

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'Université Paris-Est Créteil Val de Marne**Spécialité : **Sciences des matériaux**

Ecole doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

Présentée par

**Abou DIACK-RASSELIO**

Soutenue le

3 février 2022

**Optimisation et nanostructuration de l'alliage d'Heusler  
thermoélectrique Fe<sub>2</sub>VAL**

Dirigée par Eric ALLENO

Devant le jury :

|                      |                    |                  |
|----------------------|--------------------|------------------|
| Madame N. Fréty      | Rapporteure        | ICG, Montpellier |
| Monsieur C. Candolfi | Rapporteur         | IJL, Nancy       |
| Madame L. Laversenne | Examinateuse       | IN, Grenoble     |
| Monsieur E. Guilmeau | Examinateur        | CRISMAT, Caen    |
| Monsieur I. Guillot  | Examinateur        | ICMPE, Thiais    |
| Monsieur P. Jund     | Invité             | ICG, Montpellier |
| Monsieur E. Alleno   | Directeur de thèse | ICMPE, Thiais    |





---

Dans les champs de l'observation le hasard ne  
favorise que les esprits préparés.

**Louis Pasteur**, Université de Lille, 1854

---





## Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein l’Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est. Bien que ce manuscrit porte mon nom, et me représentera toujours, il n’aurait pas pu voir le jour sans la contribution de plusieurs personnes. Je tiens à les remercier en ces lignes.

Je tiens tout d’abord à remercier mon directeur de thèse Eric ALLENO pour sa disponibilité, ses conseils, et pour toutes mes discussions, tant sur le plan personnel que professionnel. Faire une thèse est long chemin et c’est à la toute fin que l’on a droit à une vue d’ensemble. Merci de m’avoir aiguillé, d’avoir donné du sens à mes interrogations et pour la patience dans ses explications.

Je tiens ensuite à remercier Nicole FRETY et Christophe CANDOLFI pour avoir accepté d’être rapporteurs de ces travaux, à Laeticia LAVERSENNE, Emmanuel GUILMEAU et Ivan GUILLOT d’avoir accepté de les examiner. Merci pour les échanges au cours de la soutenance et pour toutes les suggestions afin améliorer ce manuscrit.

Mes remerciements vont également à tous les membres du projet ANR LoCoThermH. Céline BARRETEAU, Alexandre BERCHE, Mickaël BEAUDHuin, Jean-Claude CRIVELLO, Jean-Marc JOUBERT, Philippe JUND, Judith MONNIER et Martin TALLA NOUTACK, merci pour tout le temps accordé à ce projet de recherche, aux discussions multiples et enrichissantes. Merci une fois de plus à Jean-Marc JOUBERT, à qui je dois l’existence du chapitre IV. J’ai apprécié partager le bureau avec cours de ces 3 années ainsi que toutes ses explications sur les équilibres de phases. Merci une fois de plus à Céline BARRETEAU pour toutes les répétitions et les suggestions pour la soutenance.

Tout travail de recherche requiert les compétences et l’implication de l’ensemble du personnel du laboratoire. Mes remerciements vont ainsi aux Chercheurs, Ingénieurs, Techniciens et personnels Administratifs qui ont toujours répondu présent pour faire avancer ces travaux. Tout particulièrement à Olivier ROULEAU pour les mesures de transport électronique, à Eric LEROY, Julie BOURGON et Remy PIRES pour les images et analyses de microscopie, à Benjamin VILLEROY pour les broyages et la mise en forme par frittage, à Fabrice COUTURAS pour les découpes des échantillons, à Valérie LALANNE pour les préparations d’échantillons, à Yvan COTREBIL pour tous les polissages en fin thèse, à Loïc

PERRIERE pour les recuits sous ultravide, et à David BERARDAN pour les mesures de diffusivités au LFA d'Orsay. Merci également à Dominique ALAIN, Gladys BERNARI et Hélène BARRES pour la résolution des questions d'ordre administratif et leurs gentillesses.

Bien que non présentées dans ce manuscrit, je tiens une nouvelle fois à remercier Mickael BEAUDHuin pour les mesures de conductivités thermiques à basse température, à Valérie PAUL-BONCOUR pour les mesures magnétiques et pour m'avoir bien accueilli dans son bureau à mon arrivée à l'Institut et à Ricardo LOBO pour les mesures de réflectivité infrarouge.

Le travail au laboratoire requiert du temps et parfois, le moral est absent. C'est pour cela que je tiens à dire merci aux stagiaires, thésards, post-docs et ATER qui se sont succédés au laboratoire. Tout particulièrement Hadjila SAÏB, Françoise RASSOU, Zakaria ELGHARAD avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et pour toutes leurs contributions à ces travaux ; Anis BOUZIDI, Mélanie DE VOS, Maxime DOTTOR, Hamdi JABALLAH, Adrien MOLL et Runan XIE pour toutes les discussions et les moments de rigolade pendant cette thèse.

Un grand merci également à toutes les personnes en charge des activités au CLAS de Thiais. Tout particulièrement Yvan COTREBIL, Fabrice COUTURAS et Léon PREIRA pour tous les conseils, les passes en profondeurs, et tous les moments à l'extérieur du laboratoire.

Enfin, il y a ceux sans qui tout cela ne serait même pas arrivé. Je tiens à remercier mes parents pour m'avoir inculqué l'amour de l'éducation et d'avoir fait « tout » leur possible pour que je ne manque de rien ... et à mes frères et sœurs ... pour leurs soutiens dans mes choix. On dit toujours que l'on ne choisit pas sa famille, mais j'ai eu beaucoup de chance de vous avoir.

Et pour finir, je tiens à remercier celle avec qui j'ai la chance de partager ma vie. Celle avec qui je répétais les présentations et à qui je racontais la vie au laboratoire et les joies de la thèse. Celle qui était mon plus grand soutien pendant la rédaction de ce manuscrit et l'organisation du pot de thèse. Le dicton dit vrai, derrière chaque grand homme se cache une femme. Merci d'être dans ma vie.

Vous l'aurez sûrement compris, ce manuscrit est le fruit de nombreuses discussions et de belles rencontres. Trois ans pendant lesquelles on peut passer de « je comprends tout » à « en fait, je n'ai rien compris » en une semaine. Trois années qui marquent une vie. Bref, merci à vous.

## Table des matières

|  |            |
|--|------------|
| <b>Résumé.....</b>   | <b>vii</b> |
| <b>Introduction générale.....</b>  | <b>1</b>   |
| <b>Chapitre I. Introduction à thermoélectricité .....</b>                  | <b>5</b>   |
| <b>I.1 Vue d'ensemble .....</b>  | <b>7</b>   |
| <b>I.2 Effets thermoélectriques .....</b>                                  | <b>7</b>   |
| I.2.1 Aspects historiques .....  | 7          |
| I.2.2 Thermodynamique des processus irréversibles .....                    | 8          |
| <b>I.3 Modules thermoélectriques.....</b>                                  | <b>14</b>  |
| <b>I.4 Performance d'un module thermoélectrique.....</b>                   | <b>15</b>  |
| I.4.1 Efficacité thermoélectrique.....                                     | 15         |
| I.4.2 Facteur de mérite adimensionnel .....                                | 18         |
| I.4.3 Conductivité thermique .....   | 19         |
| I.4.4 Propriétés électroniques.....  | 21         |
| <b>I.5 Etat de l'art des matériaux thermoélectriques .....</b>             | <b>24</b>  |
| I.5.1 Les matériaux conventionnels .....                                   | 25         |
| I.5.2 Les nouvelles voies de recherche .....                               | 27         |
| I.5.3 Matériaux massifs nanostructurés .....                               | 34         |
| <b>I.6 Conclusion .....</b>  | <b>41</b>  |
| <b>Références .....</b>  | <b>42</b>  |
| <b>Chapitre II. Techniques expérimentales .....</b>                        | <b>49</b>  |
| <b>II.1 Vue d'ensemble .....</b>   | <b>51</b>  |
| <b>II.2 Synthèse et mise en forme .....</b>                                | <b>51</b>  |
| II.2.1 Synthèse par fusion-solidification.....                             | 51         |
| II.2.2 Broyage de $Fe_2V_{1,03-y}Ta_yAl_{0,97} + x\% vol.$ d'additifs..... | 53         |
| II.2.3 Densification de poudres broyées .....                              | 55         |
| <b>II.3 Caractérisations chimique et structurale .....</b>                 | <b>62</b>  |
| II.3.1 Diffraction des rayons X .....                                      | 62         |
| II.3.2 Diffraction des neutrons .....                                      | 63         |
| II.3.3 Microscope électronique à balayage .....                            | 66         |
| II.3.4 Microsonde de Castaing .....  | 69         |

|   |            |
|---|------------|
| II.3.5 Microscope électronique en transmission .....  | 71         |
| <b>II.4 Caractérisation des propriétés de transport .....</b>   | <b>73</b>  |
| II.4.1 Résistivité électrique .....   | 73         |
| II.4.2 Coefficient Seebeck.....   | 76         |
| II.4.3 Conductivité thermique .....   | 77         |
| <b>II.5 Conclusion.....</b>   | <b>79</b>  |
| <b>Références .....</b>   | <b>80</b>  |
| <b>Chapitre III. Optimisation des propriétés thermoélectriques de <math>Fe_2VAl</math>....</b>              | <b>83</b>  |
| <b>III.1 Vue d'ensemble .....</b>   | <b>85</b>  |
| <b>III.2 Revue bibliographique .....</b>  | <b>85</b>  |
| <b>III.3 Microstructure des alliages auto-substitués.....</b>   | <b>93</b>  |
| <b>III.4 Facteur de puissance dans les alliages auto-substitués .....</b>                                   | <b>100</b> |
| III.4.1 Propriétés de transport électrique à température ambiante. ....                                     | 100        |
| III.4.2 Evolution des propriétés de transport électronique avec la température .....                        | 103        |
| <b>III.5 Masse effective des porteurs et optimisation de PF dans <math>Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}</math> .....</b> | <b>109</b> |
| III.5.1 Propriétés de transport à 220 K.....  | 110        |
| III.5.2 Conductivité électrique et facteur de puissance à 220 K .....                                       | 113        |
| <b>III.6 Conductivité thermique dans les alliages auto-substitués .....</b>                                 | <b>116</b> |
| <b>III.7 Facteur de mérite dans les alliages auto-substitués .....</b>                                      | <b>118</b> |
| <b>III.8 Autres dopants et substituants pour diminuer la conductivité thermique .....</b>                   | <b>120</b> |
| III.8.1 Limites de solubilité et microstructures .....  | 120        |
| III.8.2 Propriétés thermoélectriques à température ambiante .....   | 126        |
| III.8.3 Evolution des propriétés électriques en fonction de la température .....                            | 128        |
| III.8.4 Evolution de la conductivité thermique .....  | 129        |
| III.8.5 Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT .....   | 131        |
| <b>III.9 Conclusion .....</b>   | <b>133</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>135</b> |
| <b>Chapitre IV. Diagramme de phases dans le système Fe-Al-V .....</b>                                       | <b>138</b> |
| <b>IV.1 Vue d'ensemble .....</b>  | <b>140</b> |
| <b>IV.2 Etude bibliographique.....</b>  | <b>140</b> |
| <b>IV.3 Stratégie de constitution du diagramme ternaire.....</b>  | <b>146</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>IV.4 Synthèse et identification des phases .....</b>                                   | <b>147</b> |
| <b>IV.5 Etudes des phases en équilibres.....</b>  | <b>150</b> |
| IV.5.1 Equilibres à 1273 K .....  | 150        |
| IV.5.2 Equilibres à 923 K .....   | 159        |
| IV.5.3 Etude des phases dans le binaire Fe-V et leur extension dans le ternaire.....      | 170        |
| <b>IV.6 Etude de la précipitation sur l'isoplèthe <math>Fe_{1-2x}V_xAl_x</math> .....</b> | <b>175</b> |
| <b>IV.7 Conclusion .....</b>  | <b>180</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>182</b> |
| <b>Chapitre V. Réduction de la taille des grains de <math>Fe_2VAl</math>.....</b>         | <b>184</b> |
| <b>V.1 Vue d'ensemble .....</b>   | <b>186</b> |
| <b>V.2 Etude bibliographique .....</b>  | <b>187</b> |
| <b>V.3 Synthèses, mise en forme et microstructures.....</b>                               | <b>192</b> |
| V.3.1 Broyage à l'aide de jarres en acier.....  | 192        |
| V.3.2 Broyages à l'aide de jarres en zircone .....  | 196        |
| V.3.3 Broyage à l'aide de jarres en carbure de tungstène .....                            | 202        |
| <b>V.4 Propriétés thermoélectriques .....</b>   | <b>215</b> |
| V.4.1 Compositions sans additif nanométrique .....  | 215        |
| V.4.2 Compositions avec additif nanométrique.....   | 217        |
| V.4.3 Conductivité thermique en fonction de la température .....                          | 221        |
| V.4.4 Facteur de mérite en fonction de la température.....                                | 223        |
| <b>V.5 Conclusion.....</b>  | <b>225</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>227</b> |
| <b>Conclusion générale .....</b>  | <b>230</b> |



## Résumé

Les matériaux thermoélectriques permettent de convertir directement un flux de chaleur en courant électrique et vice-versa. Ils permettent le développement d'applications de réfrigération ou de génération thermoélectriques tout-solide, compactes et fiables. L'augmentation du rendement des modules thermoélectriques passe cependant par l'optimisation de trois paramètres interdépendants : optimiser les propriétés électroniques du matériau afin d'obtenir un coefficient Seebeck élevé et une résistivité électrique faible, tout en minimisant la conductivité thermique. Le tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) est actuellement le matériau de référence pour des applications thermoélectriques à 300 K. Cependant, le coût, la rareté et la toxicité du tellure empêchent son utilisation dans un marché de masse. L'alliage de composition  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  pourrait devenir un substitut à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pour les applications thermoélectriques à 300 K. En effet, ses éléments sont abondants et peu coûteux et la combinaison de son coefficient Seebeck (type *n* ou *p*) et de sa conductivité électrique est meilleure que celle de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Cependant, sa conductivité thermique est défavorable aux applications thermoélectriques. En effet, elle est dix fois plus grande que celle de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Pour résoudre ce problème, une approche multi-échelles est mise en œuvre au cours de cette thèse. Cette approche permet la diffusion d'une grande part du spectre des phonons qui transportent la chaleur. Pour intensifier la diffusion des phonons à une échelle atomique, des solutions solides sont synthétisées. L'auto-substitution ainsi que des substitutions par des atomes de plus grandes masses (Ta, Sn) sont explorées, conduisant à une conductivité thermique de 10 W/(m K) dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  à 300 K. En plus de la diffusion efficace des phonons, l'optimisation des propriétés de transport électronique est également recherchée : un facteur de puissance thermoélectrique de 6,7 mW / (m K<sup>2</sup>) est ainsi atteint dans la composition précédemment mentionnée. A l'échelle nanométrique, des nanoprecipités constituent des centres de diffusion des phonons de moyenne énergie. Pour cette échelle, le diagramme de phases Fe-Al-V a été exploré autour de la composition  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , à la recherche de domaines diphasés. Des nanoprecipités d'une seconde phase très riche en fer ont ainsi été obtenus dans une matrice de composition  $\text{Fe}_{2+x}\text{Al}_{1-x}\text{V}_{1-x}$ . Mais le coefficient Seebeck de ce nanocomposite est trop faible pour combiner l'effet obtenu sur la conductivité thermique à cette échelle avec ceux des autres échelles. Enfin, à l'échelle mésoscopique, c'est la multiplication des joints de grains qui diffusent efficacement les phonons de basse énergie. Pour ce faire, la taille des grains est réduite

par des techniques de métallurgie des poudres. A cette échelle, l'ajout de nanoinclusions dans la matrice à grains fins a été également exploré. En combinant tous ces effets, la conductivité thermique est fortement réduite et les performances thermoélectriques de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  sont améliorées : un facteur de mérite thermoélectrique de 0,3 est obtenu à 300 K. L'ensemble de ces résultats ouvre des perspectives intéressantes pour l'amélioration des propriétés thermoélectriques de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ .

## Introduction générale

L'amélioration et le maintien des conditions de vie des Hommes requiert l'utilisation d'une force de travail. Au fil des révolutions industrielles, le travail manuel, peu productif et pénible est progressivement remplacé par un travail productif, moins coûteux et moins pénible. Cette transformation est menée par l'utilisation d'appareils et de machines toujours plus puissantes. Pour répondre à ces nouveaux enjeux énergétiques, une conversion de l'énergie d'origine naturelle a été entreprise. En passant par l'utilisation essentielle du charbon et autres sources d'énergies fossiles aux nucléaires, les ressources naturelles ont permis de répondre aux besoins énergétiques des ménages et des entreprises. Cependant, l'amenuisement des ressources naturelles, la dépendance de matières premières vis-à-vis de certains Etats ainsi que les questions liées aux enjeux environnementaux ont conduit à réfléchir à de nouvelles sources d'énergies. Pour répondre aux enjeux actuels, ces sources d'énergie se doivent d'être renouvelables, moins polluantes et présenter des rendements comparables à ceux obtenus par l'utilisation des énergies fossiles.

Parmi les technologies utilisant les énergies renouvelables, le photovoltaïque ainsi que l'éolien sont les plus avancées. Une autre technologie, moins avancée et moins présente, est l'utilisation de la thermoélectricité. Un module thermoélectrique permet la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique utile. Cette technologie est moins présente dans le cadre des énergies renouvelables du fait des faibles rendements des matériaux développés jusqu'à présent. Les modules thermoélectriques présentent cependant des caractéristiques intéressantes : libres de pièces mobiles, silencieux et ne requièrent pas d'entretien. Pour ces raisons, l'utilisation de cette technologie est idéale pour des conditions extrêmes. Ils sont notamment utilisés pour les missions de la NASA. Pour ces missions, les modules thermoélectriques sont associés à une source radioactive dans des RTG (Radioisotope Thermoelectric Generators) et permettent d'alimenter des sondes spatiales. Aussi, ces derniers sont cantonnés à des applications de niches, dans lesquelles les avantages surpassent les inconvénients.

La chaleur est partout et est perdue dans toutes les activités quotidiennes au sein des ménages et des industries. Pour ces milieux, les matériaux thermoélectriques peuvent être utilisés afin de récupérer une partie de cette énergie perdue pour alimenter des objets connectés

ou des capteurs autonomes. Pour ces derniers, la puissance utile requise est faible (quelques microWatt) et ne nécessite pas des rendements élevés pour être générée.

Pour améliorer les propriétés des matériaux thermoélectriques actuels, de nouvelles voies de synthèses ainsi que de nouveaux matériaux sont recherchés. Les alliages à base de tellurure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  constituent actuellement l'état de l'art pour les matériaux thermoélectriques à température ambiante. Cependant, la toxicité du tellure limite l'utilisation de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pour des applications à grande échelle. L'alliage d'Heusler  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  est candidat pour en être un substitut. Il est composé à la fois d'éléments peu onéreux et peu toxiques pour l'environnement. Lorsqu'il est substitué, des propriétés électriques comparables à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sont obtenues. Cependant,  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  présente une conductivité thermique d'un ordre de grandeur supérieur à celle de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Ainsi, cet alliage présente des performances d'un ordre de grandeur inférieur. Au cours de ces dernières années, plusieurs compositions et voies de synthèses ont permis d'abaisser cette conductivité thermique.

Ce manuscrit décrit le travail d'optimisation et de nanostructuration de l'alliage  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Ce travail est financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du projet LoCoThermH (Projet-ANR-18-CE05-0013). L'objectif de cette thèse est la recherche de compositions permettant d'optimiser les propriétés électroniques et de diminuer la conductivité thermique. Pour l'optimisation les propriétés électroniques, des dopages sont réalisés. Pour diffuser efficacement les phonons et réduire la conductivité thermique, une approche multi-échelle (atomique, nanométrique et mésoscopique) est mise en œuvre. Cette étude s'articule autour de la synthèse de compositions par plusieurs méthodes métallurgiques. Dans un second temps, ces compositions sont analysées par différentes techniques de caractérisation de matériaux massifs et de poudres. Dans un troisième temps, cette étude traite de la mesure des propriétés de transport électronique et thermique. Pour une présentation explicite, le présent manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une présentation des concepts et principes fondamentaux de la thermoélectricité. En particulier, les mécanismes régissant la thermodynamique des processus irréversibles seront présentés. Cette partie sera également utilisée pour présenter les équations générales utilisées pour la thermoélectricité ainsi que les critères de sélection des matériaux thermoélectriques. En fin de chapitre, un bref état de l'art des matériaux actuels, des nouveaux matériaux ainsi que les voies de synthèse pour réaliser une nanostructuration sont exposés.

Le second chapitre présente une description des techniques expérimentales utilisées pour réaliser cette étude : les protocoles de synthèses, de mise en forme, les appareils utilisés pour réaliser les caractérisations structurales et chimiques ainsi que les mesures des propriétés thermoélectriques.

Le troisième chapitre traite en détail de l'effet des substitutions sur les propriétés thermoélectriques de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Dans ce chapitre, les influences de l'auto-substitution et de la substitution par d'autres éléments du tableau périodique sont présentées. Un exemple d'optimisation des propriétés thermoélectriques par modification de la concentration des porteurs est également présenté. En ce qui concerne la réduction de la conductivité thermique, ce chapitre traite de la diffusion des phonons à l'échelle atomique.

Le quatrième chapitre concerne le domaine d'existence de la phase de structure  $\text{L}2_1$ , celle de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , dans le diagramme ternaire Fe-Al-V. L'intérêt de cette étude est la recherche de compositions et traitements thermiques permettant la précipitation d'une seconde phase de taille nanométrique dans la matrice  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Dans ce chapitre, les expériences de vieillissements et la combinaison des techniques d'analyses sont exposées. En fin de chapitre, une représentation des équilibres de phases à proximité de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  sera présentée. En ce qui concerne la réduction de la conductivité thermique, ce chapitre traite ainsi de la diffusion des phonons à l'échelle nanométrique.

Le cinquième chapitre présente les résultats de la réduction de la taille des grains pour des compositions ayant les meilleures propriétés de transport électronique et thermique. Ces compositions sont tirées des études de substitutions du troisième chapitre. L'objectif de ce chapitre est l'augmentation du nombre de joints de grains pour diffuser efficacement les phonons. Pour y parvenir, des expériences de métallurgie de poudres et de caractérisation des alliages densifiés sont mises en œuvre. Pour ces échantillons, présentant des tailles de grains réduites, des nanoinclusions sont ajoutées. Leur influence sur la microstructure et les propriétés de transport sont également abordées. Pour les propriétés de conductivité thermique, ce chapitre traite de la diffusion des phonons à l'échelle mésoscopique.



# Chapitre I. Introduction à thermoélectricité

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I.1 Vue d'ensemble .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>I.2 Effets thermoélectriques .....</b>  | <b>7</b>  |
| I.2.1 Aspects historiques .....  | 7         |
| I.2.2 Thermodynamique des processus irréversibles .....                              | 8         |
| <b>I.3 Modules thermoélectriques.....</b>  | <b>14</b> |
| <b>I.4 Performance d'un module thermoélectrique.....</b>                             | <b>15</b> |
| I.4.1 Efficacité thermoélectrique.....   | 15        |
| I.4.2 Facteur de mérite adimensionnel .....  | 18        |
| I.4.3 Conductivité thermique .....   | 19        |
| I.4.4 Propriétés électroniques.....  | 21        |
| <b>I.5 Etat de l'art des matériaux thermoélectriques .....</b>                       | <b>24</b> |
| I.5.1 Les matériaux conventionnels .....   | 25        |
| I.5.2 Les nouvelles voies de recherche .....   | 27        |
| I.5.2.1 Structures de basse dimensionnalité .....                                    | 27        |
| I.5.2.2 Nouveaux matériaux et concept de PGEC .....                                  | 28        |
| I.5.3 Matériaux massifs nanostructurés .....   | 34        |
| I.5.3.1 Effet de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques .....     | 35        |
| I.5.3.2 Types de microstructures et effet sur les propriétés thermoélectriques ..... | 36        |
| <b>I.6 Conclusion .....</b>  | <b>41</b> |
| <b>Références .....</b>  | <b>42</b> |



## I.1 Vue d'ensemble

La thermoélectricité ou les effets thermoélectriques (TE) s'expliquent par le fait que dans un solide conducteur, les porteurs de charges électriques transportent aussi de la chaleur. Ils donnent lieu à la conversion de l'électricité en un flux de chaleur ou inversement à la conversion de la chaleur en énergie électrique. Dans cette partie introductory à la thermoélectricité, nous verrons les concepts nécessaires à sa compréhension et ses applications. Nous partirons des aspects historiques pour aller à l'état de l'art, tout en présentant les équations gouvernant la thermoélectricité et les critères de sélection des matériaux. En fin de chapitre, les nouvelles voies de recherche des matériaux thermoélectriques seront présentées. Il sera principalement question de présenter les nouvelles méthodes de synthèse employées, les structures cristallines rencontrées, ainsi que les microstructures donnant de « bonnes propriétés » thermoélectriques.

## I.2 Effets thermoélectriques

### I.2.1 Aspects historiques

La conversion de l'énergie thermique ou électrique par effets thermoélectriques repose sur des phénomènes découverts au cours du XIXe siècle : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson.

Le premier effet porte le nom du physicien allemand Thomas Johann Seebeck. C'est en 1823 [1] que ce dernier observe la déviation d'une aiguille aimantée lorsqu'elle est placée à proximité d'un circuit fermé. La particularité de ce circuit est qu'il est formé à partir de deux matériaux de nature différente, joints en deux extrémités et qu'une différence de température est appliquée aux deux jonctions. Il attribua ce phénomène à l'apparition d'un champ magnétique externe dû à la différence de température des deux jonctions et pensa ainsi expliquer l'origine du champ magnétique terrestre par la différence de température entre les pôles et l'équateur. Cependant, l'origine de cet effet et de l'observation de T. J. Seebeck provient de la création d'une différence de potentiel entre les deux jonctions lorsqu'elles sont soumises à une différence de température. Il est important de mentionner que l'observation de ce que l'on

appelle aujourd’hui l’effet Seebeck, a également été faite par Alessandro Volta, 28 ans avant T. J. Seebeck [2]. Au cours de son expérience, où il utilisa une grenouille, il observa la création d’une force électromotrice (FEM) provenant de la différence de température entre deux matériaux hétérogènes et aucune création de FEM dans le cas d’un matériau homogène. Malheureusement, l’histoire n’a pas gardé cette découverte de la thermoélectricité au compte de Volta, sans doute à cause de l’usage d’une grenouille.

Le second effet porte le nom de l’horloger français Jean Charles Peltier. C’est en 1834 [3] que ce dernier a découvert l’effet inverse de l’effet Seebeck : lorsqu’un circuit fermé constitué de deux matériaux de nature différente est parcouru par un courant électrique, un flux de chaleur est observé aux jonctions des deux matériaux. Le circuit se comporte ainsi comme une pompe à chaleur, en l’absorbant à une jonction et en l’évacuant à l’autre. Quatre années plus tard, Lenz démontre qu’à partir d’un couple bismuth-antimoine, l’on peut faire geler l’eau par application de l’effet Peltier.

Le troisième effet porte le nom du physicien britannique William Thomson (également connu sous le nom de Lord Kelvin). Un matériau unique, soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. L’intensité des échanges de chaleur entre le matériau et le milieu extérieur dépend de la nature du matériau et du courant appliqué ou généré. Par ailleurs, Thomson postula aussi en 1851 qu’il devait exister une relation entre les effets Seebeck et Peltier. Nous la détaillerons et la justifierons dans la partie suivante.

### I.2.2 Thermodynamique des processus irréversibles

Afin de quantifier les courants électriques et les flux de chaleur liés aux effets thermoélectriques, la thermodynamique des processus irréversibles (TPI) a été développée au 20<sup>ème</sup> siècle et appliquée à ces effets. Dans la suite de cette partie, nous présenterons succinctement ses concepts et relations fondamentales. Le lecteur souhaitant approfondir ces notions et intéressé par les aspects théoriques pourra se referrer à des ouvrages spécialisés tels que celui de Domenicali [4] et de De Groot [5].

Lorsque des effets thermoélectriques sont mis en œuvre, des échanges de chaleur se produisent entre les matériaux et le milieu extérieur. Ces échanges de chaleur, conduisent à une

perte de l'équilibre thermodynamique dans le système. En 1854, W. Thomson fut le premier à avoir tenté une explication thermodynamique des effets thermoélectriques [6]. En 1930, Lars Onsager proposa une description théorique des processus thermodynamiques linaires hors-équilibre où de manière générale, les forces (champ électrique, gradient de température) et les flux (de chaleur et de charge) sont couplés [7-9]. Dans les milieux isotropes, la théorie thermodynamique des effets thermoélectriques a ensuite été élaborée par H. B. Callen [9, 10] et est présentée en détail dans la monographie de De Groot [5, 9].

Un système thermodynamique est un ensemble statistique de particules. A l'équilibre thermodynamique, les fluctuations de paramètres intensifs (tels que la température ou la pression) sont négligeables par rapport à leurs valeurs moyennes. Par exemple, à l'échelle microscopique, un état d'équilibre pour la température correspond à une gamme de valeurs de vitesse de particules indépendantes du temps. Ceci implique que les temps de relaxation microscopique des particules vers l'état d'équilibre soient très courts par rapport aux temps caractéristiques d'évolution des paramètres intensifs macroscopiques. Dans un système hors-équilibre, les temps de relaxation microscopiques sont considérés comme restant proches des temps de relaxation du système à l'équilibre. Cette hypothèse permet d'étendre, à un système hors-équilibre, la définition de paramètres intensifs dans un état d'équilibre local pour lesquels la condition de fluctuations « négligeables » est satisfaite localement. Dans cette description, le système thermodynamique présente des variations spatiales de grandeurs intensives qui peuvent aussi varier au cours du temps. Dans la suite, on restreint les processus hors-équilibres considérés au cas des processus stationnaires. En d'autres termes, l'on considère que les variations spatiales des grandeurs intensives sont constantes et indépendantes du temps.

Comme énoncé plus haut, des variations spatiales des grandeurs intensives sont présentes dans le système. En réponse à leurs gradients, des flux de particules s'établissent afin de permettre un retour à l'équilibre. Dans un système complexe, pour rendre compte de ces flux de particules, plusieurs grandeurs thermodynamiques ainsi que leurs gradients doivent être considérés. Dans le cas de faibles écarts à l'équilibre, une dépendance linéaire entre les forces généralisées  $\vec{X}$  et les flux engendrés  $\vec{J}$  peut être considérée :

$$\vec{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \vec{X}_j \quad (I.1)$$

avec  $L_{ij}$  la matrice de coefficients cinétiques. Dans cette matrice, les coefficients diagonaux ( $i = j$ ) et non diagonaux ( $i \neq j$ ) correspondent respectivement aux effets directs et aux effets croisés. Dans un système stationnaire, les évolutions des grandeurs intensives respectent la minimisation du taux de production de l'entropie. Ainsi, le retour vers un état d'équilibre d'une grandeur intensive s'explique par les effets des autres grandeurs intensives qui lui sont symétriques. La matrice cinétique est alors simplifiée en appliquant le principe de réciprocité d'Onsager. Ce principe stipule que la matrice cinétique est symétrique ( $L_{ji} = L_{ij}$ ) et permet ainsi de réduire le nombre d'équations nécessaires pour la détermination des grandeurs intensives.

