposites and substituted materials.

Keywords : Nanostructuring, Thermoelectricity, Multi-scale, Spark Plasma Sintering (SPS), Carbon nanotubes, Silicide.