Dans un matériau thermoélectrique, les flux de chaleur et de charges sont couplés. En considérant le flux d'énergie totale  $\vec{J}_E$ , le flux de chaleur  $\vec{J}_Q$  et le flux de particules  $\vec{J}_N$ , le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\vec{J}_E = \vec{J}_Q + \mu_e \vec{J}_N \quad (I.2)$$

avec  $\mu_e$  le potentiel électrochimique. Les forces généralisées, correspondantes au gradient s'écrivent :

$$\vec{F}_N = \vec{\nabla} \left( -\frac{\mu_e}{T} \right) \text{ et } \vec{F}_E = \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (I.3)$$

Et la relation linéaire de l'équation (I.1) s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \vec{J}_N \\ \vec{J}_E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{NN} & L_{NE} \\ L_{EN} & L_{EE} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{\nabla} \left( -\frac{\mu_e}{T} \right) \\ \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \end{bmatrix} \quad (I.4)$$

Une réécriture du système d'équations (I.4), pour faire apparaître le flux de chaleur donne :

$$\begin{bmatrix} \vec{J}_N \\ \vec{J}_Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{T} \vec{V}(\mu_e) \\ \vec{V}\left(\frac{1}{T}\right) \end{bmatrix} \quad (I.5)$$

avec  $L_{12} = L_{21}$  et les coefficients cinétiques deviennent :

$$L_{11} = L_{NN}, L_{12} = L_{NE} - \mu_e L_{NN}, L_{22} = L_{EE} - \mu_e (L_{EN} + L_{NE}) + \mu_e^2 (L_{NN}) \quad (I.6)$$

En fonction des conditions thermodynamiques, les coefficients thermoélectriques peuvent être obtenus. En effet, si les conditions expérimentales sont telles que le système est isotherme ( $\vec{\nabla}T = 0$ ) et parcouru par un courant électrique  $\vec{J} = e\vec{J}_N$  (trous porteurs de charge) le système d'équations (I.5) se réduit alors à :

$$\begin{cases} \vec{J} = L_{11} \frac{e\vec{V}(\mu_e)}{T} = \sigma \vec{E} \\ \vec{J}_Q = -L_{21} \frac{\vec{V}(\mu_e)}{T} = \frac{L_{21}}{eL_{11}} \vec{J} = \Pi \vec{J} \end{cases} \quad (I.7)$$

avec  $-\frac{\vec{\nabla}\mu_e}{e} = \vec{E}$ , le champ électrique. La première équation du système (I.7) correspond à la loi d'Ohm sous sa forme locale, avec  $\sigma = \frac{e^2}{T} L_{11}$  la conductivité électrique, l'inverse de la résistivité électrique  $\rho$ . La seconde équation permet de rendre compte de l'effet Peltier : lorsqu'un matériau isotherme est parcouru par un courant électrique, un flux de chaleur proportionnel au courant est obtenu. Le coefficient de proportionnalité porte le nom de coefficient Peltier  $\Pi$ .

En revanche, lorsque l'on applique un gradient thermique ( $\vec{\nabla}T \neq 0$ ) en circuit ouvert ( $\vec{J}_N = 0$ ), le système d'équations (I.5) se réduit à :

$$\begin{cases} \vec{J}_N = 0 = -L_{11} \frac{\vec{\nabla}(\mu_e)}{T} + L_{12} \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \\ \vec{J}_Q = \frac{1}{T^2} \left( \frac{L_{21}L_{12} - L_{11}L_{22}}{L_{11}} \right) \vec{\nabla} T \end{cases} \quad (I.8)$$

$$\begin{cases} \vec{E} = \frac{L_{12}}{eL_{11}} \frac{\vec{\nabla} T}{T} = \alpha \vec{\nabla} T \\ \vec{J}_Q = \frac{1}{T^2} \left( \frac{L_{12}^2}{L_{11}} - L_{22} \right) \vec{\nabla} T = -\lambda \vec{\nabla} T \end{cases} \quad (I.9)$$

La première équation permet de rendre compte de l'effet Seebeck : dans un matériau, un gradient de température engendre un champ électrique. La seconde équation représente la loi de Fourier, avec  $\lambda$  la conductivité thermique, comprenant uniquement les effets électroniques. La première équation suggère qu'il est possible de mesurer expérimentalement le coefficient  $\alpha$  d'un matériau par simple application d'un gradient thermique aux bornes de ce dernier. Dans la pratique, un couple de matériaux A et B est utilisé, en portant une soudure à la température  $T$  et l'autre à la température  $T + \Delta T$  (Figure 1). En notant  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$ , le pouvoir thermoélectrique ou le coefficient Seebeck des matériaux A et B, la différence de potentiel  $\Delta V$  s'écrit :

$$\Delta V = (\alpha_A - \alpha_B) \Delta T \quad (I.10)$$

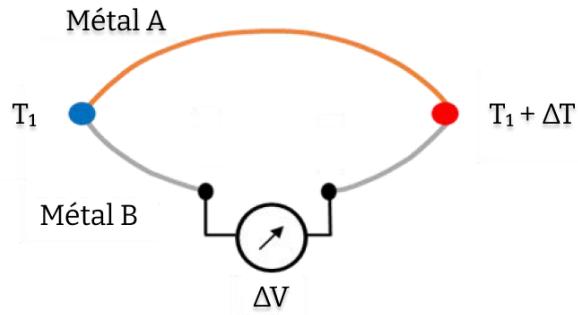


Figure 1: Schéma de fonctionnement d'un thermocouple. La jonction bleue est à la température  $T_1$  et constitue la jonction froide et la jonction rouge est à la température  $T_1 + \Delta T$  et constitue la jonction chaude.

Les systèmes d'équations (I.7) et (I.9) permettent d'observer que :

$$\Pi = \frac{1}{e} \frac{L_{21}}{L_{11}} \text{ et } \alpha = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (\text{I.11})$$

En appliquant le principe de réciprocité d'Onsager ( $L_{12} = L_{21}$ ), on obtient la deuxième relation de Kelvin :

$$\pi = \alpha T \quad (\text{I.12})$$

En considérant les expressions des coefficients de transport, le système d'équations (I.4) devient :

$$\begin{cases} \vec{E} = \alpha \vec{V}T + \rho \vec{J} \\ \vec{J}_Q = \pi \vec{J} - \lambda \vec{V}T \end{cases} \quad (\text{I.13})$$

Ces relations constituent les équations fondamentales de la thermoélectricité. Les effets directs correspondent aux lois d'Ohm et de Fourier et les effets croisés correspondent aux effets thermoélectriques (Seebeck et Peltier).

Dans un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique le coefficient de Thomson détermine la vitesse d'absorption ou de dégagement de la chaleur. La première relation de Kelvin permet de l'obtenir à partir du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  :

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (I.14)$$

### I.3 Modules thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont utiles pour les applications de conversion de chaleur perdue en électricité ou inversement. Pour ces applications, des modules de génération thermoélectrique ou de réfrigération thermoélectriques (pompes à chaleur) sont utilisés.

L'architecture de base de ces modules est présentée à la Figure 2: deux branches de matériaux semi-conducteurs, l'un de type *n* (les électrons sont les porteurs majoritaires) et l'autre de type *p* (les trous sont les porteurs majoritaires) sont joints, électriquement en série et thermiquement en parallèle par un matériau conducteur métallique, possédant un faible coefficient Seebeck. Le même « unicouple » thermoélectrique peut être à la fois utilisé pour des applications de réfrigération et de génération.

Dans le cas de la réfrigération (application de l'effet Peltier) un courant électrique est imposé à partir d'une source extérieure. Ce courant est imposé de telle sorte que dans chaque branche, les porteurs de charges se déplacent de la source froide à la source chaude. Ce transfert de charges conduit à la création d'un flux de particules qui s'oppose à celui établi par le gradient thermique et contribue à une baisse de l'entropie de la source froide. Dans le cas de la génération électrique (application de l'effet Seebeck), le module est mis en contact avec une source chaude et une source froide. Le gradient thermique aux bornes du module entraîne le déplacement des porteurs de charge majoritaires dans chaque branche *n* et *p*, de la source chaude à la source froide. Le transfert d'entropie permet la génération d'électricité.

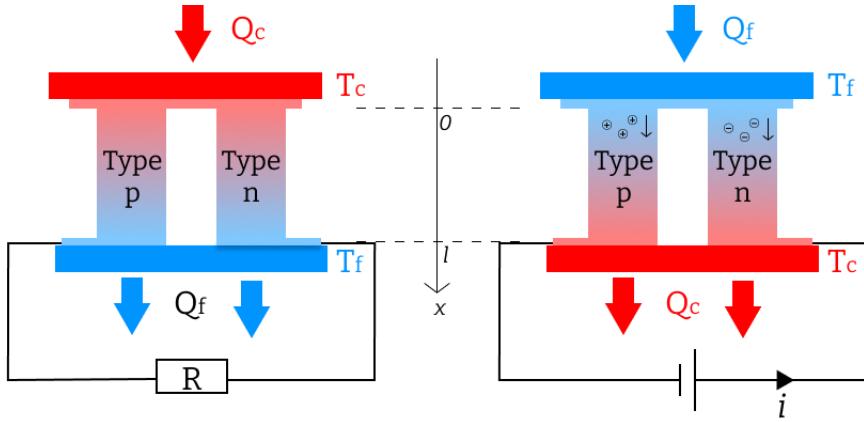


Figure 2: Diagramme représentatif d'un thermocouple pour (a) la génération et (b) la réfrigération. Chaque thermocouple est constitué d'une jambe de type *n* et une jambe de type *p*. Les lettres *c* et *f* en indice indiquent « chaud » et « froid ».

## I.4 Performance d'un module thermoélectrique

### I.4.1 Efficacité thermoélectrique

Pour obtenir un matériau TE performant, il faut maximiser les effets thermoélectriques tout en limitant les pertes d'entropie liées aux effets parasites. De manière qualitative, un « bon matériau » TE doit combiner de fortes valeurs de  $\alpha$  et  $\pi$  pour maximiser les effets thermoélectriques. La résistivité électrique  $\rho$  et la conductivité thermique  $\lambda$  doivent être aussi faibles que possible, pour limiter les pertes liées à l'effet Joule et maintenir la différence de température aux bornes de l'unicouple respectivement. Bien que ces paramètres jouent un rôle important dans l'efficacité TE, la relation les liant à cette dernière n'est pas triviale. Pour l'obtenir, des hypothèses de travail, telles que l'absence de résistance électrique autre que celle des branches, l'absence de résistance thermique entre les jonctions du module et les puits thermiques, l'absence d'échange de chaleur entre puits thermiques par les effets de convections, de radiations et ambiante sont faites, ainsi que l'indépendance des paramètres par rapport à la température. Les premières dérivations de cette relation ont été faite par Altenkirch dans le cas d'une thermopile pour la génération d'électricité [11] et sur l'efficacité pour la réfrigération [12].

Dans le cas d'un réfrigérateur thermoélectrique, la performance ou coefficient de performance (COP) est défini comme le rapport du flux de chaleur pompé au côté froid  $\Phi_F$  sur la puissance électrique dissipée  $P$  :

$$COP = \frac{\Phi_F}{P} \quad (I.15)$$

La chaleur pompée  $\Phi_F$  par le module s'exprime par :

$$\Phi_F = (\alpha_p - \alpha_n)ITc - K\Delta T - \frac{1}{2}I^2R \quad (I.16)$$

avec le premier terme, la contribution de l'effet Peltier, le second terme de Fourier, la chaleur diffusant du côté chaud vers le côté froid et le dernier la chaleur perdue par l'effet Joule dans les branches. Les coefficients  $K$  et  $R$ , correspondant respectivement à la conductance thermique et à la résistance électrique, dans un montage électriquement en série et thermiquement en parallèle s'expriment par :

$$K = \frac{\lambda_p A_p}{L_p} + \frac{\lambda_n A_n}{L_n} \quad R = \frac{L_p \rho_p}{A_p} + \frac{L_n \rho_n}{A_n} \quad (I.17)$$

avec  $A$  la surface de contact,  $L$  la longueur et  $\lambda$  la conductivité thermique de la branche. La puissance électrique dissipée par la source externe prend la forme suivante :

$$P = (\alpha_p - \alpha_n)I\Delta T + I^2R \quad (I.18)$$

où le premier terme est le travail produit contre le courant de Seebeck et le second terme correspond à la puissance Joule liée à la résistance électrique des branches. Dans l'optique d'optimiser l'efficacité thermoélectrique au travers de  $K$  et  $R$ , une attention particulière doit être

portée sur la géométrie des branches. L'optimisation de  $K$  et  $R$  pour un couple de matériaux, conduit à un critère géométrique donné par :

$$\frac{A_p L_n}{A_n L_p} = \sqrt{\frac{\lambda_n \rho_p}{\lambda_p \rho_n}} \quad (I.19)$$

Cette relation indique que les matériaux thermoélectriques choisis pour constituer les modules doivent présenter des propriétés électriques et thermiques proches, pour éviter une différence importante de géométrie des branches. Dans le cas contraire, cela pourrait entraîner des contraintes mécaniques, affectant ainsi la durée de vie des modules. L'équation (I.15) se réécrit :

$$COP = \frac{\Phi_F}{P} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)IT_c - K\Delta T - \frac{1}{2}I^2R}{(\alpha_p - \alpha_n)I\Delta T + I^2R} = \Phi_c \frac{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} + 1} \quad (I.20)$$

avec  $\Phi_c = T_c/\Delta T$ , la limite de Carnot, obtenue dans le cas où les processus sont réversibles,  $T_m$  la température moyenne et  $Z_{np}$  le facteur de mérite thermoélectrique du couple défini lorsque l'équation (I.19) est satisfaite par :

$$Z_{np} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{[(\lambda_p \rho_p)^{1/2} + (\lambda_n \rho_n)]^2} \quad (I.21)$$

En reprenant les mêmes hypothèses de départ, nous pouvons définir l'efficacité d'un générateur thermoélectrique. Dans le cas d'un générateur thermoélectrique, le rendement maximum  $\eta_{max}$  est défini comme le rapport du travail électrique généré  $W$  dans la charge externe sur la quantité de chaleur fournie au côté chaud  $Q_c$  :

$$\eta_{max} = \frac{W}{Q_c} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)I\Delta T - I^2R}{K\Delta T + (\alpha_p - \alpha_n)IT_c - \frac{1}{2}I^2R} = \eta_c \frac{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np}T_m} + \frac{T_c}{T_f}} \quad (I.22)$$

avec  $\eta_c = (T_c - T_f)/T_c$ , la limite de Carnot, obtenue dans le cas où les processus sont réversibles,  $T_c$  et  $T_f$ , les températures des cotés chaud et froid respectivement. Comme dans l'équation (I.20), les meilleures performances sont obtenues lorsque  $Z_{np}T_m$  et  $\Delta T$  sont aussi grands que possibles.

#### I.4.2 Facteur de mérite adimensionnel

Pour optimiser les propriétés thermoélectriques d'un module, à la fois pour la réfrigération que pour la génération, l'expression  $Z_{np}T_m$  appelée facteur de mérite adimensionnel, doit être maximisée. Dans la pratique, l'optimisation se fait généralement sur une branche du module tandis que  $Z_{np}$  a été défini pour un couple. Il est néanmoins possible d'introduire un facteur de mérite adimensionnel pour une seule branche, défini par l'expression :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\lambda\rho} T = PF \frac{T}{\lambda} \quad (I.23)$$

avec  $PF = \alpha^2/\rho$  le facteur de puissance (power factor en anglais). Lorsque deux branches  $n$  et  $p$  présentent des  $Z$  similaires, le  $Z_{np}$  du couple est approximativement égal à la moyenne des branches.

$\alpha$ ,  $\rho$  et  $\lambda$  sont les 3 paramètres clés pour optimiser un matériau TE. La difficulté de cette optimisation réside dans le fait que ces paramètres sont interdépendants. Dans les parties qui suivent, nous discuterons de chaque paramètre et de son influence sur le  $ZT$ . Dans la pratique, pour optimiser le  $ZT$  d'un matériau, deux voies principales sont utilisées : la diminution de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) et l'optimisation des propriétés électriques ( $\alpha$  et  $\rho$ ).

### I.4.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique désigne le transport d'entropie lié aux mouvements aléatoires de particules en réponse à un gradient thermique. Les particules ou quasi-particules responsables de ce transport sont les phonons (vibrations du réseau), les électrons/trous libres, les paires électrons-phonons, les excitons, etc [13]. Dans un matériau, la conduction de la chaleur est limitée par les phénomènes de diffusions liés aux défauts ponctuels tels que les défauts d'antisite, les insertions ou par la présence de joints de grains. Dans un matériau non-magnétique, la conductivité thermique  $\lambda$  est la somme de deux termes :

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

avec  $\lambda_e$  et  $\lambda_{ph}$  les conductivités thermiques d'origine électronique et phononique respectivement.  $\lambda_{ph}$  est aussi noté  $\lambda_r$  pour « conductivité du réseau » cristallin. La composante électronique  $\lambda_e$  peut être obtenue à partir de la résistivité électrique en utilisant la loi de Wiedemann-Franz [14] :

$$\lambda_e = \frac{LT}{\rho} \quad (I.25)$$

avec  $L$  le nombre de Lorenz. Cette constante varie en fonction du potentiel chimique ( $\mu$ ) et des mécanismes de diffusion. Dans la majorité des métaux, où les porteurs se comportent comme un gaz d'électrons dégénérés, sa valeur converge vers :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \times 10^{-8} \text{ } V^2/K^2 \quad (I.26)$$

Cependant, pour les semi-conducteurs généralement étudiés en thermoélectricité, le gaz d'électrons n'est pas dégénéré et la valeur de  $L$  s'écarte de cette valeur théorique. Dans la pratique, cette valeur est prise pour faire une première approximation de  $\lambda_e$ . Dans leur étude

Kim et al. [15] indiquent que dans le cas de matériaux thermoélectriques, cette valeur peut être obtenue à partir de  $\alpha$ . L'incertitude sur la valeur augmente néanmoins avec la complexité de la structure cristalline :

$$L = 1,5 + e^{-\alpha/116} \quad (I.27)$$

où  $L$  est en  $10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$  et  $\alpha$  en  $\mu\text{V}/\text{K}$ .

La conductivité thermique de réseau  $\lambda_{ph}$  dépend uniquement de l'organisation structurale du matériau (structure cristalline, masse des atomes, liaisons chimiques, joints de grains). Elle est usuellement traitée par l'approximation d'Einstein dans laquelle  $\lambda_{ph}$  converge, dans le cas d'un cristal diélectrique parfait, vers :

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{3} C_v \nu l \quad (I.28)$$

avec  $\nu$  la vitesse du son,  $l$  le libre parcours moyen des phonons, et  $C_v$  la chaleur spécifique à volume constant. Dans le cas des solides,  $C_v$  est déterminé en utilisant la loi de Dulong-Petit, qui stipule qu'à haute température, chaque atome contribue à hauteur de  $3k_B$  à la chaleur spécifique [16]. A basse température  $C_v$  est déterminée par la théorie de Debye [17, 18] avec une évolution  $\sim T^3$ .

Au regard des équations préalablement présentées, plusieurs idées pour diminuer la conductivité thermique peuvent être envisagées. Une première piste est la sélection de matériaux constitués d'atome de masses atomiques élevées. En effet, comme indiqué dans l'équation (I.28) la présence d'atomes lourds conduit à une diminution de la vitesse du son dans le matériau et *in-fine* de celle de la conductivité thermique de réseau.

Dans le même ordre d'idée, l'utilisation d'atomes plus lourds au moyen de substitution peut être envisagée. En effet, une substitution par ces atomes conduirait à l'augmentation du nombre de mécanismes de diffusion des phonons, à la diminution de  $\lambda_{ph}$  et donc à la diminution de  $\lambda$ . Dans la pratique, en fonction du matériau, le choix se porte vers des atomes isoélectriques à l'atome substitué. L'idée sous-jacente dans ce cas est de se servir de la différence de libre

parcours moyen entre les phonons et les électrons. En effet, le libre parcours moyen des électrons est bien plus faible que celui des phonons, ils sont ainsi moins affectés par l'augmentation du désordre dans la structure cristalline.

Dans le cas de matériaux présentant des structures cristallines complexes, telles que des structures dans lesquelles les atomes présentent de grands nombres de coordination, les expériences montrent que  $\lambda$  est fortement diminué.

De la même manière, il est préférable de s'orienter vers les matériaux présentant une faible température de Debye  $\theta_D$ . En effet, dans la théorie de Debye, ce paramètre est lié à la vitesse du son et intervient également dans les processus de diffusion phonon-phonon (processus Umklapp), un processus résistif diminuant  $\lambda_{ph}$ .

#### I.4.4 Propriétés électroniques

Le pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck  $\alpha$  et la résistivité électrique  $\rho$  dépendent des propriétés électriques du matériau. Ces grandeurs sont interdépendantes et varient en fonction de la concentration des porteurs de charges. La capacité d'un matériau à transporter les porteurs de charges est représentée par la conductivité électrique  $\sigma$  ou son inverse  $\rho$ . Dans le cas de  $n$  porteurs, de charge élémentaire  $e$  et de masse  $m_e$ , ces grandeurs peuvent être exprimées à partir du temps entre deux collisions de porteurs de charges ou temps de relaxation  $\tau$  [19] par :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (I.29)$$

En définissant la mobilité  $\mu$ , comme étant la vitesse moyenne des porteurs de charges de masse effective  $m^*$  dans le champ électrique unitaire ( $\vec{v}_e = \vec{\mu}E$ ) on a :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad \text{et} \quad \mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (I.30)$$

Dans le cas particulier d'un semi-conducteur dans lequel les électrons ( $n$ ) et les trous ( $p$ ) participent à la conduction, l'équation (I.30) peut être généralisée en notant  $p$  et  $n$  les densités de trous et d'électrons respectivement :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (I.31)$$

La formule de Mott [20] permet d'exprimer  $\alpha$  en fonction de la densité d'état électronique et s'applique dans tout type de conducteurs [21-23] :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \frac{\partial(\log \sigma(E))}{\partial E} \Big|_{E=E_F} \quad (I.32)$$

avec  $E$  l'énergie et  $E_F$  l'énergie du niveau de Fermi. On voit clairement que  $\alpha$  est directement proportionnelle à la conductivité généralisée au niveau de Fermi. En utilisant l'équation (I.30) sur l'expression de  $\sigma(E)$  en fonction  $n(E)$  et en considérant que  $n(E)$  est proportionnelle à la densité d'états électroniques (DOS pour Density Of States)  $g(E)$  on peut réécrire l'équation (I.32) comme :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left( \frac{d \log(g(E))}{dE} + \frac{d \log(\mu(E))}{dE} \right) \Big|_{E=E_F} \quad (I.33)$$

Cette expression indique que l'optimisation de  $\alpha$  passe par une DOS élevée au niveau de Fermi. Pour ce faire, des dopages avec des donneurs d'électrons peuvent être réalisés au travers de substitutions. Dans un matériau, l'énergie et donc le mouvement des électrons dépend de la structure de bande. Pour les hautes énergies de la bande de valence et les faibles énergies de la bande de conduction dans certains semiconducteur, la structure de bande peut être exprimée par une bande parabolique [24]. Dans cette approximation, l'électron se comporte

comme dans le vide (aucune interaction avec l'extérieur) et l'action combinée des interactions est contenue dans sa nouvelle masse, appelée masse effective  $m^*$ . En considérant un modèle parabolique pour le transport des électrons dans un matériau isotrope et un temps de relaxation constant ( $\mu = e\tau/m^*$ ), on montre que  $\alpha$  est proportionnel à la pente de la DOS. En considérant que les mécanismes de diffusion sont indépendants de l'énergie, l'équation (I.33) peut être simplifiée sous la forme :

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left( \frac{d \log(g(E))}{dE} \right) \Big|_{E=E_F} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e h^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (I.34)$$

$$\alpha = \frac{8\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e h^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \propto \frac{m^*}{n^{2/3}} \quad (I.35)$$

Les équations (I.30) et (I.35) présentent les difficultés de l'optimisation des propriétés électriques dans un matériau thermoélectrique. En effet, pour une même concentration de porteurs (masse effective), lorsque la masse effective augmente (la concentration de porteurs diminue), le coefficient Seebeck augmente. Par contre, cela a également pour effet de diminuer la mobilité des porteurs de charges et d'augmenter la résistivité. Dans le cas inverse, une augmentation de la mobilité par le biais de la diminution de la masse effective conduit à une baisse du coefficient Seebeck également. En considérant que le coefficient Seebeck compte au carré dans l'expression du facteur de puissance, un compromis entre la résistivité et le coefficient Seebeck est nécessaire pour l'optimisation des propriétés TE. Dans la pratique, pour un matériau de masse effective constante, l'optimisation des propriétés TE passe par l'optimisation de la concentration de porteurs. Ainsi, les matériaux d'intérêt pour la thermoélectricité sont les semiconducteurs à faible gap et présentant une grande masse effective. La Figure 3 présente de manière schématique la dépendance de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck et du facteur de puissance à la concentration des porteurs.

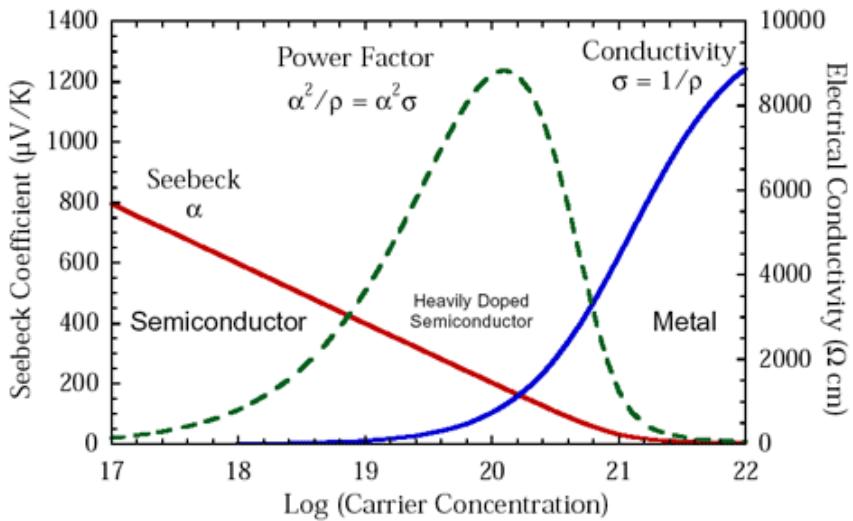


Figure 3: Dépendance schématique de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck et du facteur de puissance à la concentration de porteurs libres [25].

### I.5 Etat de l'art des matériaux thermoélectriques

La recherche en thermoélectricité a connu des périodes de fortes activités entrecoupées par des périodes de faibles avancées. Depuis les années 1950, de nombreuses familles sont étudiées pour leurs valeurs de  $ZT$  autour de 1 à température ambiante ou à haute température. Ces familles d'alliages qualifiées de "matériaux conventionnels" constituent la majorité des alliages utilisés dans les applications de thermoélectricité. Afin d'obtenir des  $ZT > 1$ , de nouvelles voies de recherches qualifiées de "non-conventionnelles" ont émergées au cours de la fin du XXe siècle. Elles ont permis, par l'utilisation de nouveaux paradigmes, de donner un élan à la thermoélectricité. La recherche actuelle s'intéresse à la diminution de la conductivité thermique par l'utilisation de substituant, à la diminution de la dimensionnalité et à des structures cristallines possédant intrinsèquement une faible conductivité thermique. L'augmentation du facteur de puissance inclut les substitutions afin de modifier la concentration de porteurs, modifier la masse effective des porteurs de charges, atteindre la convergence de bandes, le dopage résonant, la recherche de nouvelles familles d'alliage, etc .... Dans la suite de cette section, une présentation brève des principales familles les plus étudiées ainsi que leurs mécanismes sous-jacents seront abordés. Pour une description plus détaillée, le lecteur est invité à consulter plusieurs articles de revues [26-30].

### I.5.1 Les matériaux conventionnels

Les matériaux qualifiés de conventionnels ou de classiques sont les matériaux qui sont utilisés dans les dispositifs actuels, aussi bien en génération qu'en réfrigération. Bien que découverts depuis plusieurs décennies, l'optimisation de leurs propriétés de transport est toujours en développement pour certains d'entre eux. Parmi ces matériaux, on peut citer les alliages Bi-Sb, les solutions solides  $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$ , les alliages basés sur Pb-Te et ceux basés sur Si-Ge. Ces matériaux peuvent être classés en fonction de leur température de fonctionnement (Figure 4)

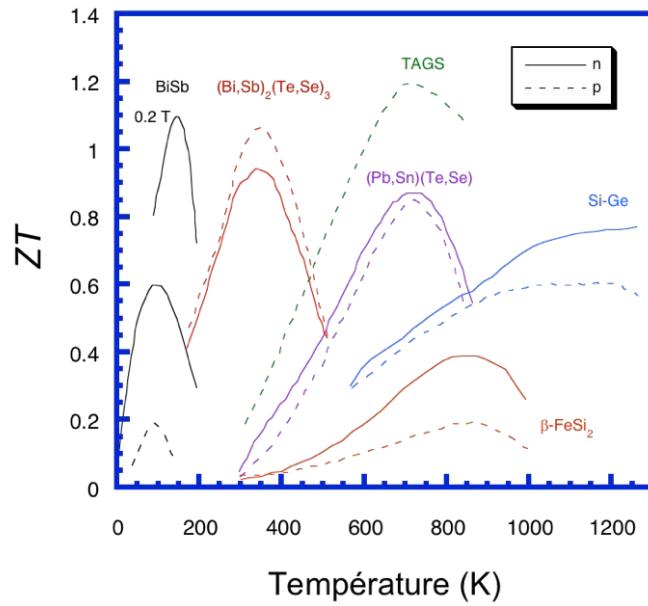


Figure 4: Facteur de mérite adimensionnel des alliages de type *n* et de type *p* conventionnels de 0 K à 1200 K [31].

A basse température (150 - 200 K), les solutions solides Bi-Sb sont les plus utilisées. De type *n*, elles sont notamment utilisées dans des applications cryogéniques pour leurs « bonnes performances » aux températures proches de l'azote liquide. Dans cette famille d'alliages, la valeur optimale de *ZT* d'environ 0,4 peut être doublée par l'application d'un champ magnétique faible [32, 33]. Cependant, le manque d'alliage de type *p* dans cette famille a entraîné une perte d'intérêt pour de potentielles applications thermoélectriques.

Autour de la température ambiante (250 – 350 K), les alliages de la solution solide  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$  sont les plus utilisés. Bien qu'ils fassent partie des premiers alliages à avoir été découverts pour la thermoélectricité [34], les alliages à base de tellure et de bismuth demeurent encore étudiés actuellement. Pouvant être dopés en type *n* ou en type *p* [35], ils sont commercialisés depuis des décennies pour des applications de génération et de réfrigération. En effet, des valeurs de *ZT* proches de l'unité à l'ambiente sont obtenues à la fois pour le type *n* et pour le type *p* [36, 37]. Bien que d'autres alliages présentent des propriétés électroniques proches, ces valeurs de *ZT* s'expliquent par de faibles valeurs de leur conductivité thermique ( $\lambda \sim 1 \text{ W}/(\text{m K})$ ), liées à la masse atomique de Bi et Te. Cependant, à plus haute température (à partir de 450 K), les performances thermoélectriques de ces alliages sont affectées par l'activation à travers le gap de porteurs minoritaires et leur durabilité est dégradée par leur instabilité chimique.

Pour ces gammes de température, de nouveaux alliages tels que ceux basés sur PbTe sont utilisés. En effet, leur stabilité chimique permet une utilisation entre 500 – 800 K. Comme dans le cas précédent, l'obtention de matériaux de type *n* et de type *p* est possible par le contrôle des types des défauts [38-40]. De performances comparables, les matériaux de type *n* et de type *p* sont notamment utilisés pour des applications dans le domaine spatial (satellites, sondes spatiales). Développés à partir de 1950, les générateurs thermoélectriques radioisotopiques (RTGs for Radioisotope Thermoelectric Generators) sont constitués de modules thermoélectriques alimentés d'une source chaude provenant de la fission d'un noyau radioactif. Entre 1965 et 1972, les alliages à base de PbTe rentrent dans la composition des RTG [41]. Cependant, l'oxydation et la sublimation du tellure empêche leur utilisation au-delà de 800 K. Dans la même gamme de température, des composés communément appelés TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent) [42] sont également utilisés. Ils découlent de la réaction entre GeTe et  $\text{AgSbTe}_2$  et s'écrivent sous la forme  $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$  ou TAGSm, avec *m* le pourcentage atomique de GeTe [43]. Ces alliages développés pour lutter contre l'instabilité chimique du Te présentent de plus grandes performances que les alliages à base de PbTe. En effet à 750 K, TAGS-80 et TAGS-85 atteignent respectivement *ZT* = 1,4 et *ZT* = 1,5 [44]. De ce fait, TAGS-85 est utilisé pour les missions de la NASA depuis le début des années 1970 pour les dispositifs RTGs.

A température plus haute, les composés à base de Si-Ge sont les plus performants [45, 46]. Les dégradations en termes de stabilité et de performances sont moindres dans le cadre des alliages à base de Si-Ge et les rendent meilleurs candidats pour des températures au-delà de

1000 K. SiGe peut également être dopé en type *n* et de type *p* par l'utilisation du bore ou du phosphore [47]. De ce fait, SiGe massifs présentant un  $ZT = 0,5$ , est utilisé par la NASA dans la conception des RTGs depuis 1976. Les valeurs maximales de  $ZT$  rapportées pour Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub> de type *n* et le type *p* sont respectivement 1,0 [48] et 0,7 [29].

Il est important de souligner qu'à l'heure actuelle, les matériaux conventionnels permettent de couvrir une large gamme de températures. En revanche, les rendements obtenus par leur utilisation sont inférieurs aux autres sources de conversion d'énergie. En plus de ces rendements limités, s'ajoutent des contraintes environnementales et économiques avec notamment la toxicité et le coût de certains éléments chimiques employés. Ces contraintes conduisent à limiter l'utilisation des modules thermoélectriques aux applications de niche. De ce fait, il est primordial de penser à l'optimisation de matériaux conventionnels par l'exploration de nouvelles voies de synthèse et à la recherche de nouveaux matériaux.

## I.5.2 Les nouvelles voies de recherche

Autour des années 1990, une combinaison de facteurs, tels que les inquiétudes environnementales et le développement de nouvelles sources d'énergie, a conduit à un nouvel intérêt pour la thermoélectricité. Pour dépasser les performances obtenues dans le cadre de matériaux conventionnels, la recherche est principalement basée sur deux axes : i) l'exploration de systèmes déjà connus mais avec une dimensionnalité réduite ou nanostructurée ii) la recherche de nouveaux matériaux massifs, présentant généralement des structures cristallines complexes.

### I.5.2.1 Structures de basse dimensionnalité

Le premier axe de recherche se concentre donc sur la réduction de la dimensionnalité des alliages conventionnels. En 1993, le travail précurseur de Hicks et Dresselhaus a montré que l'utilisation de structures de basse dimensionnalité (2D, 1D et 0D) permet un gain de performance substantiel pour les matériaux conventionnels [49, 50]. Cette augmentation s'explique par deux effets principaux : un confinement des porteurs de charges et la présence d'interfaces telles que des macles, des joints d'interphase ou de grains. Le confinement des porteurs de charges permet une augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi pour le

même nombre de porteurs de charges et se traduit par une augmentation du coefficient Seebeck (I.33). L'augmentation du nombre d'interfaces permet entre autres, une diffusion des phonons et se traduit par une diminution de la conductivité thermique de réseau.

L'intérêt suscité par ces travaux a conduit à de nombreuses études sur la nanostructuration des matériaux. Des résultats prometteurs par rapport à l'état de l'art des matériaux conventionnels ont été obtenus. Entre autres, citons les travaux de Harman et al. sur les super-réseaux de plots quantiques de type *n* et *p* à base de PbTe/PbEuTe [51] et PbTe/PbSeTe [52, 53]. Dans le premier système, un facteur de puissance 5 fois supérieur au PbTe massif est obtenu. Dans le cadre du type *n*, un *ZT* variant de 1,5 à 3 est obtenu entre 300 K et 550 K [54]. En plus d'une augmentation du facteur de puissance, une diminution de la conductivité thermique liée aux effets d'interfaces est possible. Ainsi, citons l'étude de Venkatasubramanian et al. [55] dans le cadre de super-réseaux de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Cette dernière montre une augmentation de *ZT* à 2,5, soit 150 % supérieure par rapport au matériau massif. Il faut cependant noter que ces résultats prometteurs n'ont jamais été reproduits dans d'autres laboratoires. Dans le cas du silicium, une réduction d'un facteur 100 de la conductivité thermique en passant du matériau massif à des nanofils permet l'obtention d'un *ZT* avoisinant l'unité à 200 K [56, 57]. Dans le cas de composés présentant une structure multicouches tels que Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, des valeurs très élevées de facteur de mérite ont été annoncées. Cependant, en raison de leur faible stabilité en conditions réelles d'utilisation, et de leur coût de fabrication élevé, ce type de structure demeure pour le moment cantonné au domaine de la recherche.

### I.5.2.2 Nouveaux matériaux et concept de PGEC

En parallèle à la réduction de la dimensionnalité des matériaux conventionnels, le second axe de recherche se concentre sur l'exploration de nouveaux matériaux massifs, comportant généralement des structures cristallographiques complexes (Figure 5). L'identification de ces nouveaux matériaux est basée en grande partie sur le concept de PGEC (pour Phonon-Glass and Electron-Crystals). Le concept de PGEC découle des travaux précurseurs de Slack [58] et consiste à fabriquer des matériaux dans lesquels seront favorisés à la fois la diffusion des phonons (abaissement de la conductivité thermique de réseau) et la mobilité des porteurs de charges (abaissement de la résistivité électrique). En d'autres termes, une conduction de la chaleur typique d'un verre et une conduction électrique similaire à une

structure cristalline ordonnée sont recherchées. Dans ce contexte, des structures contenant des atomes faiblement liés ont été pressenties pour répondre au cahier des charges « PGEC ». Cela a conduit à l'étude de composés possédant une structure complexe de type “cage”, avec les skuttérudites et les clathrates comme exemples les plus connus. Au sein de ces structures, les atomes “invités”, contenus dans les “cages” d’atomes “hôtes” peuvent être faiblement liés à ces derniers en fonction de la taille des “cages” et donner lieu à un mode de vibration d’énergie suffisamment faible pour interférer avec les phonons acoustiques, et donc conduire à une diminution significative de la conductivité thermique de réseau. Il est à noter que le travail de Koza et al. [59] sur les skuttérudites confirme la présence de phonons à basse énergie sans dispersion, mais remet en cause son caractère « incohérent », caractéristique d’un « verre de phonon » et donc l’appartenance des skuttérudites à la famille « PGEC ». De plus, ces effets ne peuvent être décorrélés des effets liés à la distorsion du réseau et à la présence de défauts d’antisites [60]. En ce qui concerne les propriétés électriques, il est possible de les moduler en jouant sur la nature des éléments “invités” ou remplisseurs ou par des substitutions.

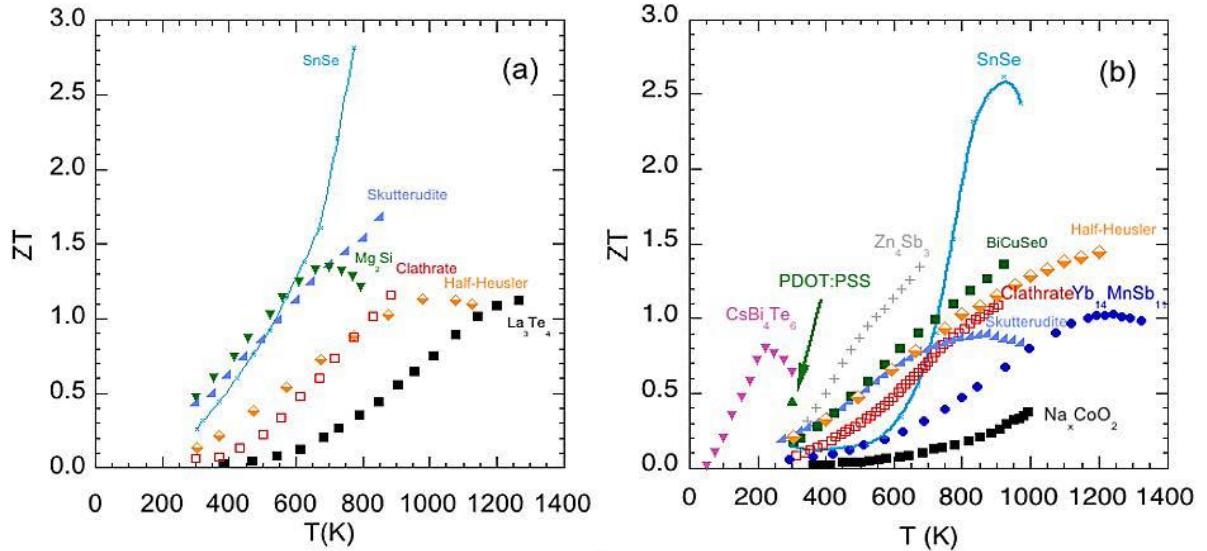


Figure 5: Evolution du  $ZT$  en fonction de la température pour les alliages non conventionnels de (a) type  $n$  et (b) type  $p$  [61].

Les skuttérudites binaires ont une formule chimique de type  $MX_3$  avec  $M$  un atome de transition du groupe 9 tels que Co, Rh ou Ir et X un pnictogène, à savoir P, As ou Sb. Elles cristallisent dans la structure type  $\text{CoAs}_3$  de groupe d'espace  $Im-3$ . La particularité de cette

structure cristalline est la présence de deux espaces par maille de même symétrie (site  $2a$ ). Dans ces espaces, des atomes communément appelés “rattlers”, peuvent être insérés (Figure 6). Afin de rendre compte de la présence de ces atomes, la formule chimique peut-être réécrite  $R_xM_4X_{12}$  avec  $R$  l'atome inséré et  $x$  ( $x < 1$ ) la concentration de remplissage. L'atome remplisseur peut être un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare. La structure cristalline devient celle de  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ , qui est aussi celle adoptée par d'autres skuttérudites remplies de formules  $R_xT_4X_{12}$  avec  $T = \text{Fe, Ru, Os}$ . Seules les skuttérudites à base d'antimoine ( $X = \text{Sb}$ ) sont intéressantes pour les applications thermoélectriques : grâce à de sa masse plus élevée que celle des autres pnictogènes, la conductivité thermique des antimoniuress est plus faible que celle des phosphures et arséniures [62].

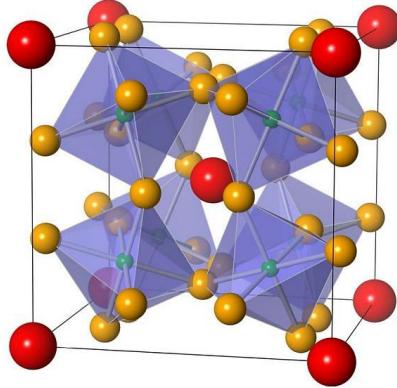


Figure 6: Structure cristalline d'une skuttérudite remplie. Les petites sphères en vert représentent les métaux de transition, les sphères moyennes en orange représentent les pnictogènes et les grandes en rouge représentent les atomes remplisseurs [63].

Grace à leur flexibilité de compositions chimiques (multiples combinaisons chimiques possibles), les skuttérudites peuvent être de type  $n$  (à base de  $\text{CoSb}_3$ ) ou de type  $p$  ( $R_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ) et présenter de fortes valeurs de  $ZT$  à haute température. Aussi, leur stabilité mécanique fait de ces composés, des candidats pour les applications de génération d'énergie dans la gamme 500 – 800 K [64, 65]. Il y a une dizaine d'années, de fortes améliorations ont été reportées, par exemple dans  $\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,05}\text{Yb}_{0,04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  avec  $ZT = 1,7$  à 850 K [66] et  $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Yb},\text{In})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  multi-remplie et nanostructurée avec  $ZT = 1,8$  à 800 K [67]. Pour les alliages de type  $p$ , le meilleur  $ZT$  obtenu vaut 1,25 à 800 K pour  $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pr}, \text{Nd})_y\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$  [68]. Bien qu'inferieure

à ses analogues de type  $n$ , cette valeur est suffisante pour développer des modules thermoélectriques viables.

Les clathrates sont des structures ouvertes composées de tétraèdres des métalloïdes C, Si, Ge, Sn. Ces structures possèdent aussi des “cages” pouvant accueillir des atomes électropositifs tels les métaux alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares divalentes (Figure 7). Il existe deux types structuraux principaux de clathrates, à savoir les clathrates de type I, les plus étudiés et les clathrates de type II. Les clathrates de type I peuvent être représentés par la formule générale  $X_2Y_6E_{46}$  avec  $X$  et  $Y$  les atomes encapsulés dans deux cages polyédriques  $E_{20}$  et  $E_{24}$  avec  $E$  représentant les atomes “hôtes”. Dans les clathrates de type II, les deux cages polyédriques sont  $E_{20}$  et  $E_{28}$ . Dans ces cages, les atomes encapsulés participent activement à la réduction de la conductivité thermique [60, 69] en diffusant les phonons. En plus de cette diffusion efficace de phonons, la structure ouverte du polyèdre contribue à la diminution de la conductivité thermique [60, 70]. De plus, une optimisation des propriétés électroniques de ces composés est obtenue en substituant le métalloïde par des métaux tels que  $M = \text{Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Al, Ga, In}$  conduisant à une formule  $X_2Y_6M_xE_{46-x}$  pour ceux de type I. Ceci permet d'obtenir des grandes performances à haute température. Ainsi, pour les alliages de type  $n$ , un  $ZT$  maximal de 1,2 est obtenu à 1000 K pour  $\text{Ba}_8\text{Ni}_{0,31}\text{Zn}_{0,52}\text{Ga}_{13,06}\text{Ge}_{32,2}$  [71].

Pour le type  $p$ , un  $ZT$  maximal de 0,61 est obtenu à 760 K dans  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Al}_3\text{Ge}_{27}$ . Ces faibles valeurs de  $ZT$  par rapport aux skuttérudites, en plus de leur faible tenue mécanique ont fortement limités l'utilisation de ces composés dans les modules thermoélectriques [72, 73].

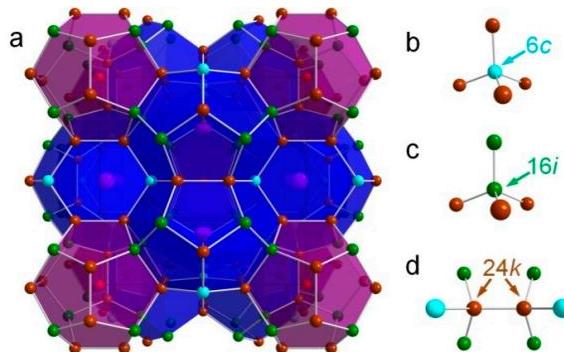


Figure 7: (a) Structure cristalline des clathrates de type I avec l'environnement atomique (liaisons tétraédriques) dans différents sites (b) 6c, (c) 16i ; et (d) 24k [74].

La recherche de nouveaux matériaux présentant des structures complexes a conduit à l'étude de composés de formule chimique de type  $A_{14}MP_{n11}$ , avec  $A$  un alcalin ou une terre rare,  $M$  un métal de transition ou de groupe principal et  $P_n$  un pnictogène. Ils appartiennent à la famille plus large des composés de type Zintl à cause de la forte différence d'électronégativité des atomes  $A$  et  $P_n$ . Ils présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes de type  $p$  à haute température, avec notamment un  $ZT \sim 1,0$  à 1200 K dans  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  [75]. Bien que présentant un facteur de puissance de l'ordre de 0,6 mW/(m K<sup>2</sup>), soit près de 10 fois inférieur à celui de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , cette valeur élevée de  $ZT$  provient d'une conductivité thermique très faible (0,7 - 0,9 W/(m K)), comparable à celle d'un verre [75]. Pour expliquer ces faibles valeurs de conductivité thermique, les auteurs indiquent la complexité de la structure (limitant le libre parcours moyen des phonons) et les masses atomiques importantes (réduisant la fraction des modes vibrationnels atomiques transportant efficacement la chaleur du cristal).  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  présente ainsi, presque le double du  $ZT$  des alliages Si-Ge de type  $p$  ( $ZT_{max} = 0,6$  à 873 K) [48] dans la gamme de température 975 – 1275 K [46, 76]. Dans cette gamme de température, étant donné que seul l'alliage à base de Si-Ge utilisé dans les RTG présente un  $ZT$  proche, il est possible que les alliages à base de  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  remplacent les Si-Ge de type  $p$  dans les futures missions de la NASA [60, 75].

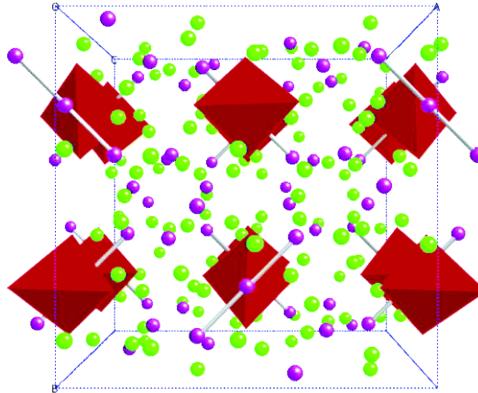


Figure 8: Structure cristalline d'un composé de Zintl. Les sphères vertes et violettes représentent Yb et Sb, respectivement. Le tétraèdre MnSb<sub>4</sub> est représenté par un polyèdre rouge rempli [75].

Les half-Heuslers sont une autre famille de composés particulièrement intéressante pour des applications à moyenne et à haute température ( $ZT \sim 1,0$  à la fois pour le type  $n$  et le type

$p$ ), [77, 78]. De formule générale  $XYZ$  avec  $X$  et  $Y$  des métaux de transition et  $Z$  un métalloïde  $sp$  ou un métal, les half-Heusler cristallisent dans une structure cubique face centrée [79] (Figure 9). Cette famille de composés présente des propriétés semiconductrices lorsque le nombre total d'électrons de valence est égal à 18 par unité formulaire [79]. Cela permet l'obtention de facteurs de puissance relativement élevés à haute et moyenne températures, à la fois pour le type  $n$  et type  $p$ . Cependant, en raison de leur faible complexité cristalline, ces composés présentent intrinsèquement de grandes valeurs de conductivité thermique. Récemment, des améliorations du processus de synthèse de ces composés ont permis de dépasser cette limitation [77], faisant des alliages half-Heusler des candidats sérieux pour le développement d'applications thermoélectriques.

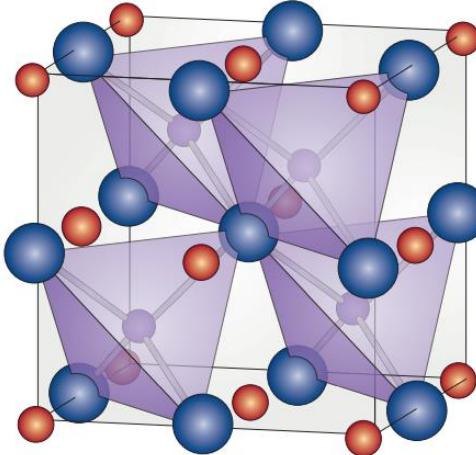


Figure 9: Structure cristalline d'un half-Heusler. Les sphères en violet, bleu et orange représentent respectivement Ni, Zr, et Sn [80].

Le travail précurseur de Slack avec le concept de PGEC [58] a permis de guider la recherche de nouvelles familles de composés intéressants pour des applications en thermoélectricité. Cependant, ces critères empiriques de sélection ne sont pas un guide exclusif de recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques et n'interdisent pas de trouver de « bonnes performances » dans d'autres familles d'alliages.

La famille des oxydes métalliques constitue un exemple de nouveaux matériaux étudiés. Bien que ne respectant pas le concept de PGEC, ils présentent des propriétés intéressantes.

Malgré le fait que plusieurs oxydes métalliques aient longtemps été étudiés, le développement de cette famille d'alliage a été limité en raison de son faible facteur de puissance. L'intérêt de l'étude de ces alliages pour les applications TE vient de leur tenue à haute température. En effet, ils sont à priori thermiquement et chimiquement stables à l'air. En général, la majorité des oxydes est connue pour avoir des valeurs de mobilités de porteurs de charges faibles. Dans les années 90, l'étude de cobaltites ternaires et quaternaires présentant des valeurs élevées de facteur de puissance couplées à des valeurs faibles de conductivité thermique a permis de donner un renouveau à cette famille de composés sur le plan thermoélectrique. En effet, le monocristal de type  $p$   $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  présente à l'ambiance un facteur de puissance  $PF = 5 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  ( $\alpha = 100 \mu\text{V}/\text{K}$  et  $\rho = 0,2 \text{ m}\Omega\text{.cm}$ ), comparable à celle du matériau thermoélectrique de référence  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [81]. Il est également important de souligner la valeur de mobilité assez faible de  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ( $\mu = 13 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ), qui va à l'encontre de l'idée que seul un conducteur de forte mobilité peut être un « bon matériau » thermoélectrique [81]. En ce qui concerne le  $ZT$ , une valeur de  $ZT \sim 0,8$  à 1000 K pour un échantillon polycristallin [82, 83] et un  $ZT > 1$  à 800 K pour un monocristal ont été rapportés [84]. Des efforts ont également été réalisés pour obtenir des matériaux de type  $n$  aux performances équivalentes. On peut citer notamment  $\text{ZnO}$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$ , des conducteurs transparents, les meilleurs oxydes de type  $n$  avec  $ZT \sim 0,65$  à 1247 K pour  $(\text{Zn, Al, Ga})\text{O}$  [85] et  $ZT \sim 0,45$  à 1273 K pour  $\text{In}_{1,8}\text{Ge}_{0,3}\text{O}_3$  [86]. Soulignons également que ces derniers présentent un grand gap ( $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ga}_{0,02}\text{O}$  avec  $E_g \sim 3,3 \text{ eV}$  et  $\text{In}_{1,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_3$  avec  $E_g \sim 3,6 \text{ eV}$ ), contrairement à la majorité des matériaux thermoélectriques qui sont à faible gap ( $E_g \sim 5 - 10 \text{ }k_BT < 1 \text{ eV}$ ).

### I.5.3 Matériaux massifs nanostructurés

Afin d'améliorer leurs propriétés thermoélectriques, une orientation nouvelle de recherche est donnée pour les matériaux massifs. Cette orientation consiste à nanostructurer ces matériaux afin de bénéficier des effets de la diminution de la dimensionnalité, observée dans les matériaux 2D et 1D. En plus d'une facilité à mettre en place à grande échelle, ces procédés d'élaboration sont beaucoup moins onéreux. Comme le montre la Figure 10, cette orientation de recherche a permis dans certains cas, d'améliorer considérablement les propriétés thermoélectriques des matériaux conventionnels.

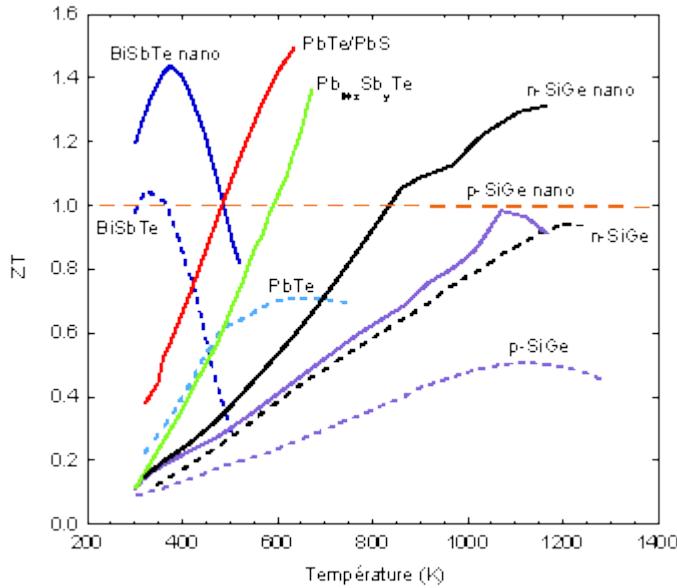


Figure 10: Evolution du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  des matériaux massifs conventionnels (courbes en pointillés), et l'impact de la nanostructuration sur leurs performances (courbes continues). Les matériaux présentés : BiSbTe [87], PbTe/PbS [88], Pb<sub>1+x</sub>Sb<sub>y</sub>Te [89], n-SiGe [90]; p-SiGe [91, 92].

### I.5.3.1 Effet de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques

Pour la thermoélectricité, l'intérêt de la nanostructuration est l'augmentation du nombre d'interfaces dans le matériau, bien que les propriétés électriques et thermiques soient interdépendantes. Afin de diminuer la conductivité thermique sans trop affecter les propriétés électroniques, l'optimisation des propriétés est portée sur la composante phononique de la conductivité thermique. Pour un matériau massif, la diffusion phonon – phonon inhérente à la structure cristalline et la diffusion des phonons de type Rayleigh provenant des fluctuations de masse, sont particulièrement efficaces pour la diffusion des phonons à haute fréquence. En revanche, cette diffusion est inefficace pour les phonons à basse fréquence. Pour ces derniers, dominant le transport de chaleur autour de la température de Debye, la diffusion par les interfaces est plus efficace. Ainsi, une augmentation du nombre d'interfaces par la nanostructuration permet une diffusion accrue par les interfaces. Dans le cas de PbTe–SrTe et AgPb <sub>$m$</sub> SbTe<sub>2+ $m$</sub> , il est montré que des valeurs de conductivités thermiques plus faibles que la « limite de l'alliage » ("alloy limit" en anglais) sont obtenues par la nanostructuration [93, 94]. Les matériaux massifs nanostructurés présentent aussi l'avantage de pouvoir être synthétisés pour correspondre aux méthodes de mesures actuelles. L'augmentation du nombre des

interfaces dans le matériau, conduit en général à une diminution de la mobilité des porteurs et donc à une augmentation de la résistivité. Ainsi, pour améliorer le  $ZT$  d'un matériau thermoélectrique, l'effet de la diffusion des phonons sur les propriétés thermiques doit être plus grand que celui sur les propriétés électroniques.

Dans certaines conditions, une nanostructuration peut aussi permettre d'augmenter le coefficient Seebeck et le facteur de puissance. Cela serait notamment le cas du SiGe [90, 91] et de PbTe [95]. Ce comportement peut s'expliquer par le filtrage en énergies des porteurs de charges. En effet, selon la formule (I.34) de ce chapitre, en plus des contributions de la structure de bande et de la position du niveau de Fermi, la valeur du coefficient Seebeck dépend de la dérivée du temps de relaxation électronique par rapport à l'énergie des porteurs. L'introduction dans une matrice thermoélectrique de nanoparticules ou nanoprecipités d'une seconde phase peut jouer le rôle d'un filtre « passe-haut » des porteurs [96] et accentuer fortement la dépendance  $\tau(\varepsilon)$  [97], conduisant à une augmentation de  $\alpha$ .

### **I.5.3.2 Types de microstructures et effet sur les propriétés thermoélectriques**

Pour comprendre l'influence des interfaces sur les propriétés de transport, une étude de leur mode de formation, de leur morphologie ainsi que de leur nature est nécessaire. Dans la suite de cette partie, nous présenterons succinctement des microstructures possibles ainsi que leur mode de synthèse. Le lecteur intéressé par une étude plus approfondie pourra se référer au travail de Heinz et al. [98] et Gangjian et al. [99].

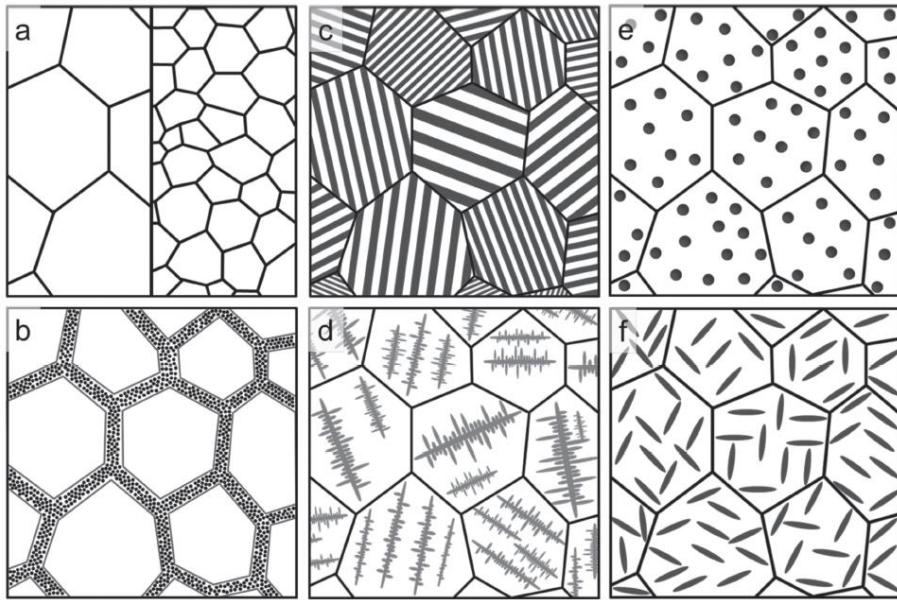


Figure 11: Exemples de différents types de microstructures dans les matériaux thermoélectriques. (a) réduction de la taille des grains, (b) phases aux joints des grains, (c) structures lamellaires, (d) formation de dendrites, et (e, f) microstructure basée sur la précipitation [98].

La méthode de nanostructuration (microstructure Figure 11.a) généralement employée consiste à synthétiser des matériaux polycristallins monophasés. Pour y parvenir, plusieurs méthodes expérimentales peuvent être mises en jeu. On distingue notamment le broyage mécanique, la synthèse par voie hydrothermale ou solvothermale pour l'obtention de poudres nanométriques. Le broyage mécanique permet sous l'action des collisions des billes de broyage à haute énergie, de partir des précurseurs sous forme de poudres ou de massifs, de réduire la taille des cristallites. En plus de cette réduction, l'étape de broyage permet une homogénéisation lorsque plusieurs précurseurs sont employés. Les voies solvothermale et hydrothermale permettent sous l'action conjuguée de la température et de la pression de diminuer la taille des cristallites des précurseurs sous forme de poudres. D'autres méthodes telles que la synthèse par plasma à arc, ou la fragmentation laser en milieu liquide peuvent également être employées, mais présentent des rendements plus faibles. Une fois qu'une poudre de taille satisfaisante est obtenue, l'étape suivante consiste à la densifier, tout en limitant la croissance de la taille des grains. Pour ce faire, la méthode généralement employée consiste à utiliser le frittage flash ou SPS (pour Spark Plasma Sintering en anglais) [100]. D'autres méthodes telles que le pressage à chaud uniaxial ou le frittage à micro-onde [101], sont dans une moindre mesure, également utilisées. Pour limiter la croissance de grains pendant le processus de densification, des études

suggèrent l'ajout de nanoparticules pendant le processus de broyage [102, 103]. En effet, la force motrice de croissance de grain est limitée par la présence d'une particule de taille plus faible. Dans la pratique, la composition, la teneur ainsi que la dispersion des nanoparticules peuvent jouer un rôle sur la taille de grains. Dès lors, pour certaines nanoparticules, il est possible de n'obtenir aucun effet ou même un effet inverse sur la taille des grains. Nous présenterons des exemples de cette problématique dans le Chapitre V.

Les matériaux polycristallins monophasés ne constituent pas le seul type de microstructures rencontrées. Comme présenté sur la Figure 11 [98], il existe des matériaux combinant plusieurs phases. Ces matériaux, également appelés nanocomposites, présentent généralement deux phases (que nous noterons A et B pour faciliter la compréhension) dont l'une est de taille nanométrique. Nous pouvons distinguer: les nanocomposites dont les grains de la phase A sont enrobés par une couche de la phase B, qui constitue une couche de quelques nanomètres aux joints de grains (Figure 11.b), les nanocomposites présentant, au sein de chaque grain, une alternance de phase A et de phase B (Figure 11.c), les nanocomposites dont les grains de la phase A contiennent des dendrites de la phase B (Figure 11.d), et des nanocomposites dont les grains de la phase A contiennent des précipités ou des nanoinclusions de la phase B (Figure 11.e et Figure 11.f).

Le contrôle de la phase présente aux joints de grains est une nouvelle méthode dans la synthèse de composites thermoélectriques. Pour synthétiser ce type de composite, l'enrobage de grains de poudres par une phase secondaire, suivi d'une densification peuvent être employés. Cette méthode est notamment employée pour  $\text{Ni}_{0,05}\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  à l'aide d'enrobage de NiSb [104] et sur PbSnTe par enrobage par PbSnSe en utilisant la voie solvothermale [105]. Dans une moindre mesure, lorsque le diagramme de phases du système est connu et qu'il présente une réaction péritectique, il est possible de faire précipiter une phase secondaire aux joints de grains. Cette méthode est notamment employée pour  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Ge}_y$  à l'aide d'un dopage de Bi. Un  $ZT$  d'environ 1,4 est obtenu pour  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,55-z}\text{Sn}_{0,4}\text{Ge}_{0,05}\text{Bi}_z$  à 800 K avec  $z = 0,02$  contre  $ZT = 0,1$  pour  $z = 0$  [106].

Certains matériaux thermoélectriques présentent des microstructures lamellaires, alternées en composition, comme illustré sur la Figure 11.c. Elles ressemblent aux structures obtenues par des techniques de dépôts de couches minces. Dans la pratique, il est possible d'obtenir des domaines distincts en composition ou des domaines aléatoires au sein des grains. Pour obtenir ce type de microstructures, une densification et des réactions eutectiques ou par réaction à l'état solide telles que les réactions eutectoïdes peuvent être mise en œuvre [107]. Cette microstructure est notamment observée dans le composite formé à partir des poudres de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  préparées par voie hydrothermale, puis densifiées à chaud [108, 109] et dans le composite formé par solidification eutectoïde dans le système  $\text{PbTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  avec un excès de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [110, 111].

De manière similaire, il est possible d'observer des microstructures dans lesquelles, une phase présente une structure dendritique (Figure 11.d). Ce type de microstructures est obtenu par séparation de phases dans le matériau et est lié à une différence de température de solidification. Ainsi, elles peuvent être générées pendant une solidification contrôlée et se distinguent ainsi des structures lamellaires. On rencontre ce type de structure dans le composite formé par la solidification eutectoïde dans le système  $\text{PbTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  avec un excès de  $\text{PbTe}$  [110, 111].

Un autre type de microstructures rencontré dans les matériaux thermoélectriques est illustré dans les figures 11.e et 11.f. Dans ce dernier, des inclusions nanométriques d'une phase B sont présentes dans une matrice de la phase A. Une manière générale d'introduire une seconde phase dans une matrice est l'utilisation de la nucléation puis croissance, ou au travers de la décomposition spinodale. Dans ces dernières, les phases A et B doivent être solubles l'une dans l'autre en tout point dans l'état liquide (à haute température) et peu ou pas dans l'état solide (à basse température). En partant de l'état liquide, et en refroidissant, la phase présentant la température de fusion la plus élevée commencera une démixtion. Cela s'explique par le fait que la limite de solubilité d'une phase dans l'autre varie en fonction de la température. En considérant que la phase B présente une température de fusion plus faible, elle sera présente sous forme nanométrique dans la matrice de la phase A. De manière pratique, pour s'assurer de la dispersion des nanoparticules, contrôler leur taille et leur densité, le matériau est généralement rapidement refroidi (afin de conserver la structure homogène de l'état liquide),

puis recuit pour permettre la précipitation des nanoparticules. Le contrôle de la densité des nanoprécipités peut également se faire par un ajustement de la proportion relative B/A. Ce type de structure a été observé pour la première fois dans le système PbTe-AgSbTe<sub>2</sub> (AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub> également appelé LAST [112]) et est responsable d'une diminution significative de la conductivité thermique. Dans ce type de composés, des inhomogénéités nanométriques sont générées de manière spontanée au cours de la synthèse. Il est ainsi possible d'observer des fluctuations locales de compositions et des interfaces cohérentes ou semi-cohérente entre les nanoinclusions et la matrice [112]. La cohérence des interfaces est déterminée par la variation continue du paramètre de maille entre la matrice et les nanoinclusions. Cette caractéristique est pressentie comme importante pour le transport de charges à travers le matériau et pour créer des contraintes pour diffuser les phonons [112-114]. A l'instar des procédés décrit précédemment, il est également possible d'obtenir des nanoinclusions dans la matière en les ajoutant au moment de la densification. Cette méthode est largement utilisée en thermoélectricité, pour son intérêt sur la diffusion des phonons, et pour la facilité du contrôle de la taille des nanoinclusions. Afin de favoriser la dispersion des nanoinclusions, dans la pratique, le mélange entre les poudres se fait par broyage ou, dans une moindre mesure à l'aide de la dispersion en milieu liquide. A l'exception de nanoinclusions de même nature que la matrice, les interfaces observées sont toujours incohérentes. En fonction de l'affinité entre la poudre principale et les nanoinclusions introduites, ces dernières peuvent jouer le rôle d'inhibiteur de croissance.

## I.6 Conclusion

Dans cette partie nous venons de décrire les origines et les concepts fondamentaux pour la compréhension de la thermoélectricité. Nous avons précisé que les performances des modules thermoélectriques dépendent des facteurs de mérite adimensionnel  $ZT$  des jambes qui le constituent. En outre, nous avons également indiqué que la difficulté dans l'optimisation des propriétés thermoélectriques réside dans l'interdépendance de la conductivité électronique, du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique. Une augmentation de la concentration des porteurs afin d'augmenter la conductivité électrique conduit à une diminution du coefficient Seebeck, à une augmentation de la conductivité thermique électronique et donc à la conductivité thermique totale. Pour répondre à cette problématique, des avancées du point de vue théorique et expérimental ont été réalisées. Plusieurs familles de matériaux, plus ou moins prometteuses en fonction de la gamme de température d'usage ont émergés et ont été décrites dans un bref état de l'art. Si le  $ZT$  des matériaux dits “conventionnels” ne dépasse que très rarement l'unité, celui de certains matériaux dit “non-conventionnels”, dépasse cette valeur. Dès lors, des études de stabilités thermique et chimique sont nécessaires pour leurs intégrations dans des modules thermoélectriques.

## Références

1. T.J. Seebeck, *Abhandlung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* **265** (1823).
2. A. Volta, *Nuova memoria sull'elettricità animale, divisa in tre lettere, dirette al signor abate Anton Maria Vassalli Lettera prima*, *Annali di Chimica e Storia Naturale* **5** (1794).
3. J.C. Peltier, *Mémoire sur la formation des tables des rapports qu'il y a entre la force d'un courant électrique et la déviation des aiguilles des moltiplicateurs; suivi de recherches sur les causes de perturbation des couples thermo-électriques et sur les moyens de s'en garantir dans leur emploi à la mesure des températures moyennes*, *Annales de Chimie (Paris)* **1** (1834).
4. C.A. Domenicali, *Stationary temperature distribution in an electrically heated conductor*, *Journal of Applied Physics* **25** (1954).
5. S.R. De Groot, P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, Courier Corporation (2013).
6. W. Thomson, *On a mechanical theory of thermo-electric currents*, *Proceedings of the Royal society of Edinburgh* **3** (1857).
7. L. Onsager, *Reciprocal relations in irreversible processes. I*, *Physical Review* **37** (1931).
8. L. Onsager, *Reciprocal relations in irreversible processes. II*, *Physical Review* **38** (1931).
9. C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Müller, et al., *Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications*, *Entropy* **13** (8) (2011).
10. H.B. Callen, *The application of Onsager's reciprocal relations to thermoelectric, thermomeagnetic and galvanomagnetic*, *Physical Review* **73** (11) (1948).
11. E. Altenkirch, *Über den nutzeffekt der thermosäule*, *Physikalische Zeitschrift* **10** (560) (1909).
12. E. Altenkirch, *Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung*, *Physikalische Zeitschrift* **12** (1911).
13. R.R. Heikes, R.W. Ure, *Thermoelectricity: science and engineering*, Interscience Publishers, New York (1961).
14. R. Franz, G. Wiedemann, *Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle*, *Annalen der Physik* **165** (8) (1853).
15. H.-S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, et al., *Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement*, *APL materials* **3** (4) (2015).
16. P.L. Dulong, A.T. Petit, *Recherches sur la mesure des températures et sur les lois de la communication de la chaleur*, De l'Imprimerie royale (1818).
17. P. Debye, D. Ann, *Debye model*, *Physik* **39** (1912).
18. M. Blackman, *On the relation of Debye theory and the lattice theory of specific heats*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **181** (984) (1942).
19. J.M. Ziman, *Electrons and phonons*, Oxford university Press, Oxford (1960).
20. N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Oxford university press (2012).
21. N.F. Mott, H. Jones, H. Jones, H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, Courier Dover Publications (1958).
22. M. Cutler, N.F. Mott, *Observation of Anderson localization in an electron gas*, *Physical Review* **181** (3) (1969).
23. J.P. Heremans, *Low-Dimensional Thermoelectricity*, *Acta Physica Polonica A* **108** (2005).

24. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, American Journal of Physics **35** (6) (1967).
25. M. Tedjani, *Thermoelectric Properties of  $SrTi_{1-x}Zr_xO_3$  Alloys: a First-Principle Study*, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **34** (2021).
26. T.M. Tritt, *ChemInform Abstract: Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications*, Annual Review of Materials Research **41** (2011).
27. J. He, T.M. Tritt, *Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward*, Science **357** (6358) (2017).
28. G. Chen, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.P. Fleurial, *et al.*, *Recent developments in thermoelectric materials*, International Materials Reviews **48** (1) (2003).
29. M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, *et al.*, *New directions for low dimensional thermoelectric materials*, Advanced Materials **19** (2007).
30. K.V. Selvan, M.N. Hasan, M.S. Mohamed Ali, *State-of-the-Art Reviews and Analyses of Emerging Research Findings and Achievements of Thermoelectric Materials over the Past Years*, Journal of Electronic Materials **48** (2) (2019).
31. D. Ibrahim, *Synthesis and characterization of SnTe-based materials for energy conversion by thermoelectric effects*, Université de Lorraine, 2018LORR0137 (2018).
32. G.E. Smith, R. Wolfe, *Thermoelectric Properties of Bismuth-Antimony Alloys*, Journal of Applied Physics **33** (3) (1962).
33. W.M. Yim, A. Amith, *Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling*, Solid State Electronics **15** (10) (1972).
34. H.J. Goldsmid, R.W. Douglas, *The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration*, British Journal of Applied Physics (1950-1967) **5** (11) (1954).
35. O. Yamashita, S. Tomiyoshi, *Effect of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride compounds doped with various additives*, Journal of Applied Physics **95** (1) (2004).
36. G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic principles and new materials developments*, Springer, Berlin, Heidelberg, New-York (2001).
37. S. Misra, *Towards highly-efficient telluride-based thermoelectric materials* (2020).
38. R.F. Brebrick, R.S. Allgaier, *Composition Limits of Stability of PbTe*, The Journal of Chemical Physics **32** (6) (1960).
39. R.F. Brebrick, E. Gubner, *Composition Stability Limits of PbTe. II*, Journal of Chemical Physics **36** (1962).
40. A.D. LaLonde, Y. Pei, G.J. Snyder, *Reevaluation of  $PbTe_{1-x}I_x$  as high performance n-type thermoelectric material*, Energy & Environmental Science **4** (6) (2011).
41. T.C. Holgate, R. Bennett, T. Hammel, T. Caillat, *et al.*, *Increasing the Efficiency of the Multi-mission Radioisotope Thermoelectric Generator*, Journal of Electronic Materials **44** (6) (2015).
42. J.W. Sharp, *Some properties of Ge-Te based thermoelectric materials*, 22nd International Conference on Thermoelectrics ICT2003, La Grand Motte, France (2003).
43. S.K. Placheova, *Thermoelectric figure of merit of the system  $(GeTe)_{1-x}(AgSbTe_2)_x$* , Physica Status Solidi A **83** (1) (1984).
44. E.A. Skrabek, D.S. Trimmer, *Thermoelectric device including an alloy of GeTe and AgSbTe as the P-type element*, US 3945855 United States OSTI English (1976).
45. B. Abeles, D.S. Beers, G.D. Cody, J.P. Dismukes, *Thermal conductivity of Ge-Si alloys at high temperatures*, Physical Review **125** (1962).
46. O. Yamashita, N. Sadatomi, *Thermoelectric properties of  $Si_{1-x}Ge_x$  ( $x < 0.10$ ) with alloy and dopant segregations*, Journal of Applied Physics **88** (1) (2000).
47. A. Nozariasbmarz, A. Agarwal, Z. Coutant, M. Hall, *et al.*, *Thermoelectric silicides: A review*, Japanese Journal of Applied Physics **56** (2017).

48. C.B. Vining, W. Laskow, J.O. Hanson, R.R.V.d. Beck, *et al.*, *Thermoelectric properties of pressure-sintered  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$  thermoelectric alloys*, *Journal of Applied Physics* **69** (1991).
49. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum well structures on the thermoelectric figure of merit*, *Physical Review B* **47** (1993).
50. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor*, *Physical Review B* **47** (1993).
51. T.C. Harman, D.L. Spears, M.P. Walsh, *PbTe/Te Superlattice Structures with Enhanced Thermoelectric Figures of Merit*, *Journal of Electronic Materials* **28** (1999).
52. T.C. Harman, P.J. Taylor, D.L. Spears, M.P. Walsh, *Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT*, *Journal of Electronic Materials* **29** (1) (2000).
53. T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge, *Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices*, *Science* **297** (5590) (2002).
54. T.C. Harman, M.P. Walsh, B.E. LaForge, G.W. Turner, *Nanostructured thermoelectric materials*, *Journal of Electronic Materials* **34** (5) (2005).
55. R. Venkatasubramanian, E. Sivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Thin film thermoelectric devices with high room temperature figures of merit*, *Nature* **413** (2001).
56. A.I. Hochbaum, R.K. Chen, R.D. Delgado, W.J. Liang, *et al.*, *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*, *Nature* **451** (7175) (2008).
57. A.I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.K. Yu, *et al.*, *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials*, *Nature* **451** (7175) (2008).
58. G.A. Slack, *New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling*, in: D.M. Rowe (Ed.), *Thermoelectric Handbook*, CRC, Boca Raton (1995).
59. M.M. Koza, M.R. Johnson, R. Viennois, H. Mutka, *et al.*, *Breakdown of phonon glass paradigm in La- and Ce-filled  $Fe_4Sb_{12}$  skutterudites*, *Nature Materials* **7** (10) (2008).
60. J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, *New and Old Concepts in Thermoelectric Materials*, *Angewandte Chemie International Edition* **48** (46) (2009).
61. S. El-Oualid, *Contribution to the modeling and characterization of thermoelectric generators*, Université de Lorraine, 2019LORR0104 (2019).
62. C. Uher, *Skutterudites: prospective novel thermoelectrics*, *Semiconductors and semi metals* (Ed. Tritt) Academic Press (2001).
63. D. Wee, B. Kozinsky, N. Marzari, M. Fornari, *Effects of filling in  $CoSb_3$  : Local structure, band gap, and phonons from first principles*, *Physical Review B* **81** (4) (2010).
64. J.Q. Guo, H.Y. Geng, T. Ochi, S. Suzuki, *et al.*, *Development of Skutterudite Thermoelectric Materials and Modules*, *Journal of Electronic Materials* **41** (6) (2012).
65. M. Rull, A. Moure, J.F.F. Fernandez, M.S. Martin-Gonzalez, *Skutterudites as thermoelectric material: revisited.*, *RSC Advances* **5** (2015).
66. X. Shi, J. Yang, J.R. Salvador, M. Chi, *et al.*, *Multiple-filled Skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports*, *Journal of the American Chemical Society* **133** (20) (2011).
67. G. Rogl, A. Grytsiv, K. Yubuta, S. Puchegger, *et al.*, *In-doped multifilled n-type skutterudites with  $ZT = 1.8$* , *Acta Materialia* **95** (2015).
68. G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, E. Bauer, *et al.*, *Multifilled nanocrystalline p-type didymium - Skutterudites with  $ZT > 1.2$* , *Intermetallics* **18** (12) (2010).
69. G.S. Nolas, G.A. Slack, S.B. Schujman, *Semiconductor Semimet*. **69** (2001).
70. G.S. Nolas, M. Beekman, J. Gryko, G.A. Lamberton, *et al.*, *Thermal conductivity of elemental crystalline silicon clathrate  $Si_{136}$* , *Applied Physics Letters* **82** (6) (2003).
71. X. Shi, J. Yang, S. Bai, J. Yang, *et al.*, *On the Design of High-Efficiency Thermoelectric Clathrates through a Systematic Cross-Substitution of Framework Elements*, *Advanced Functional Materials* **20** (5) (2010).

72. B.B. Iversen, A.E.C. Palmqvist, D.E. Cox, G.S. Nolas, *et al.*, *Why are clathrates good candidates for thermoelectric materials?*, Journal of Solid State Chemistry **149** (2000).
73. G.S. Nolas, G.A. Slack, *Thermoelectric Clathrates: Cagelike crystals may soon help to pump heat with electricity and to create electricity with heat*, American Scientist **89** (2) (2001).
74. Y. Dong, X. Ding, X. Yan, L. Zhang, *et al.*, *Structural and Thermoelectric Properties of Cu Substituted Type I Clathrates Ba<sub>8</sub>Cu<sub>x</sub>Si<sub>~32-x</sub>Ga<sub>~14</sub>*, Materials **12** (2) (2019).
75. S.R. Brown, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin, G.J. Snyder, *Yb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub>: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation*, Chemistry of Materials **18** (7) (2006).
76. C. Wood, *High-temperature thermoelectric energy conversion—II. Materials survey*, Energy Conversion and Management **24** (4) (1984).
77. T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, *et al.*, *High Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting*, Advanced Energy Materials **5** (19) (2015).
78. C. Fu, Y. Liu, X. Zhao, T. Zhu, *et al.*, *Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials*, Nature communications **6** (2015).
79. C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, *et al.*, *Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf)*, Physical Review B **59** (1999).
80. W.G. Zeier, J. Schmitt, G. Hautier, U. Aydemir, *et al.*, *Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry*, Nat. Rev. Mater. **1** (6) (2016).
81. I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Large thermoelectric power in NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals*, Physical Review B **56** (1997).
82. M. Ohtaki, E. Maeda, *Microstructures and thermoelectric properties of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by double-step sintering*, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy **47** (2000).
83. I. Terasaki, *Physics of the thermoelectric oxide NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a guide to new thermoelectric oxides*, 21st International Conference on Thermoelectrics, Long Beach, California, USA (2002).
84. K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, *High-Temperature Thermoelectric Properties of Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>-δ Single Crystals*, Japanese Journal of Applied Physics **40** (Part 1, No. 7) (2001).
85. M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, *High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics*, Journal of electronic materials **38** (7) (2009).
86. D. Bérardan, E. Guilmeau, A. Maignan, B. Raveau, *In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Ge, a promising n-type thermoelectric oxide composite*, Solid State Communications **146** (2008).
87. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, *et al.*, *High thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys*, Science **320** (2008).
88. J. Androulakis, C.H. Lin, H.J. Kong, C. Uher, *et al.*, *Spinodal Decomposition and Nucleation and Growth as a Means to Bulk Nanostructured Thermoelectrics: Enhanced Performance in Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te-PbS*, American Chemical Society **129** (2007).
89. J.R. Sootsman, H. Kong, C. Uher, J.J. D'Angelo, *et al.*, *Large Enhancements in the Thermoelectric Power Factor of Bulk PbTe at High Temperature by Synergistic Nanostructuring*, Angewandte Chemie-International Edition **47** (45) (2008).
90. X.W. Wang, H. Lee, Y.C. Lan, G.H. Zhu, *et al.*, *Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n -type silicon germanium bulk alloy*, journal of applied physic letters **93** (2008).
91. G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, *et al.*, *Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys*, Nano Letters **8** (12) (2008).
92. GIS-TE, *Groupement d'Intérêt Scientifique Thermoélectricité*, <https://gis-te.univ-lyon1.fr> (consulté le 12 décembre 2021).
93. K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C.-I. Wu, *et al.*, *High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures*, Nature **489** (7416) (2012).

94. K.F. Hsu, S.L. Loo, F. Guo, W., J.S. Dyck, *et al.*, *Cubic  $AgPb_mSbTe_{2+m}$ : bulk thermoelectric materials with high figure of merit*, *Science* **303** (2004).
95. J.R. Sootsman, H. Kong, C. Uher, J.J. D'Angelo, *et al.*, *Large enhancements in the thermoelectric power factor of bulk PbTe at high temperature by synergistic nanostructuring*, *angewandte chemie international edition* **47** (4516/03/2016) (2008).
96. J.-H. Bahk, Z. Bian, A. Shakouri, *Electron energy filtering by a nonplanar potential to enhance the thermoelectric power factor in bulk materials*, *Physical Review B* **87** (7) (2013).
97. M.S. Benyahia, *Skutterudites thermoélectriques nanostructurées*, Université de Créteil, 2016PESC1088 (2016).
98. N.A. Heinz, T. Ikeda, Y.Z. Pei, G.J. Snyder, *Applying Quantitative Microstructure Control in Advanced Functional Composites*, *Advanced Functional Materials* **24** (15) (2014).
99. T. Gangjian, M. Kanatzidis, *Chapter 4 All-Scale Hierarchical PbTe: From Nanostructuring to a Panoscopic Material* (2016).
100. R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, *et al.*, *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering*, *Materials Science and Engineering R-Reports* **63** (4) (2009).
101. C. Chubilleau, *Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matériaux skutterudites*, Institut Polytechnique de Lorraine, 2010INPL059N (2010).
102. E. Alleno, L. Chen, C. Chubilleau, B. Lenoir, *et al.*, *Thermal conductivity reduction in  $CoSb_3-CeO_2$  nanocomposites*, *Journal of Electronic Materials* **39** (9) (2010).
103. G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, *et al.*, *Role of oxygen on microstructure and thermoelectric properties of silicon nanocomposites*, *Journal of Applied Physics* **110** (11) (2011).
104. N. Nandihalli, R. Liang, D. Wijethunge, N. Zhou, *et al.*, *Thermoelectric properties of  $Ni_{0.05}Mo_3Sb_5.4Te_{1.6}$  composites with NiSb nanocoating*, *AIP Advances* **8** (12) (2018).
105. B. Zhang, *Lead Chalcogenide nano-composites: synthesis, thermal and electrical transport properties*, Clemson, All Dissertations. 247 (2008).
106. A.U. Khan, N.V. Vlachos, E. Hatzikraniotis, G.S. Polymeris, *et al.*, *Thermoelectric properties of highly efficient Bi-doped  $Mg_2Si_{1-x-y}Sn_xGe_y$  materials*, *Acta Materialia* **77** (C) (2014).
107. N.A. Heinz, T. Ikeda, Y. Pei, G.J. Snyder, *Applying Quantitative Microstructure Control in Advanced Functional Composites*, *Advanced Functional Materials* **24** (15) (2014).
108. Y.Q. Cao, X.B. Zhao, T.J. Zhu, X.B. Zhang, *et al.*, *Syntheses and thermoelectric properties of  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  bulk nanocomposites with laminated nanostructure*, *journal of applied physics letters* **92** (2008).
109. X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, G.S. Cao, *et al.*, *Hydrothermal synthesis and microstructure investigation of nanostructured bismuth telluride powder*, *Applied Physics A* **80** (2005).
110. T. Ikeda, L.A. Collins, V.A. Ravi, F.S. Gascoin, *et al.*, *Self-Assembled Nanometer Lamellae of Thermoelectric PbTe and  $Sb_2Te_3$  with Epitaxy-like Interfaces*, *Chemistry of Materials* **19** (4) (2007).
111. T. Ikeda, S.M. Haile, V.A. Ravi, H. Azizgolshani, *et al.*, *Solidification processing of alloys in the pseudo-binary  $PbTe-Sb_2Te_3$  system*, *Acta Materialia* **55** (4) (2007).
112. F. Hsu Kuei, S. Loo, F. Guo, W. Chen, *et al.*, *Cubic  $AgPb_mSbTe_{2+m}$ : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit*, *Science* **303** (5659) (2004).
113. K. Biswas, J. He, Q. Zhang, G. Wang, *et al.*, *Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit*, *Nature Chemistry* **3** (2) (2011).

114. C.J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M.G. Kanatzidis, *Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features*, Advanced Materials **22** (36) (2010).



## Chapitre II. Techniques expérimentales

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II.1 Vue d'ensemble .....</b>  | <b>51</b> |
| <b>II.2 Synthèse et mise en forme .....</b>   | <b>51</b> |
| II.2.1 Synthèse par fusion-solidification .....   | 51        |
| II.2.2 Broyage de $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03-y}\text{Ta}_y\text{Al}_{0,97} + x\%$ vol. d'additifs ..... | 53        |
| II.2.3 Densification de poudres broyées .....   | 55        |
| <b>II.3 Caractérisations chimique et structurale .....</b>  | <b>62</b> |
| II.3.1 Diffraction des rayons X .....   | 62        |
| II.3.2 Diffraction des neutrons .....   | 63        |
| II.3.3 Microscope électronique à balayage .....   | 66        |
| II.3.4 Microsonde de Castaing .....   | 69        |
| II.3.5 Microscope électronique en transmission .....  | 71        |
| <b>II.4 Caractérisation des propriétés de transport .....</b>   | <b>73</b> |
| II.4.1 Résistivité électrique .....   | 73        |
| II.4.2 Coefficient Seebeck .....  | 76        |
| II.4.3 Conductivité thermique .....   | 77        |
| <b>II.5 Conclusion.....</b>   | <b>79</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>80</b> |



## II.1 Vue d'ensemble

Avant de présenter les résultats obtenus au cours de cette thèse, nous passerons en revue les principales techniques expérimentales mises en œuvre. Pour cela, nous allons tout d'abord nous attarder sur les méthodes de synthèse et de mise en forme des alliages de composition générique  $Fe_2VAl$ . Nous passerons ensuite à la présentation des techniques de caractérisations structurales et chimiques (diffraction des rayons X, diffraction des neutrons, microsonde de Castaing, ...). Dans cette partie, nous décrirons les instruments utilisés et discuterons brièvement des principes sous-jacents pour chaque mesure. Nous terminerons cette partie en présentant les techniques de caractérisations de propriétés de transports électroniques et thermiques. Pour chaque analyse ou mesure, les méthodes de préparations des échantillons employées au cours de cette thèse seront également abordées

## II.2 Synthèse et mise en forme

### II.2.1 Synthèse par fusion-solidification

Les alliages auto-substitués et dopés  $Fe_{2\pm x\pm y}V_{1\pm x\pm y}Al_{1\pm x\pm y}T_y$  ( $T = Ta, Ti, Sn, Mg, In, Zn$ ) sont préparés à partir des quantités adéquates des éléments chimiques (fer 99,97 %, vanadium 99,99 % aluminium 99,99 %), afin de respecter la composition. Ces quantités sont pesées avec une précision du dixième du *mg* afin de fondre 2,5 g d'alliage. Les éléments chimiques sont ensuite introduits dans un four à arc (Figure 12.a) et un vide secondaire est réalisé ( $p \sim 2 \times 10^{-6}$  mbar). Dans ce dernier, l'échauffement provenant de l'arc électrique, créée entre la pointe de l'électrode et les métaux, permet la fusion des éléments. Les métaux sont fondus, sous atmosphère d'argon ( $p \sim 1$  bar), par ordre décroissant de température de fusion. En effet, pour éviter d'avoir des infondus en fin de fusion, les éléments tels que le vanadium ( $T_f = 2183$  K) [1] et le tantal (T<sub>f</sub> = 3290 K) [1] sont fondus avant le fer (T<sub>f</sub> = 1811 K) [1] et l'aluminium (T<sub>f</sub> = 933 K) [1]. Pour assurer une homogénéisation de l'alliage, des fusions suivies de retournements sont répétées au moins 5 fois.

Lorsqu'une synthèse par four à arc conduit à l'évaporation d'un élément (faible température de vaporisation T<sub>v</sub> par rapport aux autres éléments), un four à induction (Figure 12.b et Figure 12.c) est utilisé. Cela s'est produit notamment avec l'indium (T<sub>f</sub> = 429 K,

$T_v = 2345$  K) [1] et le zinc ( $T_f = 692$  K,  $T_v = 1180$  K) [1]. L'intérêt de ce four est le contrôle précis de l'élévation de température dans l'enceinte. Cela permet d'atteindre les points de fusions des éléments réfractaires et d'éviter une évaporation trop importante des éléments volatils. Dans ce four également, un vide secondaire ainsi qu'un remplissage à l'argon de l'enceinte sont réalisés avant les fusions. En fin de fusion, la masse de l'alliage préparé (communément appelé « bouton ») est contrôlée et la perte de masse est déterminée. Pour chaque échantillon préparé à l'aide du four à arc, la perte de masse pendant la fusion est surveillée. L'échantillon est conservé pour les analyses suivantes lorsque cette perte de masse est inférieure à 0,3 %, autrement, il est laissé de côté.

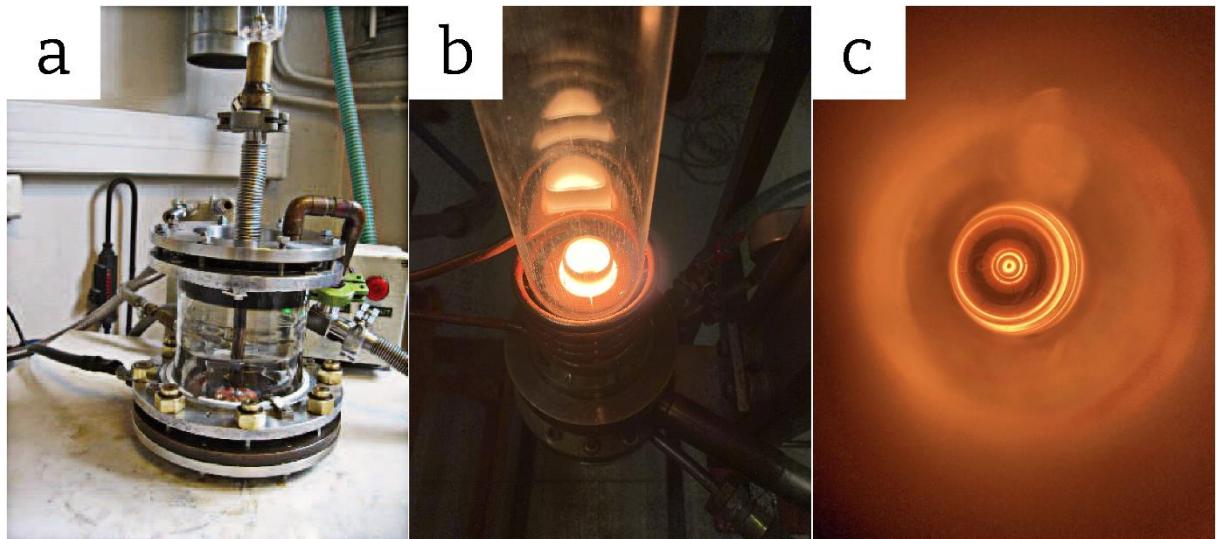


Figure 12: Images (a) du four à arc [2] et (b) et (c) du four à induction [3] utilisés pour la préparation d'alliages.

Le « bouton » obtenu en fin de fusion est ensuite mis dans un tube en silice pour réaliser un scellage sous vide. Un vide secondaire ( $p \sim 2 \times 10^{-6}$  mbar) est requis afin d'éviter tout phénomène d'oxydation pendant le recuit à haute température. L'intérêt de ce recuit est une homogénéisation par diffusion en phase solide des atomes dans le « bouton » et une mise en ordre cristalline. Le cycle thermique suivi est présenté sur la Figure 13. Dans ces alliages, des transitions ordre-désordre existent ( $T = 1353$  K pour  $L2_1 \leftrightarrow B2$  et  $T = 1463$  K pour  $B2 \leftrightarrow A2$  dans  $Fe_2VAl$  – [4]). Ainsi, un palier de recuit est réalisé à une température maximale de 1173 K pour éviter une transition vers une structure désordonnée de type B2.

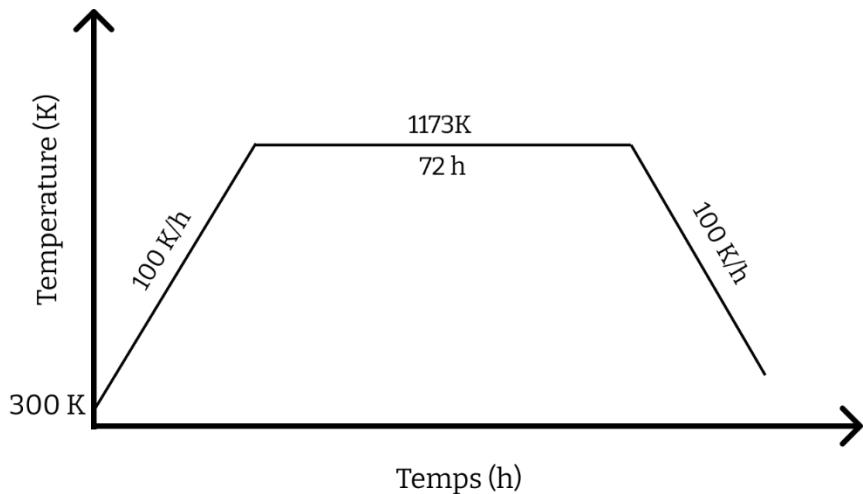


Figure 13: Cycle thermique subi par les échantillons préparés par fusion à l'arc. Un refroidissement au four est réalisé pour chaque échantillon.

Lorsque nous travaillons pour réaliser des alliages non-nanostructurés, la masse homogène obtenue est ensuite découpée à l'aide d'une scie Buehler à disque c-BN (pour cubic boron nitride). Nous discuterons plus bas de la mise en forme dans le cas des alliages nanostructurés. Ces découpes permettent d'obtenir un disque de diamètre 10 mm et un barreau de 10 mm de long. Nous présenterons en détail l'intérêt de ces dimensions dans la partie consacrée à la caractérisation des propriétés de transport.

### II.2.2 Broyage de $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03-y}\text{Ta}_y\text{Al}_{0,97} + x\% \text{ vol. d'additifs}$

Le broyage mécanique à haute énergie consiste à mettre dans une jarre, des précurseurs (sous forme de poudres ou de massifs) et des billes de broyages et d'agiter l'ensemble à haute vitesse. Au cours de ce processus, des chocs répétés entre les précurseurs et les billes dans leurs mouvements ont lieu. Lors de ces chocs, l'énergie cinétique transmise des billes aux précurseurs conduit à des déformations plastiques, à des fractures de grains et à des collages de grains. Dans le cas où plusieurs précurseurs sont utilisés, le broyage permet de réaliser une homogénéisation de l'ensemble. La Figure 14 présente de manière schématique les collisions entre la jarre et les billes de broyage au cours de mouvements de rotation. En fin de broyage, la poudre récoltée présente dans notre cas, une microstructure nanométrique.

Pour nanostructurer les alliages, deux voies de préparation ont été explorées : l'utilisation de pré-alliages de binaires Fe-Al et Fe-V et l'utilisation d'un précurseur homogène de Fe-V-Al. La première constitue une mécanosynthèse dans laquelle les chocs répétés des billes de broyage permettent de faire réagir les précurseurs. En considérant une réaction totale des précurseurs, la poudre en fin de broyage présente la composition souhaitée. L'utilisation de pré-alliages permet une diminution de la ductilité de certains alliages utilisés pendant la synthèse : l'aluminium, le tantal et le vanadium sont mélangés au fer avant le broyage. En effet, des études antérieures réalisées au laboratoire [5] indiquent que le vanadium et l'aluminium enrobent les billes de broyage et ne sont pas broyés lorsqu'introduits purs. Cela conduit ainsi à une perte de matière et la composition de poudre récoltée en fin de réaction est différente de la composition souhaitée. Dans les expériences de broyage réalisées au cours de cette thèse, 3 g de précurseurs concassés sont introduits dans les jarres sous forme de poudre ou de morceaux présentant une taille  $\sim 1$  mm. Le rapport massique entre les billes et la poudre est soit 16 ou 17. Ce rapport est communément appelé bpr, pour ball-to-powder ratio. C'est un paramètre qui, au même titre que la vitesse et le temps de broyage, permet d'optimiser la taille finale des grains et d'éviter d'éventuelles contaminations. En effet, il détermine aussi la fréquence des chocs entre les billes et entre les billes et la poudre. Nous reviendrons dans le Chapitre V. sur l'optimisation du bpr, de la vitesse ainsi que le temps de broyage. Pour éviter l'échauffement des jarres pendant le broyage à haute énergie, des pauses répétées de 1 minute sont réalisées toutes les 10 minutes.

Au cours de nos broyages, deux types de broyeurs et trois compositions de billes et de jarres sont utilisés. Le premier broyeur est un broyeur de la marque Fristch, de modèle *P7* et possède des jarres de volume  $\sim 50$  ml et des billes en acier de diamètre  $\sim 7$  mm. Le deuxième broyeur est un broyeur de marque Retsch, modèle *Emax*, et possède des jarres de volume 125 ml. Avec ce dernier, deux compositions de billes sont utilisées : des billes en zircone  $\text{ZrO}_2$  de diamètre  $\sim 12$  mm et des billes en carbure de tungstène WC de diamètre  $\sim 8$  mm. Ces matériaux ont été choisis pour leur dureté par rapport à nos pré-alliages. En effet, pour éviter des contaminations provenant des jarres ou des billes lors des impacts, des matériaux de grande dureté sont préférés. Le premier broyeur était placé à l'air, avec une manipulation des billes et des précurseurs en boite à gant. Le travail avec le second broyeur, placé en boite à gant, a été réalisé entièrement dans une atmosphère contrôlée. En effet, pour éviter des contaminations à l'oxygène, une fois les précurseurs concassés et introduits dans la jarre, l'ensemble est mis sous

vide et des purges répétées à l'argon sont réalisées. Ensuite, la fermeture de la jarre avant le broyage est faite en boite à gants, sous atmosphère contrôlée.

Pour l'étude de l'effet de l'ajout d'additifs (C, TiN, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), nous avons introduit 1 % volumique de nano-inclusions 1 heure avant la fin des broyages ; cela pour permettre une dispersion des nano-inclusions introduites sous forme poudre (agglomérée) et ainsi un mélange avec la poudre de l'alliage. Dans le Chapitre V. , nous reviendrons sur l'effet de la composition des jarres et des billes, ainsi que celui des additifs sur les propriétés de transport électronique et thermique.

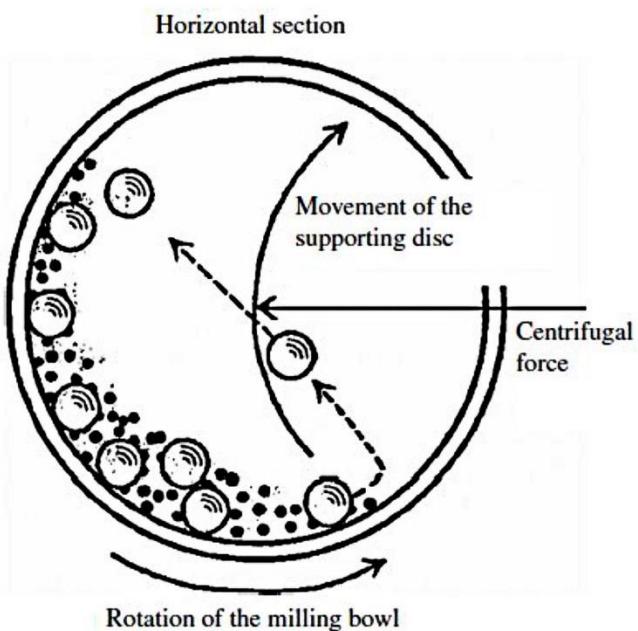


Figure 14: Représentation schématique du mouvement de rotation d'une jarre et des collisions répétées des billes de broyage sur la jarre.

### II.2.3 Densification de poudres broyées

Afin d'obtenir des matériaux densifiés, le frittage des poudres est indispensable. La méthode désormais répandue pour le faire est le frittage SPS (pour Spark Plasma Sintering). Cette méthode permet, par chauffage direct de la poudre par effet Joule, d'obtenir un matériau dense. L'intérêt de cette méthode par rapport à l'utilisation d'une presse à chaud par exemple, est la rapidité à laquelle se produit la densification. En effet, par l'action conjointe d'une pression uniaxiale et d'un courant pulsé, le processus se déroule en quelques minutes contre

quelques heures pour la pression à chaud pour obtenir une densité similaire. Ces temps de réaction très courts permettent une conservation de microstructures fines et d'obtenir des tailles moyennes de grains nanométriques. Bien que cette technique présente une avancée par rapport à d'autres méthodes, les premières études de l'action combinée de la pression et de la chaleur datent des années 1930 [6, 7]. En revanche, le procédé de SPS tel que nous l'utilisons date des années 1960, grâce au travail du groupe de Inoue [8]. Il demeure un procédé incontournable pour la réalisation de matériaux massifs nanostructurés ou mésostucturés.

La poudre est placée à l'intérieur d'un moule en graphite ou en carbure de tungstène et subit une pression et un courant pulsé par l'intermédiaire de deux pistons situés de part et d'autre du moule. Les pionniers de cette méthode ont décrit le processus comme formation d'un arc plasma autour des particules de la poudre. La Figure 15 montre une représentation schématique des étapes dans le processus. Selon cette théorie, par création d'un plasma, la surface des grains est nettoyée des impuretés adsorbées ou absorbées, la rendant fortement active et favorisant la densification [9, 10]. D'autres études indiquent que la formation de ce plasma conduit à l'augmentation des températures de surface, ce qui provoque des fusions locales des surfaces intergranulaires. Ces fusions conduiraient ainsi à la formation de ponts et favoriseraient les phénomènes de diffusion. En revanche, bien que cette théorie soit élaborée, il subsiste de nombreux débats dans la communauté sur l'existence de ce plasma au cours du frittage.

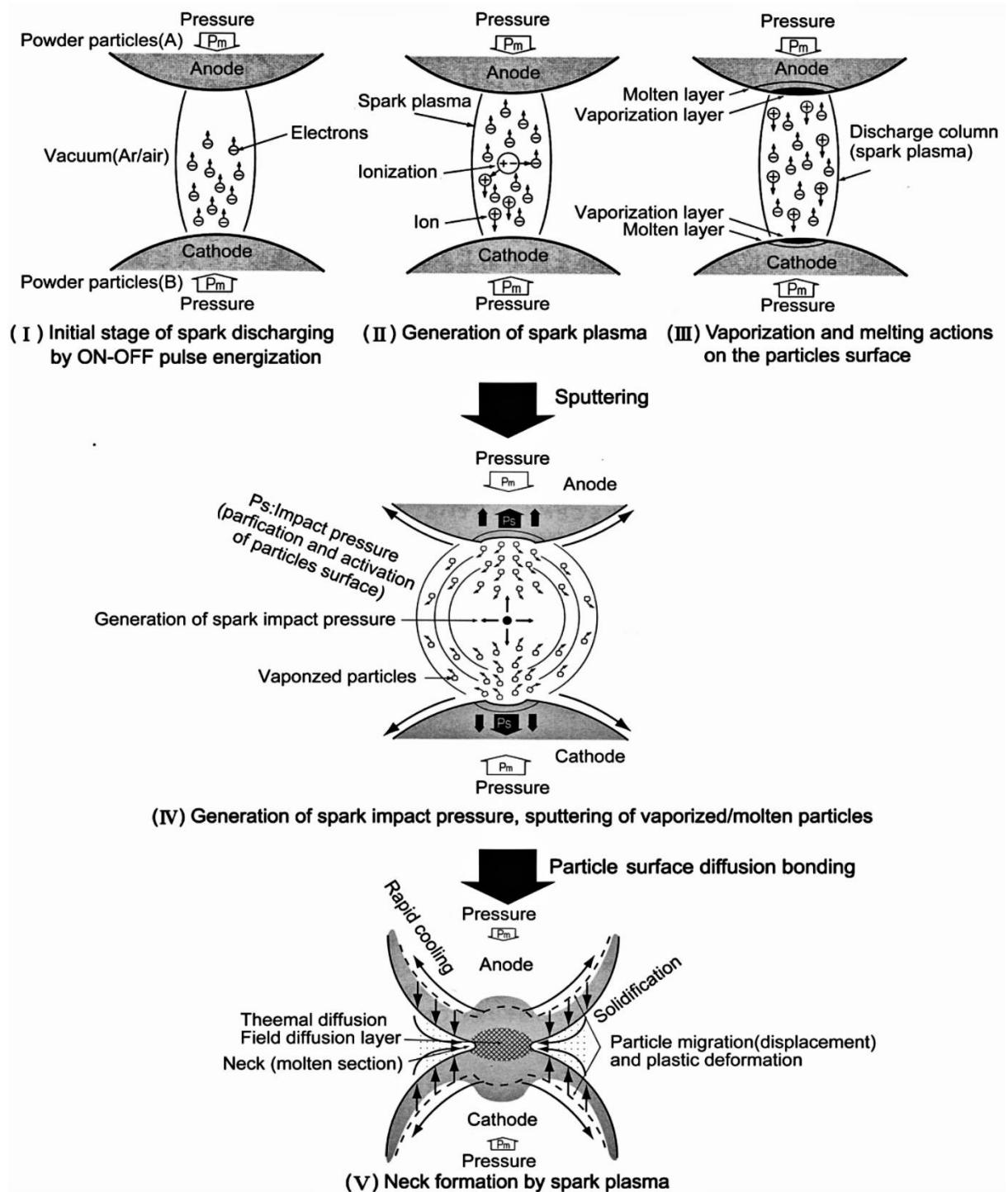


Figure 15: Représentation schématique de la formation de plasma entre deux particules de poudre au moment du frittage SPS.

L'appareil utilisé (Figure 16) pour les densifications est un *Dr Sinter 515S* commercialisé par la société SPS Synthex Inc. Il permet l'obtention d'un courant maximum de 1500 A et une force maximale de 50 kN. Lorsque cela est nécessaire, les expériences peuvent être menées sous vide primaire ( $p \sim 2 \times 10^{-2}$  mbar) ou sous atmosphère d'argon.



Figure 16: *Dr Sinter 515S* utilisé pour le frittage des poudres broyées manuellement et mécaniquement [11].

Les poudres sont introduites dans des moules de graphite, de diamètre  $\Phi = 10$  mm, à l'intérieur desquels une feuille de papyex (graphite) et une feuille de tantale sont intercalées. Ces feuilles sont également intercalées sur les faces internes des pistons. La feuille de papyex permet d'assurer le passage d'un courant et la feuille de tantale permet d'éviter des réactions chimiques à haute température entre la poudre et le moule en graphite. Dans une étude antérieure réalisée au laboratoire [5], l'absence de feuille de tantale avait conduit à la formation de carbures de vanadium ( $VC_x$ ). Il s'ensuit aussi un démoulage facile après le frittage.

Pour les échantillons présentant une taille de grains nanométriques, et préparés en boite à gant, une étape de pré-pressage est réalisée. Elle est réalisée à 300 K en boite à gants, sous atmosphère d'argon. A l'aide d'une presse hydraulique, une force de 8 kN (100 MPa) est appliquée entre les pistons du moule de diamètre  $\Phi = 10$  mm. Le moule est ensuite transporté dans une enceinte fermée en boite à gants pour éviter tout contact avec l'oxygène. Les moules sont ensuite sortis de l'enceinte fermée et introduits dans la chambre du SPS. Bien que le moule à cette étape soit en contact quelques secondes avec l'air, le pré-pressage de la poudre permet de minimiser le contact avec la poudre. La chambre SPS est ensuite mise sous un vide primaire.

La Figure 17 présente les profils de température et de pression subis par les poudres. Une pression maximale de 8 kN est atteinte au bout de 2 minutes et est maintenue pendant tout

le processus de frittage. La température est augmentée à raison de 100 K/min pour atteindre un maximum de 1273 K pendant un palier de 5 minutes et diminuée à la même vitesse. Sur le profil de température, on peut remarquer un bref ralentissement avant la température maximale. Ce ralentissement permet d'éviter de dépasser abruptement la température maximale programmée par un saut abrupt.

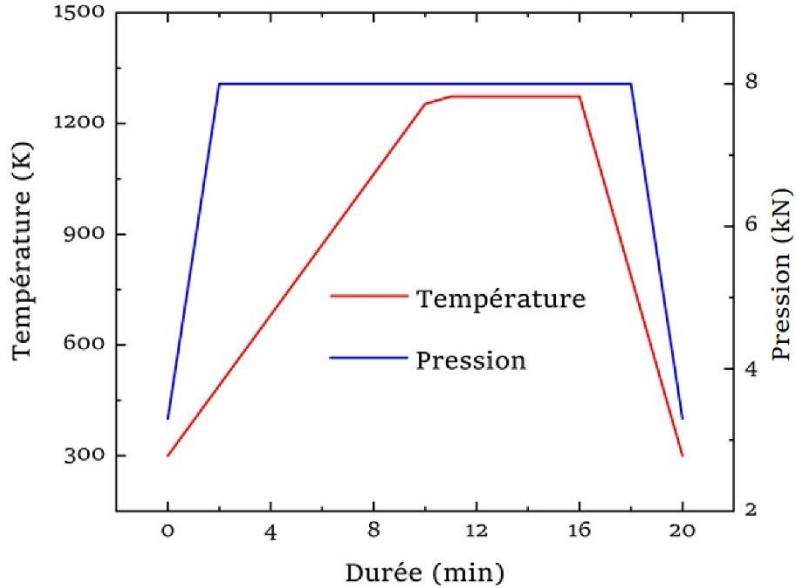


Figure 17: Profils de température et de pression au cours d'un frittage SPS.

La Figure 18 présente un profil caractéristique de la vitesse de déplacement des pistons en fonction de la température au cours du frittage. Nous pouvons également observer autour de 500 K un déplacement important des pistons. Ce déplacement résulte de la compaction de la poudre suite à la montée de la pression à la valeur maximale atteinte au bout de 2 minutes. On constate que le processus de frittage s'effectue entre 900 K et 1200 K. Cette valeur varie en fonction des paramètres utilisés au cours du broyage et de la composition de la poudre préparée. Il s'agit donc d'un paramètre pouvant être optimisé au cours des frittages.

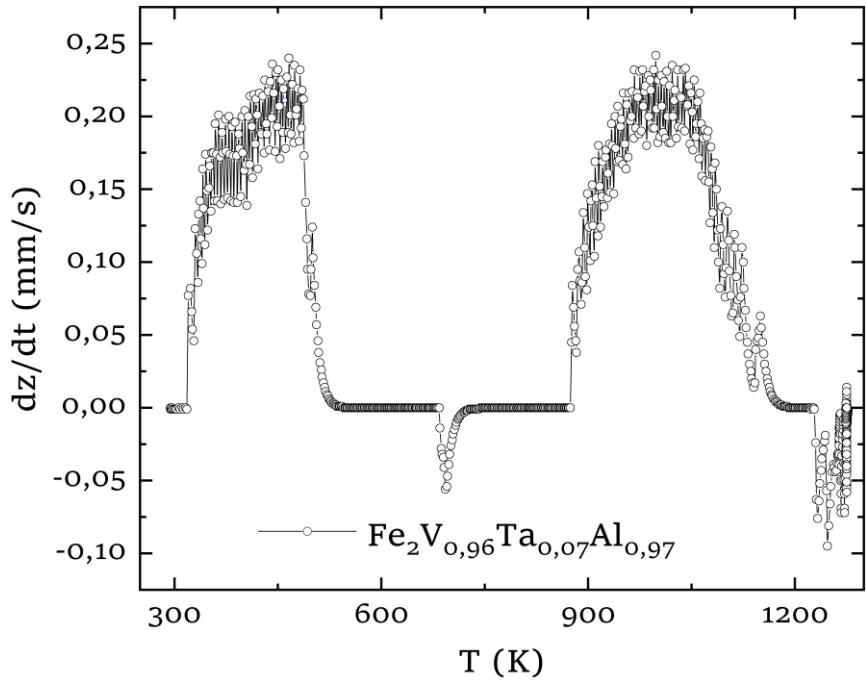


Figure 18: Profil caractéristique de la vitesse de déplacement des pistons pendant le frittage.

Comme annoncé précédemment, nous avons également procédé à l'ajout de nano-inclusions au cours de broyage. D'après la théorie présentée par Zener [12], l'ajout de ces nano-inclusions contribue à inhiber la croissance des grains au cours du frittage. En effet, d'après cette théorie, dans une poudre contenant des inclusions insolubles et immobiles, la force motrice nette de diffusion dépend de la taille des inclusions. La taille maximale atteinte par les grains de la poudre étant proportionnelle à celle des inclusions, des additifs contenant des grains nanométriques sont préférées. La Figure 19 présente de manière schématique, l'influence d'inclusions de faible taille sur une taille moyenne de grains en fin de frittage ainsi que les forces mises en œuvre.

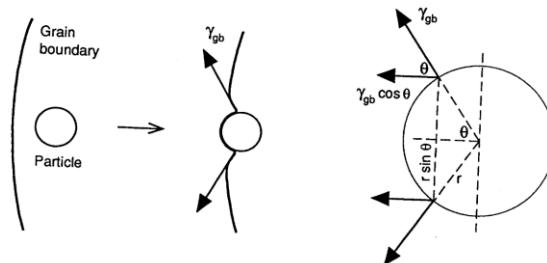


Figure 19: Représentation schématique de l'interaction entre une particule de faible taille et un joint de grain [12]. La particule de faible taille conduit à une force de retardement de croissance du grain.

Les équations (II.1) et (II.2) reprennent ces interactions et présentent les conclusions de cette théorie. L’interaction entre les particules et le joint de grain conduit à une force retardant le joint de grain  $F_{rf}$  et une force motrice  $F_d$  du joint de grain telles que :

$$F_{rf} = 3 f_v \frac{\gamma_{gb}}{2r} \quad (\text{II.1})$$

$$F_d = \frac{\gamma_{gb}}{D} \quad (\text{II.2})$$

avec,  $f_v$  est la fraction volumique des inclusions dans le solide,  $\gamma_{gb}$  l’énergie de surface entre le joint de grain et l’inclusion,  $r$  le rayon de la nano-inclusion,  $D$  la taille des grains. Lorsque ces dernières sont égales, on déduit :

$$D_{\text{équilibre}} = \frac{4}{3} \frac{r}{f_v} \quad (\text{II.3})$$

Ce modèle phénoménologique est en accord avec des modèles plus élaborés [13, 14]. Par contre, dans la pratique, la composition et la taille des agglomérats de nano-inclusions en plus de leur taille influencent les effets observés sur la taille de grains en fin de frittage. Dans le Chapitre V. , nous présenterons les résultats obtenus à partir de différentes compositions de nano-inclusions.

## II.3 Caractérisations chimique et structurale

### II.3.1 Diffraction des rayons X

Les caractérisations structurales (structure cristallographique et paramètre de maille) de tous les échantillons préparés ont été réalisées par diffraction des rayons X sur poudre (échantillons préparés au four à arc et poudres broyées mécaniquement) et sur massifs après polissage (échantillons frittés). Cette technique permet, dans la limite de détection, de déterminer la présence d'éventuelles phases secondaires et leurs paramètres de maille. Elle permet ainsi d'ajuster les paramètres de préparation et d'obtenir la phase souhaitée. Elle consiste à envoyer à différents angles, sur un échantillon mis sous forme de poudre ou de massif polycristallin, un faisceau de rayons X et d'observer la diffraction du rayonnement par les plans du réseau cristallin suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (\text{II.4})$$

avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire,  $\theta$  l'angle de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.

Comme énoncé plus haut, la diffraction des rayons X est utilisée pour déterminer les structures cristallographiques des phases présentes, leurs paramètres de maille ainsi que leurs compositions lorsqu'elles existent dans la base de données PDF-4 (PDF pour Powder Diffraction File). La position des pics de diffraction permet de remonter aux valeurs des paramètres de maille tandis que leurs intensités permettent la détermination de la position des atomes dans la maille. La largeur des pics quant à elle, permet de remonter à la taille des cristallites ainsi qu'au taux de micro-contraintes présentes dans l'échantillon. Ces différentes déterminations structurales sont facilitées par l'utilisation de programmes tels que EVA (Brucker) et Fullprof [15].

Le programme EVA, commercialisé par la société Bruker, est utilisé pour déterminer les phases présentes dans l'échantillon. Afin de trouver ces phases, nous fournissons en entrée au programme les différents éléments chimiques présents et ce dernier compare les combinaisons

de ces éléments chimiques à une base de données de structure cristallographiques. Cela permet d'identifier les phases présentes lorsqu'elles existent dans la base de données et d'obtenir leurs paramètres de mailles.

Le programme Fullprof [15] permet d'affiner les paramètres de maille et les positions des atomes en utilisant la méthode d'affinement Rietveld [16]. La diffraction des rayons X donne un diagramme caractérisé par des réflexions (pics d'intensité) à certaines positions. La méthode de Rietveld utilise la méthode des moindres carrés pour affiner un profil de diagramme théorique complet et le faire correspondre au profil mesuré. Elle est la méthode utilisée par défaut pour les déterminations structurales (paramètre de maille, position des atomes, ...). Pour la détermination des tailles moyennes des cristallites  $D$  ainsi que les taux de micro-contraintes  $\varepsilon$ , le tracé de Williamson-Hall [17] est utilisé. Cette méthode considère que l'élargissement des pics en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  est la résultante d'un élargissement induit par la taille des grains, et d'un élargissement induit par les microdéformations. Ce tracé, de formule  $\frac{\beta_e \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda}$ , représente  $\beta_e \cos(\theta) / \lambda$  en fonction de  $2 \sin(\theta) / \lambda$ , avec  $\beta_e$  la largeur intégrale et  $\lambda$  longueur d'onde du faisceau incident. Il permet ainsi de déconvoluer les contributions de la taille des grains de celles du taux de micro-contraintes sur la largeur intégrale des pics de diffraction. L'interpolation linéaire donne à l'origine la taille moyenne des cristallites ou « taille de Scherrer » et une pente égale à  $2\varepsilon$ .

Dans notre travail, nous avons utilisé un diffractomètre à focalisation Bragg-Brentano en configuration «  $\theta$ - $\theta$  ». Les poudres analysées proviennent soit de matériaux massifs broyés manuellement puis recuits ou de matériaux massifs broyés mécaniquement et non recuits. Les massifs analysés proviennent des poudres broyées puis frittées. Le diffractomètre *D8 Advance Da Vinci* de la marque Bruker est équipé d'un détecteur Lynxeye (multicanal 3°), d'une radiation CuK $\alpha$  ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54059 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54433 \text{ \AA}$ ) est utilisé de manière systématique entre 20° à 120° avec un pas d'enregistrement de 0,009° et une durée par pas de 2 secondes.

### II.3.2 Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons est une méthode de caractérisation complémentaire de la diffraction des rayons X. Dans cette analyse, les particules utilisées pour sonder la matière sont les neutrons, qui contrairement aux rayons X possèdent une masse ( $\sim 1,6749 \times 10^{-27} \text{ Kg}$  ;  $1839 \times m_e$ ) et un moment magnétique ( $\sim -1,913 \mu_n$ ).

Dans le cas des rayons X, qui sont une forme de radiation électromagnétique, des interactions ont lieu avec le nuage électronique des atomes. Les neutrons sont de charge électronique neutre et n’interagissent pas avec le nuage électronique des atomes : les neutrons interagissent directement avec les nucléons de l’atome. Dans le cas particulier de la diffusion magnétique, des interactions entre les neutrons et le nuage électronique des atomes est possible. En effet, le neutron de spin  $1/2$  est sensible aux champs magnétiques créés par les électrons non appariés présents dans le matériau étudié.

Les interactions, entre les neutrons et les nucléons, sont déterminées par les niveaux d’énergie nucléaire et la structure du noyau. Cela conduit à des longueurs de diffraction des neutrons qui semblent aléatoires dans le tableau périodique. Dans le cas des rayons X à contrario, puisqu’ils interagissent avec le nuage électronique des atomes, leurs interactions évoluent avec le nombre d’électrons  $Z$ . Pour les neutrons, deux voisins du tableau ou deux isotopes peuvent présenter des longueurs de diffraction des neutrons très différentes. Dans le cas de Fe ( $Z = 26$ ), V ( $Z = 23$ ) et Al ( $Z = 13$ ) les interactions des rayons X avec le Fe ou le V donne des signaux proches, tandis qu’aux neutrons, Fe ( $b = 9,45$ ), V ( $b = -0,382$ ) et Al ( $b = 3,45$ ) [18] présentent des sections efficaces de diffusion cohérente  $\sigma_{coh}$  ( $\sigma_{coh} = 4\pi \times |b|^2$ ) différentes.

Dans cette thèse, des expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées sur certains échantillons. Ces dernières ont été faites à l’Institut Laue-Langevin (ILL) sur la ligne D1B (de  $0,8^\circ$  à  $128,8^\circ$  par pas de  $0,1^\circ$  et une longueur d’onde  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ) à température ambiante ou en fonction de la température [19] par L. Laversenne et V. Nassif. La mesure à température ambiante est utilisée pour des échantillons du binaire Fe-V et des mesures de diffraction in-situ pour une poudre broyée mécaniquement. Pour la mesure in-situ, la température est variée de  $25^\circ\text{C}$  à  $550^\circ\text{C}$  en montée et en descente, avec  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les acquisitions des diffractogrammes sont réalisées toute les 5 minutes. L’intérêt de la diffraction des neutrons pour les alliages analysés Fe<sub>2</sub>VAL est double : pour les échantillons du binaire Fe-V, elle permet la détermination de la structure cristalline et des taux d’occupation des sites ; pour la poudre broyée, elle permet d’observer en fonction de la température les transitions de mise en ordre A2 → B2 → L<sub>21</sub> [4].

La Figure 20 présente de manière schématique la ligne D1B. Dans une expérience de diffraction, le faisceau polychromatique provenant du guide thermique est diffracté par les monochromateurs avec un angle d’attaque de  $44,22^\circ$  vers les positions de l’échantillon se trouvant à 3000 mm en aval. L’échantillon, une poudre polycristalline, chargée à l’intérieur d’une boîte cylindrique en vanadium, diffracte le faisceau incident monochromatique. Les

réflexions de Bragg sont mesurées par un multi-détecteur (PSD) avec 1280 cellules avec une séparation de  $0,1^\circ$ , couvrant la gamme angulaire de  $0,8$  à  $128,8^\circ$ . Un diagramme de diffraction complet est ainsi collecté alors que le détecteur reste immobile. Le collimateur oscillant radial (ROC) élimine les faisceaux de diffraction parasites des dispositifs de l'environnement de l'échantillon [19].

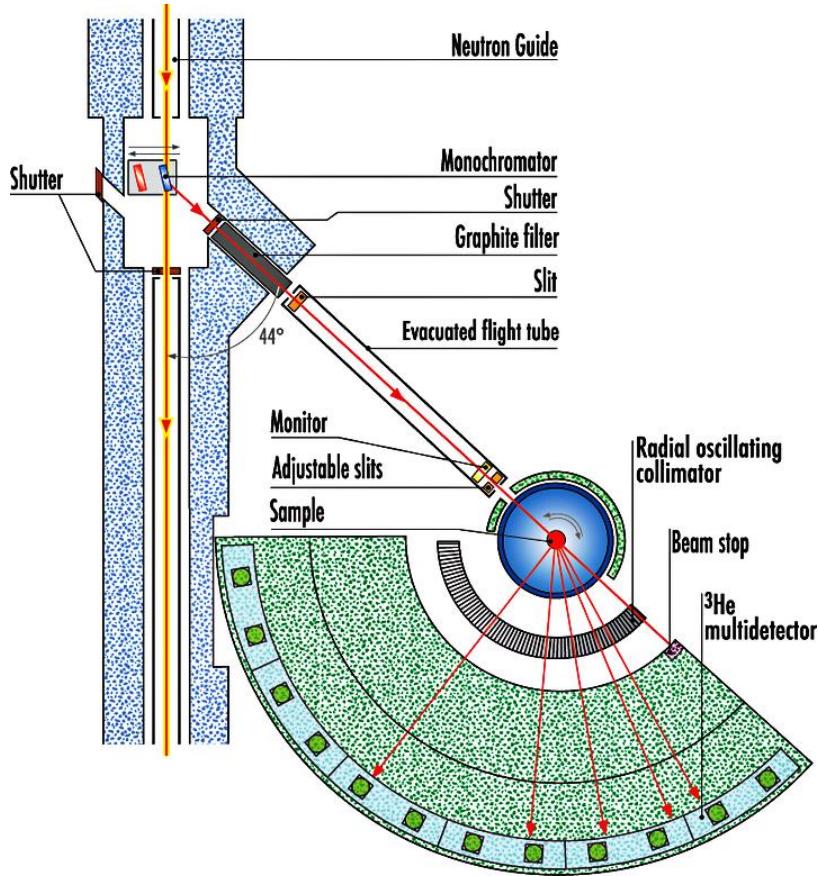


Figure 20: Représentation schématique de la ligne D1B avec un détecteur sensible à la position (PSD pour Position Sensitive Detector) avec 1280 cellules couvrant un total de  $128^\circ$ , et le collimateur oscillant radial (ROC pour Radial Oscillating Collimator) [19].

### II.3.3 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet une analyse basée sur les interactions électrons-matière sur un volume de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Par ces différentes interactions, il permet l'analyse de la topographie de surface ainsi que l'analyse de la composition de l'échantillon. Un faisceau d'électrons provenant d'un canon à électrons (électrons primaires) balaie la surface de l'échantillon. Les rayonnements émis de cette interaction entre les électrons et la matière peuvent ensuite être enregistrés par différents détecteurs. Parmi les rayonnements les plus couramment enregistrés, on note les électrons secondaires (SE pour Secondary Electron) pour le contraste topographique de la surface, les électrons rétrodiffusés (BSE pour Back-Scattered Electron) pour le contraste chimique et les rayons X pour les analyses de composition. La Figure 21 donne les rayonnements qui peuvent être obtenus lors d'une analyse au MEB ainsi que les « poires d'interaction » correspondantes avec l'échantillon examiné. De par la nature des rayonnements émis au cours des interactions électrons-matière, les profondeurs d'études varient et sont conditionnées par les tensions et intensités du faisceau incident utilisé.

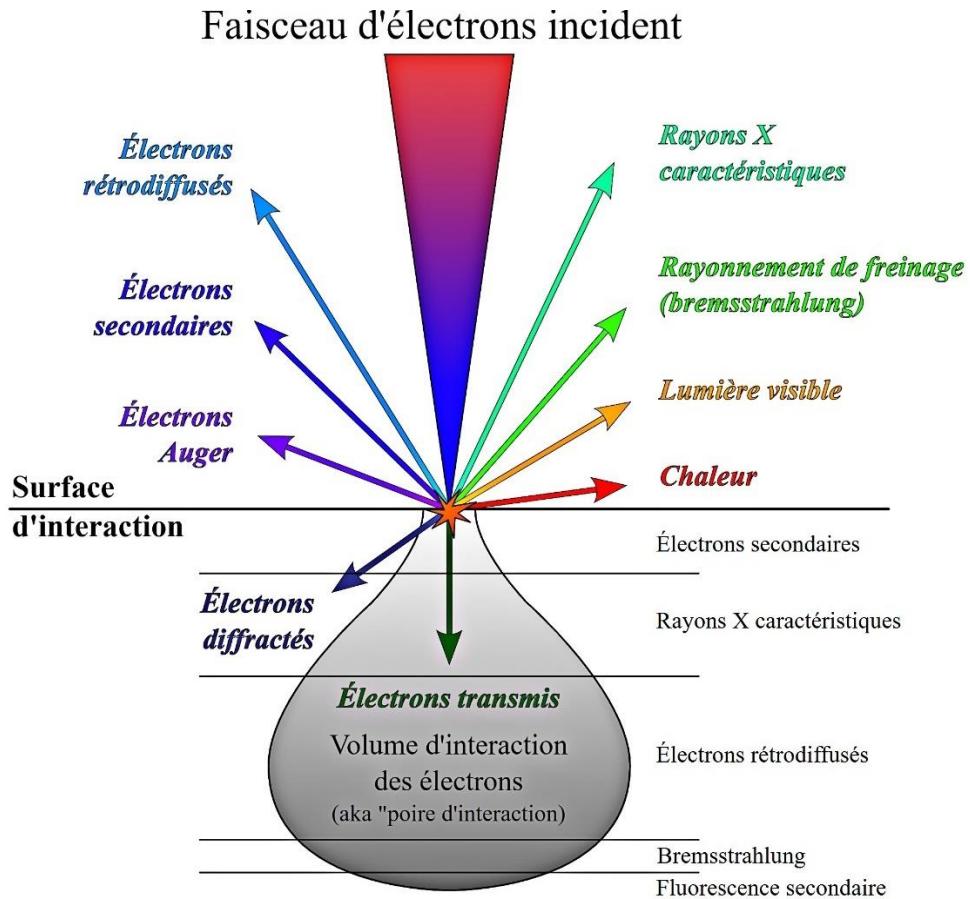


Figure 21: Interaction d'un faisceau d'électrons incident avec un échantillon solide [20].

Les électrons secondaires (SE pour Secondary Electrons) proviennent de la diffusion inélastique des électrons primaires et des atomes de la matière. Etant donné qu'une partie de leur énergie est perdue au cours de l'interaction, ils sont de faible énergie. Ainsi, seuls ceux émis près de la surface sont détectés. Leur profondeur d'interaction étant de quelques nanomètres, elle permet de sonder la topographie de l'échantillon étudié. Pour leur détection, les détecteurs LEI (Lower secondary Electron) et SEI (Upper secondary electron in-lens) situés respectivement dans la chambre et dans la lentille « objectif » du microscope sont utilisés. Les détecteurs LEI et SEI sont communément appelés détecteurs SE et In-Lens ou InLens. Le détecteur In-Lens étant situé dans la colonne du microscope, il est préféré au détecteur SE lorsque l'on désire travailler à faible intensité afin d'améliorer la résolution en profondeur. En effet, la diminution de l'intensité conduit à diminuer le diamètre du faisceau incident et la profondeur de pénétration des électrons. Une observation plus nette de la surface de l'échantillon est ainsi faite.

Les électrons rétrodiffusés proviennent de la diffusion élastique des électrons primaires et des atomes de la matière. En fonction de l'énergie des électrons du faisceau incident et des matériaux étudiés, ils peuvent pénétrer et sonder la matière sur 0,1 à 2  $\mu\text{m}$  de profondeur. Les interactions avec la matière ne dépendent pas de la morphologie de l'échantillon, elles sont proportionnelles au nombre atomique moyen  $Z$  de la zone analysée. Ainsi, plus le  $Z$  moyen est élevé et donc les atomes lourds, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés sera grand. Les zones à  $Z$  moyen élevé sont plus claires que les zones à  $Z$  moyen faible : l'image obtenue permet d'avoir une idée du contraste de la composition chimique de l'échantillon. Pour leurs détections, un détecteur YAG (Yttrium aluminium garnet,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) situé dans la chambre du microscope est utilisé. Ce détecteur est communément appelé détecteur BSE.

L'énergie perdue par les électrons secondaires est absorbée par l'échantillon. Cette absorption donne lieu à des transitions électroniques au sein des atomes constitutifs de l'échantillon. On peut notamment observer des transitions dans les couches atomiques (K, L, M) et l'émission de rayons X. Ces rayons X, caractéristiques des atomes qui les émettent, permet de déterminer les éléments constitutifs de l'échantillon et de manière quantitative ou semi-quantitative leurs proportions. En effet, l'analyse de la décomposition de ces rayons X sur une échelle d'énergie, ou spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (EDS pour Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), permet de faire une analyse qualitative rapide, ou en employant des échantillons standards de référence (ou témoins) de faire des analyses quantitatives.

L'analyse EDS permet de déterminer la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon. Selon le mode de mesure utilisé, il est possible de déterminer la composition élémentaire en un point précis, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie chimique d'une surface. De par la nature de l'interaction, cette analyse est toutefois plus ou moins précise en fonction de la nature chimique des éléments. Pour les éléments chimiques « légers », typiquement ayant des  $Z$  inférieurs au  $Z$  du sodium Na, l'analyse peut manquer de fiabilité.

Dans notre travail, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage *MERLIN* commercialisé par la société Carl Zeiss. En plus des détecteurs classiques BSE et SE, il est équipé d'un système permettant de faire des analyses EDS. Pour l'observation des poudres broyées, nous les disposons sur un ruban double faces carbonées et conductrices. Pour les échantillons frittés, des observations des faciès de rupture frais sont réalisées. Pour l'étude des échantillons à grains micrométriques (obtenus par fusion au four-à-arc), les observations sont

faites sur des surfaces finement polies et enrobées dans des résines en carbone conductrices. L'utilisation de résines ou de rubans carbonés conducteurs permet l'évacuation des charges qui s'accumulent sur la surface de l'échantillon. Au cours des expérimentations, les électrons sont accélérés à l'aide d'une tension de 15 kV et d'une intensité de 1,2 nA (pour les massifs) ou 180 pA (pour les poudres) et les détecteurs SE, In-Lens et BSE sont utilisés. Une distance entre l'échantillon et la dernière pièce polaire de la lentille, ou distance de travail (WD pour Working Distance) d'environ 10 mm est maintenue au cours des analyses.

#### **II.3.4 Microsonde de Castaing**

La microsonde de Castaing ou EPMA (pour Electron Probe Micro-Analysis) permet une analyse basée sur les interactions électrons-matière. Elle consiste à bombarder un échantillon d'électrons et d'analyser les rayonnements X issus de ces interactions. En effet, lorsque le faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon, des collisions inélastiques se produisent et une partie de l'énergie perdue par les électrons est absorbée par les atomes ; ces atomes sont dits « excités ». Lorsque l'énergie absorbée est égale ou supérieure au travail de sortie, un électron est éjecté de l'atome. Dans le cas où l'électron éjecté est proche du cœur, un électron d'une couche externe se déplace vers une couche de plus faible énergie et l'atome émet un photon. L'énergie du photon émis, appartenant aux rayons X, est caractéristique de la transition observée et de la nature chimique de l'atome. La Figure 22 et la Figure 23 présentent une représentation schématique d'une microsonde et la microsonde utilisée au laboratoire respectivement.

L'analyse de la décomposition de ces rayons X peut se faire soit sur une échelle d'énergie (EDS) ou sur une échelle de longueur d'onde (WDS pour Wavelength dispersive spectroscopy). Dans le premier cas, le détecteur produit des pics de tension proportionnels à l'énergie des rayons X et dans le second, les rayons X sont séparés par diffraction sur un cristal. Afin d'obtenir des compositions quantitatives, la microsonde requiert l'utilisation des témoins chimiques et compare l'intensité émise par ces derniers à celles issues de l'échantillon.

Pour ce travail, nous avons utilisé la microsonde *CAMECA SX-100* commercialisée par la société CAMECA. Elle est composée d'un canon à électron qui utilise une cathode de tungstène et délivre une tension de 15 keV. Cette tension permet de sonder la matière à une profondeur d'un micromètre environ. Pour l'analyse, les échantillons sont tout d'abord enrobés

dans l'alliage de Wood (ou alliage de Lipowitz) qui présente un point de fusion autour de 350 K. Une série de polissage au papier abrasif SiC, conclue par un polissage sur un disque feutré à l'aide d'une solution diamantée de  $\frac{1}{4}$  de microns permet d'obtenir une surface plane et poli « miroir » pour la microsonde.

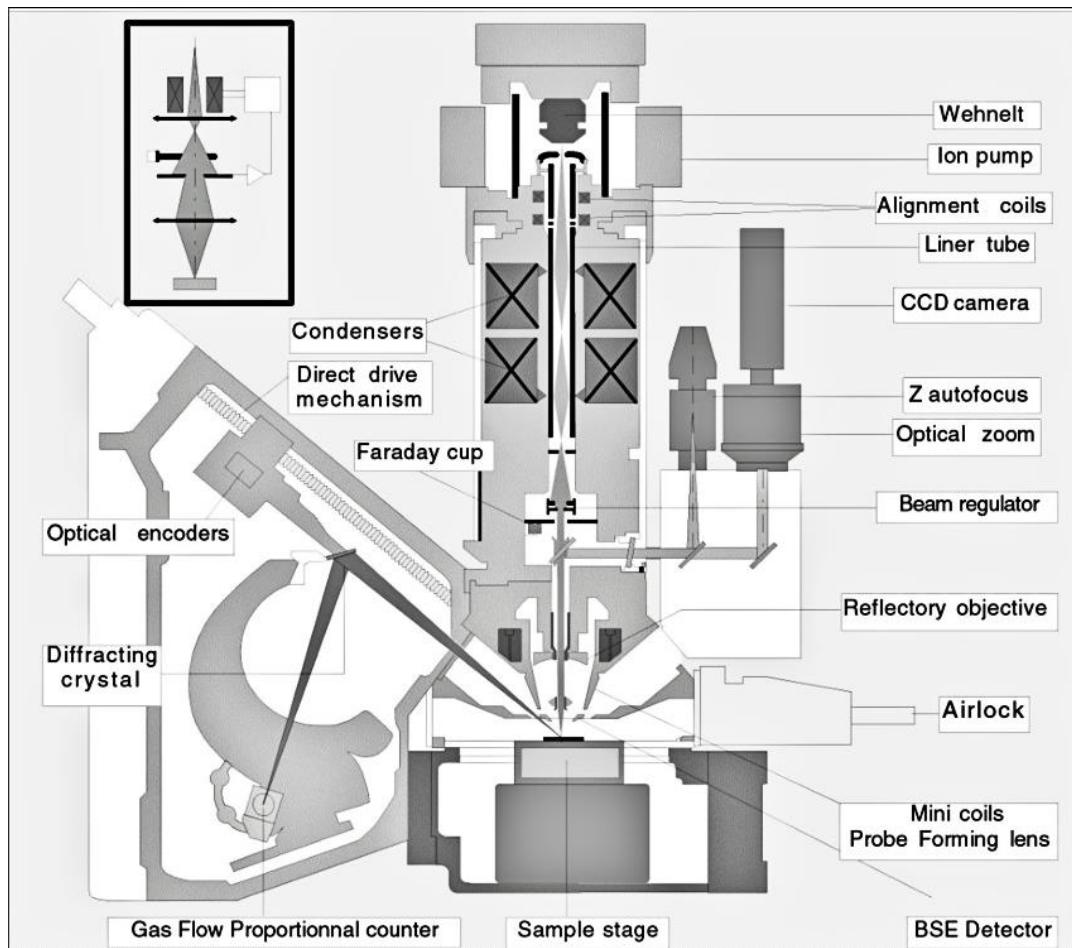


Figure 22: Représentation schématique d'une microsonde de Castaing [21].

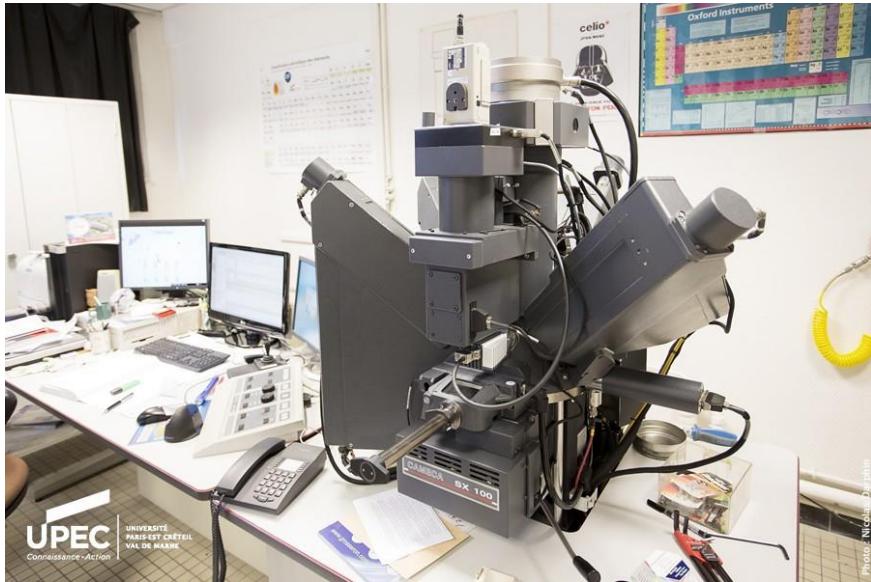


Figure 23: Microsonde de Castaing utilisée pour l'analyse de composition des échantillons [22].

### II.3.5 Microscope électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission MET (TEM pour Transmission Electron Microscope) permet une analyse basée sur les interactions électrons-matière traversant l'échantillon. Elle consiste à projeter sur un échantillon de faible épaisseur ( $< 100$  nm), un faisceau d'électrons de haute énergie (plusieurs centaines de keV) et d'analyser les électrons transmis et diffractés. Elle permet ainsi une observation de la taille des particules à une échelle nanométrique, l'analyse de leur morphologie ainsi que l'analyse de leur composition.

Pour ce travail, nous avons utilisé le microscope *Tecnai F20* (Figure 24). Il est composé d'un canon à effet champ (FEG), d'un dispositif de balayage (STEM) et d'un détecteur EDX pour l'analyse qualitative. Les analyses sont faites sur des poudres et sur des échantillons massifs. Pour les poudres nanométriques, elles sont tout d'abord diluées dans un pilulier avec de l'éthanol et dispersées à l'aide des ultrasons. Une partie de la solution dispersée est ensuite projetée sur une grille de cuivre contenant des fibres de carbone à l'aide d'une seringue à usage unique. La grille de cuivre est ensuite séchée à température ambiante et introduite dans la chambre du microscope. Pour les échantillons massifs, la préparation consiste à les polir mécaniquement jusqu'à l'obtention de lames minces (épaisseur de  $\sim 100$   $\mu\text{m}$  et diamètre de  $\sim 3$  mm). Ces lames minces sont ensuite amincies à l'aide d'un électro-polisseur double jet STRUERS Tenupol-5 avec une tension de 10 V et une température de  $-25$   $^{\circ}\text{C}$ . La solution

d'électrolytes utilisée est composée de 67 % de méthanol et de 33 % d'acide nitrique, selon une préparation de Ferreiros et al. [23]. La détermination des tailles moyennes des cristallites est ensuite réalisée à l'aide du logiciel ImageJ sur une statistique d'environ 200 cristallites.



Figure 24: Microscope électronique en transmission Tecnai utilisé pour l'analyse de composition des échantillons [24].

## II.4 Caractérisation des propriétés de transport

### II.4.1 Résistivité électrique

La résistivité électrique est une propriété fondamentale permettant de quantifier la “force” avec laquelle un matériau s’oppose à la circulation d’un courant électrique. Pour la mesurer en fonction de la température dans un matériau thermoélectrique, un contrôle précis de cette grandeur est nécessaire. En effet, une différence de température sur le matériau induit une tension supplémentaire par effet Seebeck. Dans notre travail, deux systèmes sont utilisés pour mesurer la résistivité. Le premier pour la gamme de températures 300 – 600 K et le second pour la gamme de températures 5 – 300 K

Le montage utilisé pour faire la mesure de 300 – 600 K est un montage conçu et réalisé au laboratoire [25]. Il s’inspire du montage initialement élaboré par Littleton [26] et utilise la méthode basée sur 4 contacts. La Figure 25 donne une représentation schématique des pièces constitutives de ce montage. Il est constitué de deux demi-cylindres en molybdène (1) séparés par un espace de 2 mm. Chaque demi-cylindre contient une cartouche chauffante (2) pouvant délivrer un chauffage suffisant pour atteindre 1200 K.

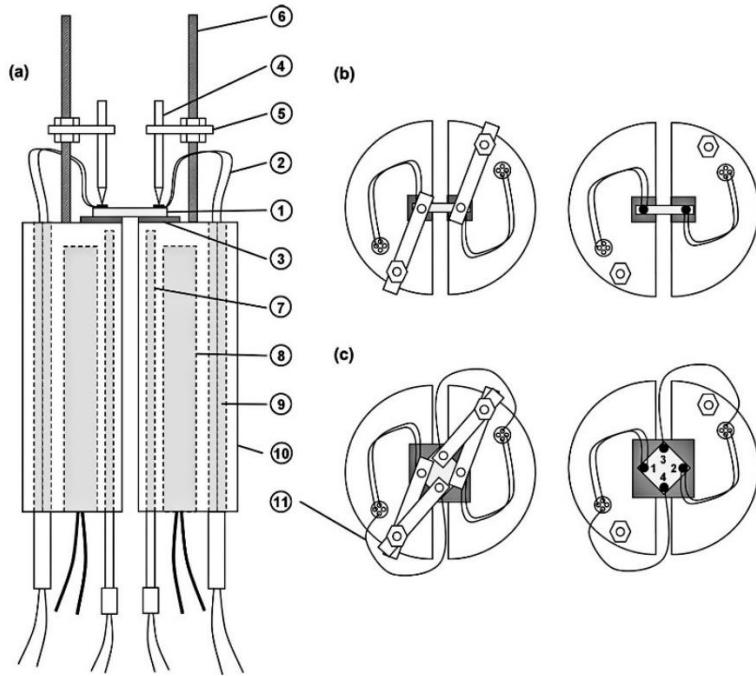


FIG. 1. (a) and (b). Scheme of principle of the apparatus for Seebeck coefficient measurement (a: side view and b: top views). (c) Top views of the scheme of principle of the resistivity measurement system. (1) sample; (2) type N thermocouple; (3) alumina pad; (4) mullite rod; (5) Macor beam; (6) metallic threaded rod; (7) type K thermocouple; (8) heating cartridge; (9) ceramic feedthrough; (10) molybdenum half-cylinder; (11) platinum wire.

Figure 25: Représentation schématique des pièces constitutives du montage de mesure de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck entre 300 - 600 K [25].

Pour les mesures de résistivité, les échantillons de dimensions  $\sim 10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  sont disposés sur une plaque en alumine et l'ensemble est placé à cheval entre les deux demi-cylindres. La plaque en alumine permet d'assurer une isolation électrique. L'échantillon est ensuite monté dans la géométrie van Der Pauw [27]. Dans cette géométrie, 4 contacts ponctuels sont placés sur un échantillon de forme carrée ou circulaire, et d'épaisseur uniforme tous les  $90^\circ$  (Figure 25.c). Deux contacts sont utilisés pour le passage d'un courant et les deux autres pour la mesure de la tension.

Dans un matériau thermoélectrique, la mesure de la résistivité nécessite de s'affranchir d'effets parasites. En effet, le passage d'un courant  $i$  entraîne une différence de température  $\Delta T$  par effet Peltier. Ce gradient thermique entraîne en retour la création d'une tension de Seebeck proportionnelle à  $(\alpha - \alpha_{\text{fils}}) \times \Delta T$ , avec  $\alpha$  et  $\alpha_{\text{fils}}$ , les coefficients Seebeck du matériau et des fils de contact. La tension mesurée est ainsi une somme d'une contribution ohmique  $R \times i$  et de Seebeck  $(\alpha - \alpha_{\text{fils}}) \times \Delta T$ . Ainsi, deux mesures de tension avec des valeurs de courant  $+i$  et  $-i$  sont réalisées et une moyenne pondérée permet de s'affranchir de cette asymétrie thermique et d'annuler la contribution de l'effet Seebeck. Pour s'affranchir de la contribution de l'effet Peltier, le courant de mesure est délivré par un générateur de courant alternatif.

Une fois ces effets compensés, la détermination de la résistivité se fait par l'application de la formule de van Der Pauw :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \times \frac{R_{13,42} + R_{32,14}}{2} \times f \quad (\text{II.5})$$

avec  $d$  l'épaisseur de l'échantillon,  $R_{13,42}$  la résistance déterminée en faisant passer un courant par les points 1-3 et en mesurant la tension aux points 4-2,  $R_{32,14}$  la résistance déterminée en faisant passer un courant par les points 3-2 et en mesurant la tension aux points 1-4, et  $f$  un facteur correctif valant 1 lorsque  $R_{13,42}/R_{32,14} \leq 1,5$ .

Les résistivités dans la gamme de température 5 K – 300 K sont mesurées à l'aide d'un système de mesure de propriétés physiques (PPMS pour Physical Property Measurement System) commercialisé par Quantum Design. Pour cet appareil, les échantillons sous forme de disques ou de barreaux sont préparés sur des « pucks » comme illustré dans la Figure 26. Les disques sont montés dans la géométrie van Der Pauw, similairement au montage précédent. Les barreaux sont préparés en disposant 4 contacts électriques perpendiculaires à l'axe principal du barreau et situés sur des lignes d'iso-potentiels. Les contacts sont réalisés à l'aide de fils d'or, de diamètre 50  $\mu\text{m}$ , collés à l'époxy chargée par des particules d'argent. Ces contacts sont ensuite soudés à l'aide d'étain sur les « pucks » aux bornes  $i+$ ,  $i-$ ,  $V+$  et  $V-$  comme dans une mesure conventionnelle de résistivité. Le « puck » est ensuite introduit à l'aide d'une canne dans une enceinte saturée d'hélium gazeux.

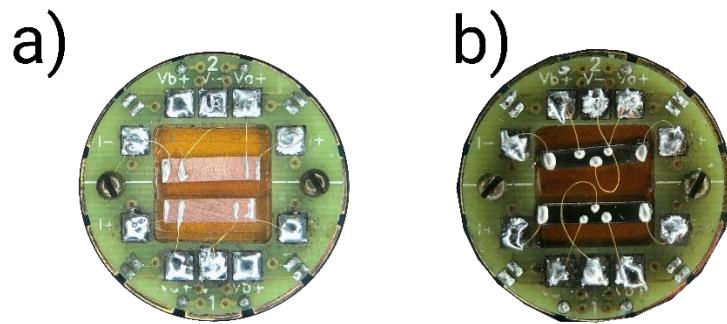


Figure 26: Contacts sur un « puck » pour la mesure de (a) la résistivité sur deux barreaux de cuivre (b) la mesure de la résistivité de Hall sur 2 barreaux d'alliages à base de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ .



Figure 27: PPMS utilisé pour les mesures de résistivité électrique et de résistivité de Hall des échantillons dans la gamme 2,5 K à 300 K [22].

#### II.4.2 Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck permet de quantifier la différence de potentiel générée par un matériau lorsque ce dernier est soumis à une différence de température. En théorie, cette valeur est la plus simple à quantifier. En effet, l'on applique un gradient thermique sur le matériau et l'on mesure la tension à vide générée. Néanmoins, il est facile d'introduire des erreurs expérimentales dans sa détermination. Le contrôle du gradient thermique sur l'échantillon est primordial. Le montage utilisé pour nos échantillons, dans la gamme de température 300 K – 600 K, est le même que celui présenté dans le cas de la résistivité. Pour la mesure du coefficient Seebeck, les échantillons sont mesurés sous forme de barreau. La méthode de mesure utilisée est la méthode différentielle. Par opposition à la méthode intégrale, qui s'applique sur une région étendue, elle permet une détermination de grandeurs physiques en un point et est adaptée pour les échantillons de faible taille. La taille des échantillons entraîne également l'utilisation de 4 sondes : une faible taille de l'échantillon entraîne des difficultés de régulation de la température et d'application de gradients. Une vue schématique de ce montage est présentée à la Figure 25.b. Les barreaux sont disposés entre les deux hémi-cylindres en

molybdène et séparés de ces derniers par deux plaques en alumine à chaque extrémité. Deux paires de thermocouples K et N sont utilisés pour le contrôle de la température. La première est utilisée pour le contrôle de la température sur les deux hémicylindres et permet d'éviter une surchauffe du montage. La seconde en nisil-nicrosil permet la mesure de la température, du gradient thermique  $\Delta T$  sur l'échantillon, et la mesure de la tension de Seebeck  $\Delta V$ . A partir de ces grandeurs, on déduit le coefficient Seebeck  $\alpha$  suivant la relation :

$$\alpha = \alpha_{fils} + \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{II.6})$$

Pour la gamme de mesure 110 K – 300 K, le coefficient Seebeck est mesuré à l'aide d'un autre dispositif conçu et développé au laboratoire. La mesure repose sur le même principe que précédemment, avec cette fois des thermocouples brasés à l'échantillon. Dans ce dispositif, une canne contenant l'échantillon est introduite dans un Dewar d'azote liquide. Le contrôle de la température est réalisé à l'aide d'un moteur qui permet d'ajuster la hauteur de la canne dans le Dewar.

#### II.4.3 Conductivité thermique

Les mesures de conductivité thermique sont déterminées à partir des mesures de diffusivités de l'échantillon. La détermination de la diffusivité d'un échantillon est réalisée par la méthode laser flash initialement décrite par Parker et al. [28]. L'appareil utilisé pour réaliser la mesure est le « laser flash » *LFA 427* commercialisé par Netzsch et installé à Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO, Orsay). Dans ce dernier, l'échantillon sous forme de disque d'épaisseur constante  $d$ , et de diamètre 10 mm est introduit dans un four et l'enceinte mise sous argon après 3 purges. Le principe de fonctionnement du laser flash est illustré sur la Figure 28. Il est constitué d'un laser et d'un détecteur infrarouge (IR). A l'aide du laser, un pulse de lumière est envoyé sur l'une des faces de l'échantillon. Ce pulse de lumière provoque un échauffement supplémentaire (en plus de celui du four) de l'échantillon et cette élévation de température rapide et transitoire est mesurée à l'aide du détecteur infrarouge sur l'autre face de l'échantillon. Dans le cas idéal, l'élévation de la température sur l'échantillon

serait monotone et une mesure simple de la température sur l'autre face serait suffisante. Dans la réalité, au cours de la mesure, l'échantillon perd de la chaleur et des corrections mathématiques [29, 30] sur la valeur mesurée sont faites. Ces corrections permettent de remonter à la valeur de la diffusivité thermique via le temps nécessaire pour que la moitié de l'échantillon atteigne le pic de température. Les relations permettant de déterminer la diffusivité ( $\alpha$ ) et la conductivité thermique ( $\lambda_{ph}$ ) en fonction de la température sont les suivantes :

$$\alpha = \frac{1,37 \cdot d^2}{\pi \cdot t_{1/2}} \quad (\text{II.7})$$

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot \rho(T) \cdot C_p(T) \quad (\text{II.8})$$

avec  $\rho$  et  $C_p$  la masse volumique et la chaleur spécifique à pression constante respectivement. Pour les échantillons de cette thèse, la valeur de  $C_p$  est donnée par la loi de Dulong et Petit. Cette loi stipule que la chaleur spécifique d'une mole d'atomes à l'ambiance vaut  $3R$ , avec  $R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$  la constante des gaz parfaits.

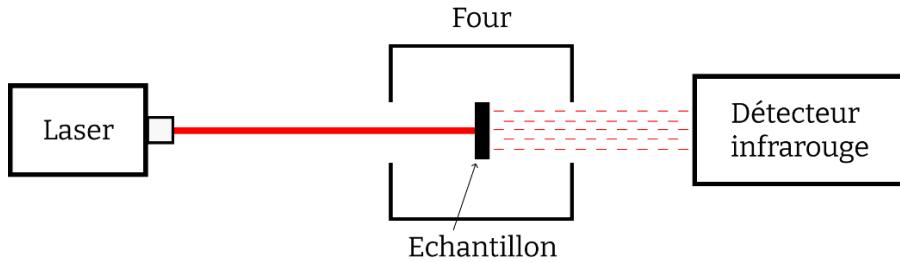


Figure 28: Représentation schématique du mode de fonctionnement du laser flash.

## II.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'exposer les méthodes de caractérisations physiques et chimiques utilisées au cours de cette thèse. Les méthodes de synthèse et de mise en forme des alliages massifs ont été aussi présentées. Des détails sur les appareils de mesures ainsi que sur les formes et aspects des échantillons avant mesures ont également été présentés. Les alliages dans la « première partie » de cette thèse sont préparés par des fusions au four à arc ou au four à induction. Dans la « seconde partie », une combinaison fusion au four à arc, broyage mécanique et frittage a été mise en œuvre.

Les analyses de compositions sont réalisées par microsonde de Castaing. Afin de sonder les échantillons à différentes échelles, cette dernière est complétée par l'utilisation de la diffraction des rayons X (ou de neutrons) et des analyses au microscope électronique à balayage. Ces différentes analyses permettent de sonder la matière par l'utilisation de phénomènes d'interaction du faisceau incident avec cette dernière. Pour les échantillons broyés puis frittés, des observations ont été réalisées sur poudres et sur massifs densifiés par microscopie électronique en transmission.

Les mesures de propriétés de transport ont également nécessité l'utilisation de plusieurs équipements. La mesure de résistivité est réalisée à l'aide d'un dispositif développé au laboratoire (dans la gamme 300 K – 600 K) et le PPMS pour les basses températures (dans la gamme 120 K - 300 K). Ce dernier (PPMS) est également utilisé pour réaliser les mesures de résistivité de Hall. La mesure du coefficient Seebeck utilise deux dispositifs développés au laboratoire (dans les gammes 120 K – 300 K et 300 K – 600 K). La conductivité thermique des alliages est déterminée à partir des mesures de diffusivités thermiques réalisées à ICMMO de Orsay. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour la détermination des facteurs de mérite des matériaux thermoélectriques.

Pour une lecture contextuelle des études menées au cours de cette thèse, de plus amples détails sur les méthodes de synthèses (mise en forme, vieillissement des alliages, ...) ou de caractérisations des alliages seront donnés dans les chapitres suivants.

## Références

1. Webelements, *The periodic table of the elements*, <https://www.webelements.com> (consulté le 15 décembre 2021).
2. M.S. Benyahia, *Skutterudites thermoélectriques nanostructurées*, Université de Créteil, 2016PESC1088 (2016).
3. Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, *Plateforme Élaboration Métallurgique*, <https://www.icmpe.cnrs.fr/plateformes/elaboration-metallurgique-eme> (consulté le 12 décembre 2021).
4. S. Maier, S. Denis, S. Adam, J.-C. Crivello, *et al.*, *Order-disorder transitions in the Fe<sub>2</sub>VAL Heusler alloy*, *Acta Materialia* **121** (2016).
5. R. Melloul, *Nanostructuration d'un alliage thermoélectrique à bas coût*, Master 2 "Matériaux pour l'énergie et les transports", Université de Créteil (2016).
6. S.L. Hoyt, *Improvements in or relating to hard metal compositions and methods of making the same.*, GB 288521 (1927).
7. Taylor G.F., *Apparatus for Making Hard Metal Compositions.*, 1,896,854 (1933).
8. K. Inoue, *Electric-discharge sintering*, US 3241956 (A) (1963).
9. W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, *et al.*, *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity*, *Materials Science and Engineering A* **394** (2005).
10. J.R. Groza, A. Zavaliangos, *Nanostructured bulk solids by field activated sintering*, *Reviews on Advanced Materials Science* **5** (2003).
11. Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, *Plateforme Frittage Flash*, <https://www.icmpe.cnrs.fr/plateformes/frittage-flash-plateforme-regionale> (consulté le 12 décembre 2021).
12. M.N. Rahaman, *Grain growth and microstructural control (Ch. 9)*, Ceramic processing and sintering, Marcel Dekker, New York (1995).
13. N. Louat, *The resistance to normal grain growth from a dispersion of spherical particles*, *Acta Metallurgica* **30** (7) (1982).
14. G. Couturier, R. Doherty, C. Maurice, R. Fortunier, *3D finite element simulation of the inhibition of normal grain growth by particles*, *Acta Materialia* **53** (4) (2005).
15. J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF*, *Physica B* **192** (1993).
16. H.M. Rietveld, *The Rietveld method*, *Physica Scripta* **89** (9) (2014).
17. G.K. Williamson, W.H. Hall, *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*, *Acta Metallurgica* **1** (1953).
18. NIST, *Neutron scattering lengths and cross sections*, <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths> (consulté le 12 décembre 2021).
19. I. Laue-Langevin, *D1B*, <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d1b/description/instrument-layout> (consulté le 12 décembre 2021).
20. Wikipedia, *Electron interactions*, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron\\_interactions.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_interactions.svg) (consulté le 12 décembre 2021).
21. E. Gaillou, *Les saphirs du Massif Central : Etude minéralogique des saphirs du Sioulot, du Mont Coupet et du Menoyer*, MINES ParisTech (2003).
22. Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, *Plateforme Mesures et Analyse des Matériaux*, <https://www.icmpe.cnrs.fr/plateformes/mesures-et-analyse-des-materiaux-mam> (consulté le 12 décembre 2021).
23. P.A. Ferreiros, P.R. Alonso, G.H. Rubiolo, *Coarsening process and precipitation hardening in Fe<sub>2</sub>AlV-strengthened ferritic Fe<sub>76</sub>Al<sub>12</sub>V<sub>12</sub> alloy*, *Mater. Sci. Eng., A* **684** (2017).

24. Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, *Plateforme Microscopies*, <https://www.icmpe.cnrs.fr/plateformes/microscopie-mic> (consulté le 12 décembre 2021).
25. O. Rouleau, E. Alleno, *Measurement system of the Seebeck coefficient or of the electrical resistivity at high temperature*, Review of Scientific Instruments **84** (10) (2013).
26. R.T. Littleton IV, J. Jeffries, M.A. Kaeser, M. Long, *et al.*, *High temperature transport probe for thermopower and resistivity measurements*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **545** (1999).
27. L.J. van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Review **20** (1958).
28. W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*, Journal of Applied Physics **32** (9) (1961).
29. J.A. Cape, G.W. Lehmann, *Temperature and finite pulse time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity*, Journal of Applied Physics **34** (1963).
30. R.D. Cowan, *Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures*, Journal of Applied Physics **34** (4) (1963).



# Chapitre III. Optimisation des propriétés thermoélectriques de Fe<sub>2</sub>VAL

|   |            |
|---|------------|
| <b>III.1 Vue d'ensemble .....</b>   | <b>85</b>  |
| <b>III.2 Revue bibliographique .....</b>  | <b>85</b>  |
| <b>III.3 Microstructure des alliages auto-substitués.....</b>   | <b>93</b>  |
| <b>III.4 Facteur de puissance dans les alliages auto-substitués .....</b>   | <b>100</b> |
| III.4.1 Propriétés de transport électrique à température ambiante. ....   | 100        |
| III.4.2 Evolution des propriétés de transport électronique avec la température .....  | 103        |
| <b>III.5 Masse effective des porteurs et optimisation de PF dans Fe<sub>2</sub>V<sub>1+x</sub>Al<sub>1-x</sub></b><br>..... | <b>109</b> |
| III.5.1 Propriétés de transport à 220 K.....  | 110        |
| III.5.2 Conductivité électrique et facteur de puissance à 220 K .....   | 113        |
| <b>III.6 Conductivité thermique dans les alliages auto-substitués .....</b>   | <b>116</b> |
| <b>III.7 Facteur de mérite dans les alliages auto-substitués .....</b>  | <b>118</b> |
| <b>III.8 Autres dopants et substituants pour diminuer la conductivité thermique .....</b>                                   | <b>120</b> |
| III.8.1 Limites de solubilité et microstructures .....  | 120        |
| III.8.2 Propriétés thermoélectriques à température ambiante .....   | 126        |
| III.8.3 Evolution des propriétés électriques en fonction de la température .....  | 128        |
| III.8.4 Evolution de la conductivité thermique .....  | 129        |
| III.8.5 Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT .....   | 131        |
| <b>III.9 Conclusion .....</b>   | <b>133</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>135</b> |



### III.1 Vue d'ensemble

Dans cette partie, nous présenterons les propriétés thermoélectriques obtenues dans les alliages non nanostructurés à base de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Nous commencerons par une présentation des résultats publiés dans la littérature sur la structure cristallographique, l'état fondamental de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  ainsi que les propriétés thermoélectriques des alliages substitués. Ces substitutions prennent deux formes : des auto-substitutions dans lesquelles les proportions de Fe, V et Al sont changées et des substitutions par d'autres atomes. Pour un matériau thermoélectrique, la valence des éléments impliqués dans une substitution permet d'influer sur les propriétés électriques et / ou la conductivité thermique. Nous présenterons ainsi les principaux travaux réalisés sur les alliages préparés par fusion à l'arc, à savoir les substitutions et les théories employées pour l'optimisation des propriétés électriques. Nous finirons cette partie par la présentation des substitutions réalisées pour abaisser la conductivité thermique. L'intérêt de ce chapitre est la détermination des compositions présentant à la fois des valeurs élevées des propriétés de transport électroniques et de faibles valeurs de conductivités thermiques. Les échantillons de ce chapitre serviront de référence lors de l'étude des propriétés de transport dans la partie nanostructuration présentée au Chapitre V.

### III.2 Revue bibliographique

$\text{Fe}_2\text{VAl}$  appartient à la famille des alliages d'Heusler. Les alliages de cette famille sont de formule générique  $T_2MX$ , avec  $T$  un métal de transition des groupes 7-11,  $M$  un métal de transition des groupes 4-6 et  $X$  un élément  $sp$  (Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb) [1]. Ces composés peuvent être des métaux ferromagnétiques comme  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [2] ou des demi-métaux ferromagnétiques comme  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  [3].  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  a été initialement obtenu par substitution du fer par le vanadium dans  $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ . Les alliages de composition  $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$  sont magnétiques pour  $0 \leq x \leq 0,3$  tandis que  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  ( $x = 0,33$ ) est un alliage d'Heusler non magnétique [4].  $\text{Fe}_3\text{Al}$  cristallise dans la structure  $\text{D}0_3$  (groupe d'espace  $Fm-3m$ ) et présente deux sites de Fe non équivalents. Les deux sites de Fe, appelés  $\text{Fe}_{\text{I}}$  et  $\text{Fe}_{\text{II}}$ , ont des configurations différentes.  $\text{Fe}_{\text{I}}$  (positions  $4a$  ( $0 ; 0 ; 0$ )) possède 8 atomes de Fe comme premiers voisins dans une configuration octaédrique et  $\text{Fe}_{\text{II}}$  (positions  $8c$  ( $\frac{1}{4} ; \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}$ )) possède comme premiers voisins 4 atomes de Fe et 4 atomes de Al. Lorsque Fe est substitué par V dans  $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ , les atomes de vanadium

s'insèrent préférentiellement dans le site FeI [4]. Fe<sub>2</sub>VAl est un alliage cristallisant dans la structure L<sub>2</sub><sub>1</sub> (groupe d'espace *Fm-3m*). Dans cette structure cristalline, les atomes de Al (positions 4a (0 ; 0 ; 0)) et V (positions 4b (½ ; ½ ; ½)) possèdent le même environnement (8 atomes de Fe comme premier voisins) tandis que le Fe (positions 8c (¼ ; ¼ ; ¼)) possède 4 Al et 4 V comme premiers voisins. Des transitions ordre-désordre réversibles L<sub>2</sub><sub>1</sub> ↔ B2 ↔ A2 sont observées dans Fe<sub>2</sub>VAl lorsque l'alliage est écroui ou chauffé à haute température [1]. Dans la structure cristalline B2 (groupe d'espace *Pm-3m*), les atomes de Fe (positions 1a (0 ; 0 ; 0)) sont au centre et les atomes de V et Al se partagent la positions 1b (½ ; ½ ; ½). Dans la structure cristalline A2 (groupe d'espace *Im-3m*), tous les atomes partagent la position 2a (0 ; 0 ; 0). La Figure 29 présente de manière schématique les structures cristallines retrouvées dans Fe<sub>2</sub>VAl. Le changement de structures cristallines entraîne l'extinction des raies caractéristiques (ou de sur-structures). La Figure 30 présente les diffractogrammes de rayons X simulés de Fe<sub>2</sub>VAl dans les structures cristallines L<sub>2</sub><sub>1</sub>, B2 et A2.

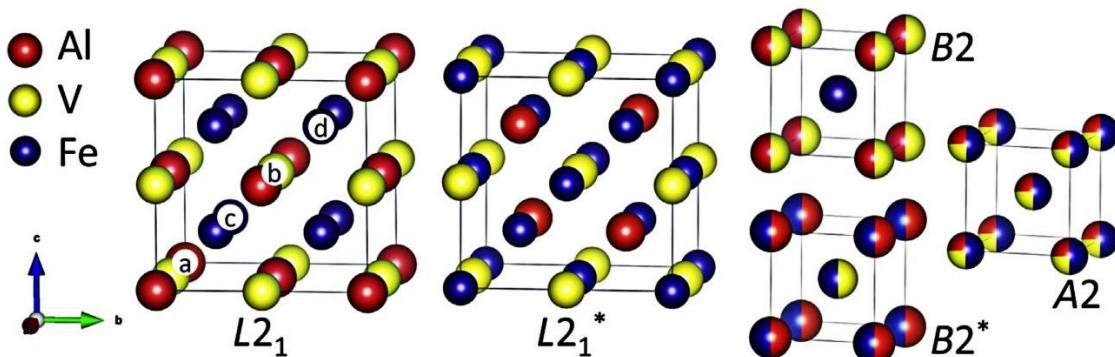


Figure 29: Structures cristallines L<sub>2</sub><sub>1</sub>, l'inverse L<sub>2</sub><sub>1</sub><sup>\*</sup>, B2, B2<sup>\*</sup> et A2. Les différences proviennent des arrangements atomiques différents le long de la diagonale [111] de la cellule unitaire cubique (sites a, c, b, d). Dans la structure D0<sub>3</sub>, les atomes V de la structure L<sub>2</sub><sub>1</sub> sont remplacés par Fe.

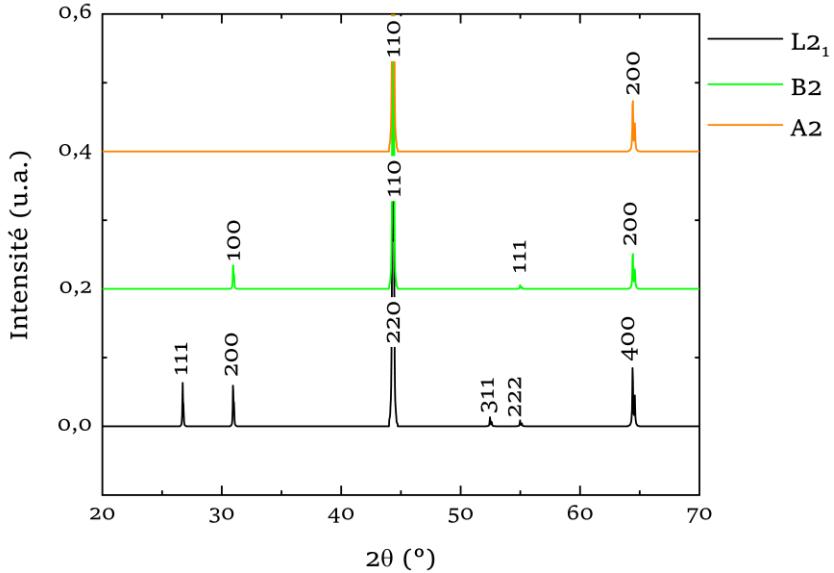


Figure 30: Diffractogrammes de rayons X simulés pour les structures cristallines  $L2_1$ ,  $B2$  et  $A2$ . Les indices de Miller sont aussi donnés pour chaque raie.

Lorsque l'on réalise des auto-substitutions, des atomes opèrent des échanges de sites atomiques : par exemple un atome de vanadium sur le site de l'aluminium (site a de la figure 1a). Les calculs premier principe [5] montrent que seul ce type de défauts dits « d'antisites » a une probabilité raisonnable de se former : les lacunes ou les sites interstitiels ont des enthalpies de formation beaucoup trop élevées. Ces défauts sont chargés et modifient la concentration des porteurs de charge [6]. Dans la suite, nous présenterons plusieurs exemples de l'influence des défauts d'antisites dans les alliages auto-substitués.

Avant de présenter les propriétés de transport électronique et thermique rencontrées dans les alliages à base de  $Fe_2VAl$ , intéressons-nous à son état fondamental. En effet, bien qu'étudié pour ses propriétés thermoélectriques intéressantes à température ambiante, la connaissance de son état fondamental pose encore plusieurs interrogations. Expérimentalement, deux comportements distincts et contradictoires sont rapportés en fonction de la méthode de mesure et/ou de la température de la mesure [7, 8]. Les mesures de photoémission à basse température montrent l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi et concluent que  $Fe_2VAl$  est un métal [8, 9]. Par contre, les mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) entre 4 K et 550 K [10] suggèrent la présence d'un gap (0,2 - 0,3 eV) et donc que  $Fe_2VAl$  est un semi-conducteur. Les mesures de conductivité optique réalisées entre 9 K et 295 K [11] concluent que  $Fe_2VAl$  est un semimétal, avec un pseudo-gap compris entre 0,1 - 0,2 eV et une faible densité de porteurs ( $\sim 5 \times 10^{20} cm^{-3}$ ). Cependant, un comportement semi-métallique pour

$\text{Fe}_2\text{VAl}$  est en contradiction avec l'évolution de la résistivité électrique observée en fonction de la température. Cette dernière diminue avec la température et présente l'allure d'un semi-conducteur entre 0 K à 1200 K [7]. Le tracé du logarithme de la résistivité électrique ( $\ln \rho$ ) en fonction de l'inverse de la température  $1/T$  pour  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  devient presque linéaire entre 400 – 800 K : un gap d'environ 0,1 eV est extrait de la pente de  $\ln \rho = f(1/T)$  [4, 7]. Plus récemment, Anand [12] et Garmroudi [13] ont dû introduire un gap de 0,04 eV dans  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  pour expliquer des données de coefficient Seebeck en fonction de la température et du nombre d'électrons de valence par unité formulaire ou « Valence Electron Count » (VEC). Une explication de ces contradictions est proposée par Okamura et al. [11] :  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  aurait un recouvrement de bandes indirect et un gap direct, son niveau de Fermi coupant la bande de valence. Mais le niveau de Fermi coupant une bande devrait donner lieu à un comportement métallique pour la résistivité. Des calculs de structures de bandes de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  ont également été réalisés, dans le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour density functional theory). Ces derniers se basent sur l'utilisation de différentes fonctionnelles pour approximer le terme d'échange-corrélation afin de déterminer la structure de bandes à 0 K [14-16]. Dans le cas de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , en fonction de la fonctionnelle utilisée, la structure de bandes obtenue peut correspondre à celle d'un semimétal ou à celle d'un semi-conducteur. En effet, un état fondamental semi-conducteur, en accord avec les données de résistivité, est obtenu par l'utilisation de fonctionnelles plus élaborées que l'approximation « Generalized Gradient Approximation, GGA », qui elle prédit un état semi-métallique [8, 14-19]. Récemment, Berche et al. [8] ont proposé une troisième explication permettant d'expliquer les mesures optiques à basse température (= semimétal) et les mesures électriques à haute température (= semi-conducteur). Dans leurs calculs de la structure de bandes à 0 K et en fonction de la température, ces auteurs indiquent que :  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  serait un semimétal à 0 K et lorsque la température augmente, la faible énergie de formation des inversions Al/V (couple de défauts d'antisites  $\text{V}_{\text{Al}}$  et  $\text{Al}_\text{V}$ ) en produirait un grand nombre, qui en retour induiraient une modification de la structure électronique avec une ouverture du gap. Comme indiqué plus haut, les calculs de structures de bandes dépendent de fonctionnelles approximant le terme d'échange – corrélation. Dans cette même étude [8], les auteurs indiquent qu'une mesure du gap donnée par la fonctionnelle GGA conduit de manière systématique à une sous-estimation de ce dernier et que l'état fondamental est donné comme semi-conducteur par l'utilisation d'autres approximations, mBJ (pour modified Becke-Johnson) ou SCAN (pour Strongly-Constrained and Appropriately-Normed) notamment. La difficulté de la détermination de l'état fondamental de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  réside aussi dans sa structure cristalline. En effet, l'ordre cristallin dans

$\text{Fe}_2\text{VAl}$  est sensible à l'écrouissage [1] et à l'histoire thermique provenant des différents recuits de mise en ordre. Dans une récente étude, Noutack et al. [20] ont estimé la présence d'une concentration d'inversions  $x_{def} = 1,5 - 4,5\%$  dans un échantillon de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  préparé au four à arc, recuit pendant 72h à  $900^\circ\text{C}$  et présentant une concentration de trous à 300 K de  $p = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , une des plus faibles mesurées dans un échantillon nominalement stoechiométrique. Ainsi, on peut penser que la présence systématique de défauts d'antisite  $\text{V}_{\text{Al}}$  et  $\text{Al}_{\text{V}}$  rend difficile la détermination de l'état fondamental de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Pour participer à cette recherche sur l'état fondamental de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , nous avons entamé récemment une collaboration avec R. Lobo de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie de la Ville de Paris (ESPCI). Nous fournissons des échantillons à la composition contrôlée et bien ordonnés et R. Lobo effectue des mesures de réflectivité infrarouge, similaire à celle faite par Okamura et al. [11]. Ce travail suit actuellement son cours.

Nous poursuivons cette revue bibliographique par l'examen des propriétés thermoélectriques. L'alliage  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  présente un coefficient Seebeck  $\alpha = 25 - 30 \mu\text{V/K}$  et une résistivité  $\rho = 7,3 - 7,4 \mu\Omega \text{ m}$  à température ambiante [7, 21].  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  est un matériau de type  $p$ , avec une densité de trous  $p = 4,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [22] à température ambiante. Lorsque l'on s'écarte de la stoechiométrie, en faisant varier les proportions relatives des éléments chimiques (ou auto-substitution), les concentrations et la nature des porteurs varient, et il est possible d'obtenir des matériaux de type  $n$  ou de type  $p$ . Cela est notamment le cas dans la famille d'alliage  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  [6] où  $\alpha = -134 \mu\text{V/K}$  pour  $x = 0,05$  et  $\alpha = 82,5 \mu\text{V/K}$  pour  $x = -0,03$  sont obtenus. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs indiquent que la déviation de la stoechiométrie induit des défauts d'antisites chargés  $\text{V}_{\text{Al}}$  et  $\text{Al}_{\text{V}}$ , modifiant la concentration de porteurs. Ainsi, des valeurs de facteurs de puissance maximum ( $\text{PF} = \alpha^2 / \rho$  pour power factor) de l'ordre de  $\text{PF} = 6,7 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  ou  $\text{PF} = 3,3 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  sont obtenues pour les alliages de type  $n$  et de type  $p$  respectivement.  $\text{PF} = 6,7 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  est supérieur au facteur de puissance obtenu pour le tellurure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\text{PF} = 4,6 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  à 300 K), constituant l'état de l'art. Par contre, les alliages à base de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  présentent une conductivité thermique ( $\lambda$ ) de l'ordre de  $\lambda = 29 \text{ W}/(\text{m K})$  contre  $\lambda = 1,4 \text{ W}/(\text{m K})$  pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Ainsi,  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  présente un facteur de mérite adimensionnel  $ZT$ , d'un ordre de grandeur inférieur à celui de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Pour améliorer les propriétés thermoélectriques de cet alliage, plusieurs voies ont été empruntées : des substitutions par des éléments plus lourd afin de diffuser plus efficacement les phonons pour diminuer  $\lambda$ , et/ou des substitutions, pour modifier la concentration des porteurs de charges et donc faire varier le coefficient Seebeck. Cela est notamment le cas à l'ambiente pour

$(Fe_{1-x}Re_x)_2VAl$  ( $\lambda = 9$  W/(m K) pour  $x = 0,04$ ),  $(Fe_{1,98-y}Ir_y)V_{1,02}Al$  ( $\lambda = 7,6$  W/(m K) pour  $y = 0,1$ ) et  $Fe_2(V_{1-x}Ta_x)Al_{0,95}Si_{0,05}$  ( $\lambda = 7,3$  W/(m K) pour  $x = 0,05$ ). La Figure 31 présente les coefficients Seebeck obtenus pour plusieurs alliages substitués en fonction de la VEC. Lorsque cette dernière diffère de 6 (VEC = 6 correspond à la composition stœchiométrique  $Fe_2VAl$ ), une forte amélioration de  $\alpha$  est observée, indépendamment de la nature du dopant, selon Nishino. [23].

Le coefficient Seebeck de  $Fe_2VAl$  est aussi amélioré et changé en type  $n$  en substituant le V par Nb [24], le W [25] ou le Mo [21]. Il en est de même pour les substitutions de Al par Si [26], Ge [26]. A l'ambiante, le facteur de puissance atteint est  $PF = 6,62$  mW/(m K<sup>2</sup>) pour  $Fe_{1,88}Ir_{0,1}V_{1,02}Al$  dans les alliages substitués et  $PF = 6,74$  mW/(m.K<sup>2</sup>) pour  $Fe_2V_{1,05}Al_{0,95}$ . Récemment, un facteur de puissance inédit  $PF \sim 9$  mW/(m K<sup>2</sup>) a été rapporté par Garmroudi et al. [13] dans un alliage de composition nominale  $Fe_2V_{0,95}Ta_{0,05}Al_{0,9}Si_{0,1}$  métastable. Ce dernier conduit à obtenir un  $ZT_{max} = 0,3$ , constituant la valeur la plus élevée à notre connaissance pour les alliages massifs non nanostructurés à base de  $Fe_2VAl$ , publiée dans la littérature.

Le coefficient Seebeck demeure positif par la substitution de Ti sur le site du V [27] et du Re sur le site de Fe [28]. Une forte valeur de  $\alpha = 126$   $\mu$ V/K est obtenue à l'ambiante dans  $(Fe_{0,96}Re_{0,04})_2VAl$ . La substitution de V par Ti dans la série d'alliages  $Fe_{2-x}(V_{1+x-y}Ti_y)Al$  permet d'obtenir une faible valeur de  $\rho = 1,83$   $\mu$  $\Omega$  m. Le facteur de puissance le plus élevé à température ambiante dans les alliages de type  $p$  est obtenu dans  $(Fe_{0,96}Re_{0,04})_2VAl$  avec  $PF = 4$  mW/(m K<sup>2</sup>). Des  $PF > 3$  mW/(m K<sup>2</sup>) sont obtenus dans les alliages de compositions  $Fe_2(V_{0,9}Mo_{0,1})Al$  [21],  $Fe_2(V_{0,87}Ti_xTa_{0,1})Al$  [29],  $Fe_{2,04}(V_{0,86}Ti_{0,1})Al$  [30] et  $Fe_2V_{0,78}Ti_{0,3}Al_{0,92}$  [31]. Pour les alliages de type  $p$ , le maximum de  $ZT$  reporté à l'ambiante dans la littérature est  $ZT_{max} = 0,1$ , pour  $(Fe_{0,96}Re_{0,04})_2VAl$ . Le

Tableau 1 présente les principales valeurs des coefficients de transport obtenues à température ambiante dans les alliages à base de Fe<sub>2</sub>VAl.

Tableau 1: Récapitulatif des propriétés thermoélectriques des alliages à base de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  à l'ambiante. Dans chaque article indiqué en référence, seules les compositions présentant les valeurs de facteur de puissance les plus élevées à température ambiante sont considérées. Les valeurs de PF et ZT sont calculées à partir de  $\alpha$ ,  $\rho$  et  $\lambda$  lorsqu'elles sont disponibles. (-) indique que la valeur n'est pas disponible.

| Composition nominale  | $\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ ) | $\rho$ ( $\mu\Omega \text{ m}$ ) | $\lambda$ ( $\text{W}/(\text{m K})$ ) | PF ( $\text{mW}/(\text{m K}^2)$ ) | ZT     | Référence | Année |
|---|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------|-----------|-------|
| $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}; x = 0,1$                            | 54,1                         | 1,3                              | -                                     | 2,25                              | -      | [21]      | 2002  |
| $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-z}\text{Mo}_z)\text{Al}; z = 0,1$                            | -105,7                       | 3                                | -                                     | 3,72                              | -      | [21]      | 2002  |
| $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Si}_x; x = 0,1$                                     | -119                         | 2,5                              | 18,2                                  | 5,9                               | 0,1    | [26]      | 2006  |
| $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Ge}_x; x = 0,1$                                     | -121                         | 2,5                              | 13,8                                  | 5,9                               | 0,1    | [26]      | 2006  |
| $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}; x = 0,04$                                  | 126                          | 3,98                             | 9                                     | 4                                 | 0,1    | [28]      | 2007  |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Al}; x = 0,06$                             | -31                          | 9,36                             | 18,67                                 | 0,1                               | 0,0016 | [24]      | 2008  |
| $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{TiAl}; x = 0,7$                                  | -35                          | 1,7                              | -                                     | 0,72                              | -      | [32]      | 2008  |
| $(\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x)(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}; x = 0,03; y = 0,1$ | 71                           | 1,88                             | 22,23                                 | 2,64                              | 0,03   | [27]      | 2008  |
| $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}; y = 0,1; x = 0,03$     | 83                           | 2,33                             | 10,92                                 | 3,05                              | 0,08   | [29]      | 2008  |
| $(\text{Fe}_{1,98-y}\text{Ir}_y)\text{V}_{1,02}\text{Al}; y = 0,1$                    | -127                         | 2,42                             | 7,65                                  | 6,62                              | 0,26   | [33]      | 2009  |
| $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{VAl}; x = 0,08$                                  | -107                         | 4,1                              | 15,6                                  | 2,7                               | 0,05   | [34]      | 2009  |
| $\text{Fe}_{2-x}(\text{V}_{1+x-y}\text{Ti}_y)\text{Al}; x = -0,04; y = 0,1$           | 83                           | 1,83                             | -                                     | 3,7                               | -      | [30]      | 2010  |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0,9-x}\text{Si}_{0,1-x}; x = 0$       | -107,9                       | 3,7                              | 12,4                                  | 3,15                              | 0,08   | [35]      | 2010  |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0,9-x}\text{Si}_{0,1-x}; x = 0,03$    | -97,6                        | 3,4                              | 10,6                                  | 2,8                               | 0,08   | [35]      | 2010  |
| $\text{Fe}_{2-y}\text{Ir}_y\text{V}_{0,9-y}\text{Ti}_{0,1+y}\text{Al}; y = 0$         | 97                           | 4,7                              | 17                                    | 2                                 | 0,04   | [35]      | 2010  |
| $\text{Fe}_{2-y}\text{Ir}_y\text{V}_{0,9-y}\text{Ti}_{0,1+y}\text{Al}; y = 0,02$      | 82,6                         | 7,1                              | 9,9                                   | 0,96                              | 0,03   | [35]      | 2010  |
| $(\text{Fe}_{2-x-y}\text{Rh}_y)\text{V}_{1+x}\text{Al}; x = 0,05; y = 0,02$           | -165                         | -                                | -                                     | -                                 | -      | [23]      | 2011  |
| $(\text{Fe}_{2-x-y}\text{Ir}_y)\text{V}_{1+x}\text{Al}; x = 0,05; y = 0,03$           | -166                         | -                                | -                                     | -                                 | -      | [23]      | 2011  |
| $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Al}_{0,95}\text{Si}_{0,05}; x = 0,05$    | -149                         | 4,99                             | 7,35                                  | 4,47                              | 0,18   | [36]      | 2012  |
| $\text{Fe}_2(\text{V}_{0,9-x}\text{Ta}_x\text{Ti}_{0,1})\text{Al}; x = 0,20$          | 78                           | 2,34                             | 9,83                                  | 2,62                              | 0,08   | [36]      | 2012  |
| $\text{Fe}_2(\text{V}_{0,9-2x}\text{W}_x\text{Ti}_{0,1+x})\text{Al}; x = 0,05$        | 74                           | 1,93                             | 10,08                                 | 2,83                              | 0,08   | [36]      | 2012  |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}; x = -0,03$                                 | 82,5                         | 2,13                             | 23,75                                 | 3,3                               | 0,04   | [6]       | 2014  |

|  |      |      |                 |      |      |      |      |
|--|------|------|-----------------|------|------|------|------|
| Fe <sub>2</sub> V <sub>1+x</sub> Al <sub>1-x</sub> ; x = 0,05  | -134 | 2,7  | 16,4            | 6,74 | 0,12 | [6]  | 2014 |
| Fe <sub>2-x</sub> V <sub>1+x</sub> Al <sub>1-y</sub> Si <sub>y</sub> ; x = 0,05; y = 0,1               | -154 | 4,6  | 14              | 5,2  | 0,11 | [37] | 2014 |
| Fe <sub>2-x</sub> V <sub>1+x</sub> Al <sub>1-y</sub> Si <sub>y</sub> ; x = -0,07; y = 0,1              | 85   | 2,54 | -               | 2,85 | -    | [37] | 2014 |
| Fe <sub>2</sub> VTa <sub>0,05</sub> Al <sub>0,95</sub>   | -138 | 3,08 | 10,3            | 6,2  | 0,17 | [31] | 2014 |
| Fe <sub>2</sub> V <sub>1,08-y</sub> Ti <sub>y</sub> Al <sub>0,92</sub> ; y = 0,06                      | -148 | 4,23 | 12,66<br>(350K) | 5,21 | -    | [38] | 2019 |
| Fe <sub>2</sub> V <sub>1,08-y</sub> Ti <sub>y</sub> Al <sub>0,92</sub> ; y = 0,3                       | 90   | 2,23 | 12,89<br>(350K) | 3,64 | -    | [38] | 2019 |
| Fe <sub>2</sub> V <sub>0,69</sub> Ti <sub>0,34</sub> Ta <sub>0,05</sub> Al <sub>0,92</sub>             | -    | -    | -               | -    | 0,11 | [38] | 2019 |
| Fe <sub>2</sub> V <sub>0,95</sub> Ta <sub>0,05</sub> Al <sub>0,9</sub> Si <sub>0,1</sub> annealed 168h | -168 | 3,12 | 16,19           | 9,05 | 0,3  | [39] | 2021 |
| Fe <sub>2</sub> V <sub>0,95</sub> Ta <sub>0,05</sub> Al <sub>0,9</sub> Si <sub>0,1</sub> annealed 336h | -135 | 2,55 | 12,78           | 7,15 | 0,33 | [39] | 2021 |
| Fe <sub>2</sub> V <sub>0,95</sub> Ta <sub>0,05</sub> Al <sub>0,9</sub> Si <sub>0,1</sub> annealed 912h | -109 | 2,4  | 17,52           | 4,95 | 0,2  | [39] | 2021 |

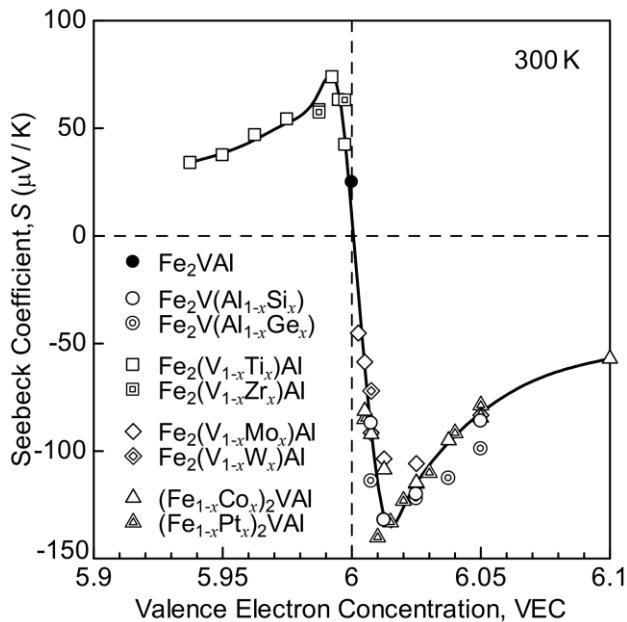


Figure 31: Coefficient Seebeck à 300 K pour différents alliages à base de  $\text{Fe}_2\text{VAL}$  en fonction de la concentration en électrons de valence (VEC) : la VEC pour  $\text{Fe}_2\text{VAL}$  est égale à 6 [23].

Dans la littérature, la voie de la nanostructuration est également empruntée pour l'optimisation des propriétés de transport. La méthode la plus employée consiste à diminuer la taille des grains afin d'obtenir des grains de taille nanométrique. La nanostructuration conduit ainsi à l'augmentation du nombre d'interfaces dans l'alliage et à une diffusion supplémentaire des phonons par les joints de grains. Le chapitre consacré à la nanostructuration (Chapitre V.) de l'alliage  $\text{Fe}_2\text{VAL}$  reviendra sur les principales études rencontrées dans la littérature.

### III.3 Microstructure des alliages auto-substitués

Les alliages de cette étude sont préparés par fusion au four à arc. Cette voie de synthèse, détaillée dans la partie expérimentale, consiste à fondre ensemble les éléments chimiques en utilisant l'élévation de la température se produisant entre l'électrode et les éléments chimiques. Ce processus est réalisé au minimum cinq fois, pour chaque échantillon, afin d'assurer

l'homogénéité de l'alliage. L'échantillon est ensuite recuit sous vide secondaire ( $p < 10^{-6}$  mbar) pendant 72h à 1173 K et refroidi dans le four.

Dans cette partie nous présenterons les résultats obtenus pour les familles d'alliages auto-substituées  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ . Les notations précédentes sont choisies pour faire correspondre, dans chaque famille d'alliages, le signe de  $x$  et le type ( $n$  ou  $p$ ) des alliages thermoélectriques. A notre connaissance, seule une étude des propriétés thermoélectriques sur les alliages auto-substitués est présente dans la littérature. Cette dernière concerne les propriétés des alliages de la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  [6]. Nous verrons que les valeurs obtenues dans la présente étude sont en accord avec la littérature.

La Figure 32.a-c présente des analyses à la microsonde (ou EPMA pour electron probe microanalysis) en électrons rétrodiffusés (BSE pour back-scattered electrons) d'un échantillon de chaque série d'alliage. La variation de contraste observée sur chaque échantillon est liée à des orientations de grains différentes. En effet, l'observation de contrastes en mode BSE peut être due à deux effets : une différence de composition dans la zone observée et/ou d'une orientation différente des grains. Dans la Figure 32, l'observation des joints de grains confirme que la différence de contraste est liée à l'orientation des grains. Les traces claires sur les micrographies correspondent aux traces de polissage tandis que les points sombres correspondent à des pores, venant aussi certainement du polissage. Dans ces échantillons, aucune trace de phases secondaires n'est détectée : on peut ainsi considérer que les échantillons préparés présentent des compositions homogènes. La Figure 32.d montre les concentrations atomiques mesurées sur 86 points d'un échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_{1,92}\text{VAl}_{1,08}$  ( $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ;  $x = -0,08$ ). La composition moyenne mesurée sur cet échantillon est  $\text{Fe}_{1,90(1)}\text{V}_{1,03(3)}\text{Al}_{1,07(2)}$ , avec un écart-type entre points compris entre 0,01 - 0,03 mol / u.f selon l'élément (u.f. pour unité formulaire). La liste complète des échantillons auto-substitués ainsi que leurs analyses de composition, les concentrations de porteurs de charge et leurs mobilités électroniques sont présentées dans le Tableau 2. On constate, compte tenu de l'incertitude, que chaque échantillon présente une composition mesurée égale à la composition nominale.

La taille moyenne des grains des alliages est déterminée en faisant la moyenne des diamètres de Feret [40] de chaque grain. Dans les échantillons préparés au four à arc, une taille moyenne de l'ordre de  $300 \pm 100 \mu\text{m}$ , est obtenue à partir des analyses à microsonde. On peut ainsi considérer qu'en sortie du four à arc, les alliages présentent une taille de grains « largement » micrométrique.

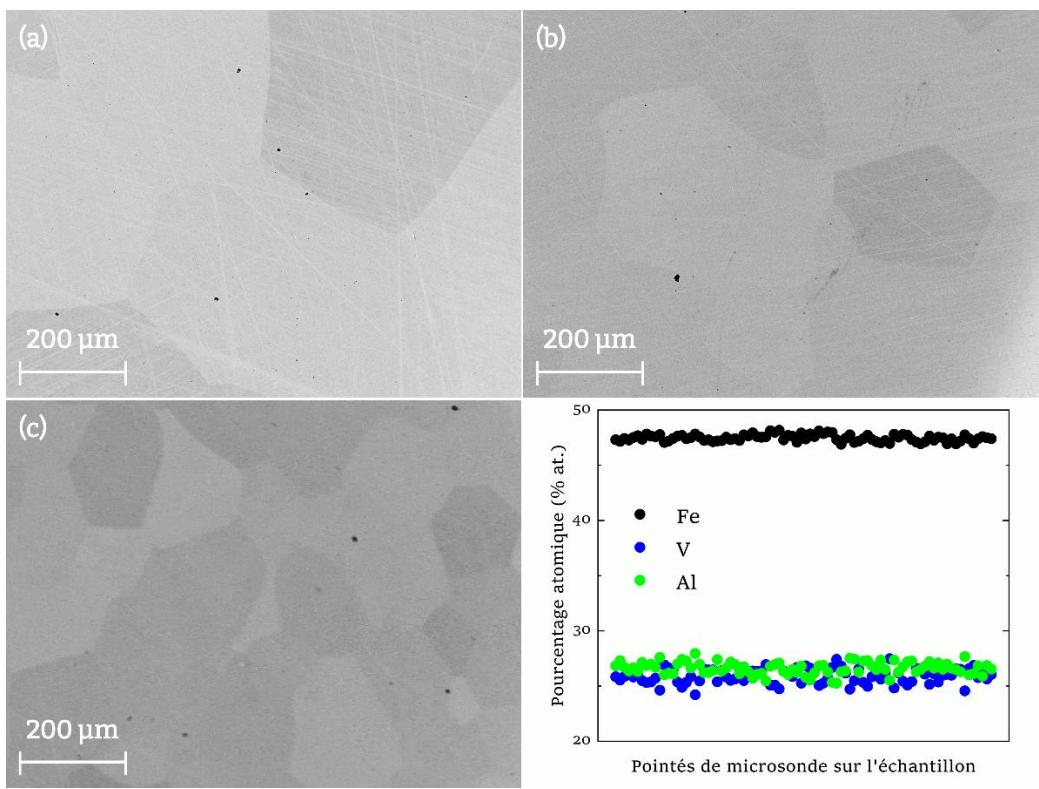


Figure 32: Images en électrons rétrodiffusés des échantillons de compositions nominales (a)  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.95}\text{Al}_{1.05}$ , (b)  $\text{Fe}_{1.96}\text{V}_{1.04}\text{Al}$ , (c)  $\text{Fe}_{1.92}\text{VAl}_{1.08}$  ; (d) Concentration atomique de Fe, V, Al en fonction de la position dans  $\text{Fe}_{1.92}\text{VAl}_{1.08}$ .

Tableau 2: Compositions nominales et compositions mesurées par microsonde, concentrations de porteurs et mobilités électroniques des alliages des familles  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ .

| Composition nominale                           | Composition mesurée  | $n / p (10^{20} \text{ cm}^{-3})$ | $\mu (\text{cm}^2/(\text{V s}))$ |
|--|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{VAl}$                        | $\text{Fe}_{2,00(1)}\text{V}_{1,01(1)}\text{Al}_{0,99(1)}$ | 3,90                              | 25,8                             |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,93}\text{Al}_{1,07}$   | $\text{Fe}_{2,00(1)}\text{V}_{0,93(1)}\text{Al}_{1,07(1)}$ | 22,4                              | 25,3                             |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,95}\text{Al}_{1,05}$   | $\text{Fe}_{2,00(1)}\text{V}_{0,96(1)}\text{Al}_{1,04(1)}$ | 16,9                              | 30,6                             |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,97}\text{Al}_{1,03}$   | $\text{Fe}_{1,99(1)}\text{V}_{0,98(1)}\text{Al}_{1,03(1)}$ | 11,7                              | 40,2                             |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$ | $\text{Fe}_{1,99(1)}\text{V}_{1,00(1)}\text{Al}_{1,01(1)}$ | 6,97                              | 35,8                             |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,02}\text{Al}_{0,98}$   | $\text{Fe}_{1,97(1)}\text{V}_{1,04(2)}\text{Al}_{0,99(1)}$ | -11,4                             | 11,5                             |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$   | $\text{Fe}_{2,00(1)}\text{V}_{1,04(1)}\text{Al}_{0,96(1)}$ | -15,3                             | 10,4                             |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,08}\text{Al}_{0,92}$   | $\text{Fe}_{1,99(1)}\text{V}_{1,08(1)}\text{Al}_{0,93(1)}$ | -37,4                             | 7,7                              |
| $\text{Fe}_{1,92}\text{VAl}_{1,08}$            | $\text{Fe}_{1,90(1)}\text{V}_{1,03(3)}\text{Al}_{1,07(2)}$ | 11,3                              | 5,6                              |
| $\text{Fe}_{1,95}\text{VAl}_{1,05}$            | $\text{Fe}_{1,92(3)}\text{V}_{1,02(5)}\text{Al}_{1,05(5)}$ | -                                 | -                                |
| $\text{Fe}_{2,04}\text{VAl}_{0,96}$            | $\text{Fe}_{2,03(2)}\text{V}_{1,01(2)}\text{Al}_{0,96(1)}$ | 12,2                              | 6,3                              |
| $\text{Fe}_{2,08}\text{VAl}_{0,92}$            | $\text{Fe}_{2,07(1)}\text{V}_{1,01(1)}\text{Al}_{0,92(1)}$ | -34,6                             | 2,4                              |
| $\text{Fe}_{1,92}\text{V}_{1,08}\text{Al}$     | $\text{Fe}_{1,92(1)}\text{V}_{1,09(1)}\text{Al}_{0,99(1)}$ | -41,5                             | 1,0                              |
| $\text{Fe}_{1,95}\text{V}_{1,05}\text{Al}$     | $\text{Fe}_{1,93(2)}\text{V}_{1,07(2)}\text{Al}_{1,00(1)}$ | -39,9                             | 1,1                              |
| $\text{Fe}_{1,96}\text{V}_{1,04}\text{Al}$     | $\text{Fe}_{1,95(1)}\text{V}_{1,05(1)}\text{Al}_{1,00(1)}$ | -34,8                             | 1,5                              |
| $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$     | $\text{Fe}_{2,05(1)}\text{V}_{0,95(2)}\text{Al}_{1,00(2)}$ | 5,40                              | 22,0                             |
| $\text{Fe}_{2,08}\text{V}_{0,92}\text{Al}$     | $\text{Fe}_{2,08(1)}\text{V}_{0,92(1)}\text{Al}_{1,00(1)}$ | 7,35                              | 13,4                             |

La Figure 33 présente les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) de tous les échantillons des séries  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ . On constate que tous les échantillons présentent une structure de type de  $\text{L}2_1$  (de groupe d'espace  $Fm-3m$ ). On constate également sur les diffractogrammes l'absence de pics supplémentaires de seconde phase. Les raies 111 et 200 sont bien définies sur chaque diffractogramme et sont caractéristiques de l'ordre  $\text{L}2_1$  [1]. Sur la Figure 34, un exemple typique d'affinement de Rietveld de la composition stoechiométrique  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  montre une bonne adéquation de l'affinement ( $R_{wp} = 1,9\%$  et  $R_B = 14,1\%$ ) et confirme que ces compositions cristallisent dans la structure  $\text{L}2_1$ .

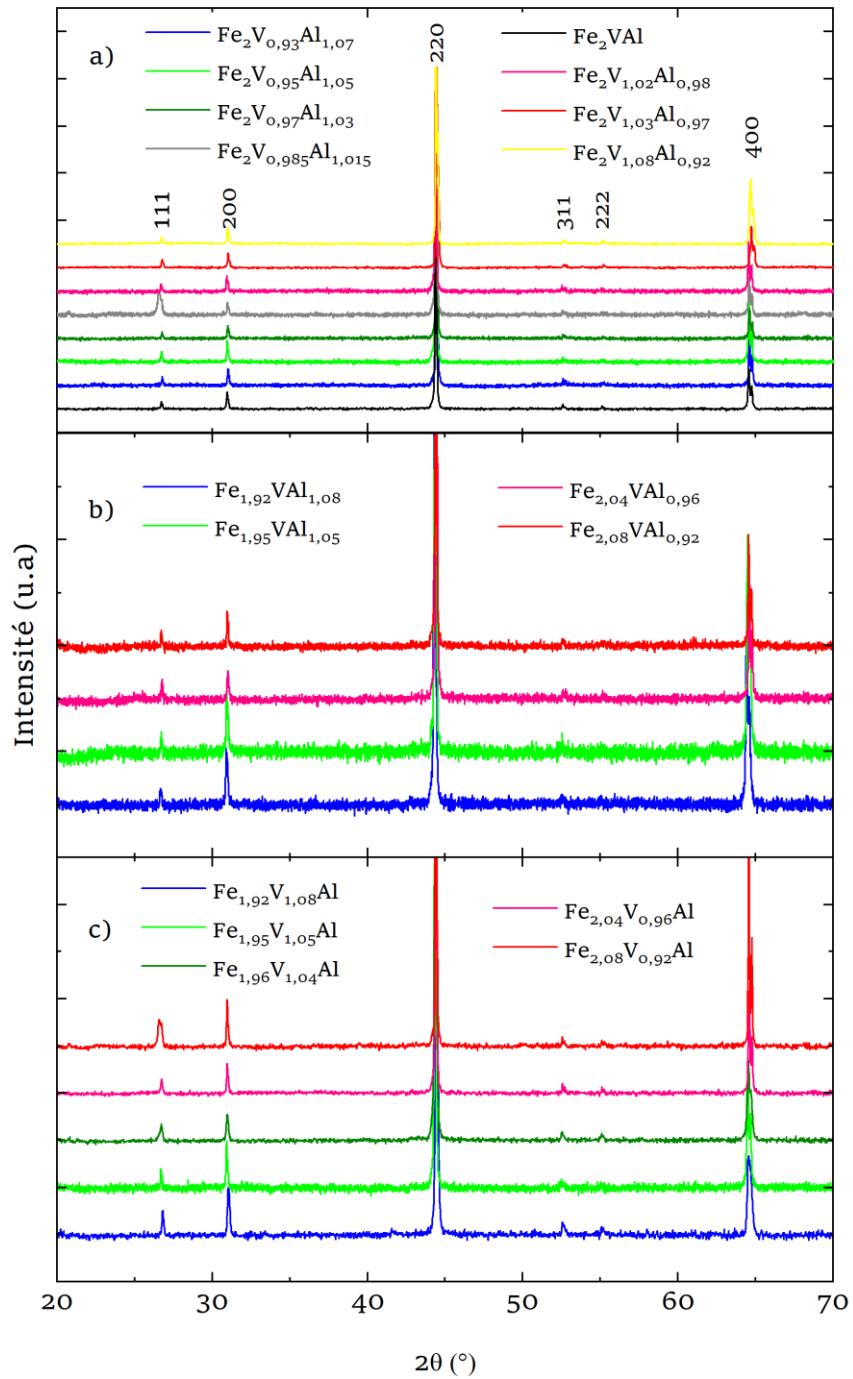


Figure 33: Diffractogrammes de poudres des alliages des séries  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAL}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{VAL}_{1+x}$ . Les raies sont indexées par les indices de Miller de la structure  $\text{L}2_1$ .

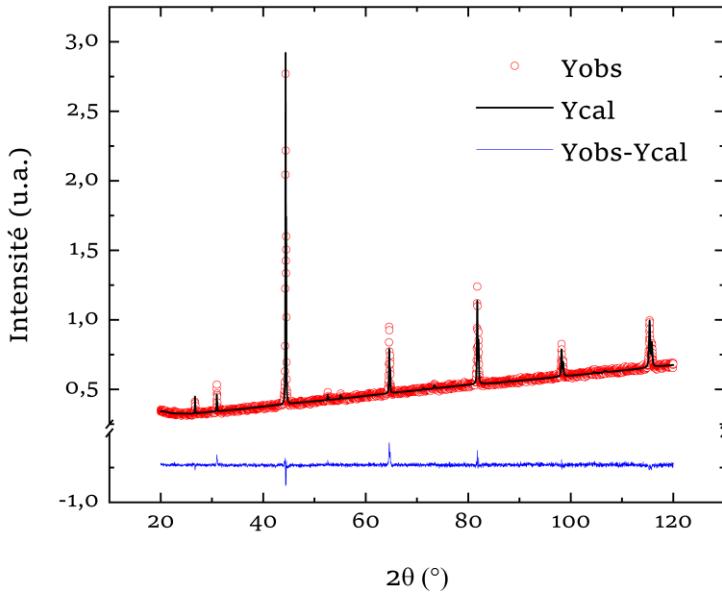


Figure 34: Affinement de Rietveld d'un échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Les cercles rouges indiquent les intensités mesurées, la ligne en noir indique le diffractogramme calculé par le programme Fullprof et la ligne en bleue indique la différence entre le diffractogramme mesuré et celui calculé.

La Figure 35 présente l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition dans les séries auto-substituées  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ . Dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ , le paramètre de maille augmente linéairement avec la valeur absolue de  $x$  lorsque l'on s'éloigne de la composition stœchiométrique  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Ainsi, pour chaque signe de  $x$ , une loi de Végard [41] est observée. Un minimum de paramètre de maille  $a_{min} = 5,7622 \pm 6 \times 10^{-4} \text{ \AA}$  est obtenu pour  $x = -0,01$ . Afin d'expliquer cette faible déviation du minimum de paramètre de maille, une oxydation préférentielle de Al est suspectée. En effet, on peut imaginer qu'une oxydation à lieu au moment de la préparation des alliages ou des recuits successifs.

L'absence de phases secondaires combinée aux évolutions linéaires du paramètre de maille indiquent que  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  avec  $-0,1 < x < 0,1$  est une solution solide. Pour accommoder l'écart à la stœchiométrie, l'évolution de composition dans cette solution solide s'accompagne de la formation de défauts d'antisites de type  $\text{Al}_\text{V}$  ou  $\text{V}_\text{Al}$ . Cette évolution du paramètre de maille est en accord avec les données de la littérature pour  $0,12 < x < 0,12$  [6]. Les augmentations linéaires du paramètre de maille observées pour  $-0,1 < x < 0,1$  sont également en accord avec les paramètres de maille des binaires  $\text{FeAl}$  ( $x = -1$ ) [42] et  $\text{FeV}$  ( $x = +1$ ) trempé [43] cristallisant

dans la structure désordonnée B2. Bien qu'observées dans cette étude et dans la littérature, ces variations non-monotones du paramètre de maille ne sont pas expliquées par des arguments simples : par exemple, en considérant, les différences de rayons atomiques entre le vanadium (135 pm) et l'aluminium (125 pm) [44] ou le nombre d'électrons de valence, qui évolue linéairement avec  $x$ . Une analyse des volumes et charges de Bader [45, 46] est en cours avec *Jean-Claude Crivello*, chercheur CNRS au laboratoire.

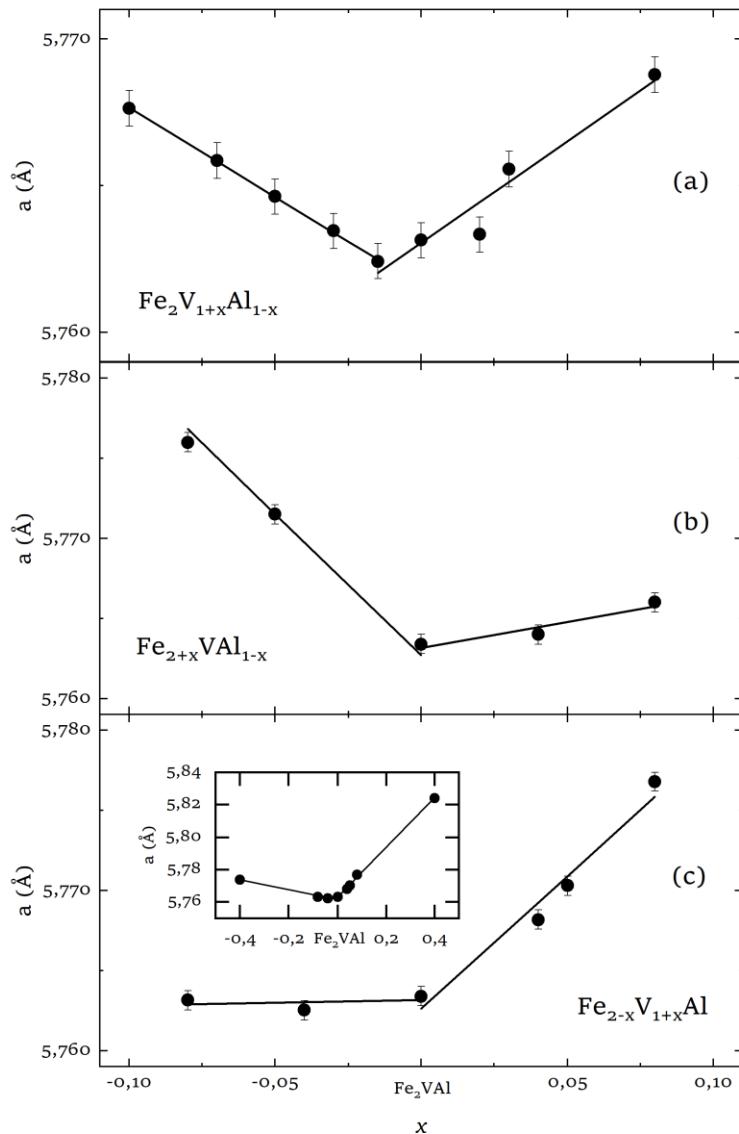


Figure 35: Evolution du paramètre de maille des alliages des séries (a)  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ , (b)  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ , (c)  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  pour  $x$  tel que  $-0,1 < x < 0,1$ . Dans l'encart de (c), les échantillons tels que  $|x| = 0,4$  sont considérés pour  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ .

Les Figure 35.b et Figure 35.c présentent les paramètres de maille des alliages des séries  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$  et  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  respectivement. Pour  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ , deux lois de Végaard [41] sont observées, une pour chaque signe de  $x$ . Dans le cas de  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ , une loi de Végaard est évidente pour  $x \geq 0$ . Elle devient apparente pour  $x \leq 0$  en considérant les valeurs absolues de  $x$  jusqu'à  $x = -0,4$  (voir encadré de la Figure 35.c). Nishino et al. [9] ont présenté un rapport similaire sur l'évolution du paramètre de maille dans  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  pour  $-1 \leq x \leq 0,2$ . Ces deux séries suivent donc également un comportement de solution solide, au moins pour  $-0,1 < x < 0,1$ . Comme dans le cas de  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ , la déviation à la stœchiométrie est accommodée dans ces séries par la formation de défauts antisites tels que  $\text{Al}_{\text{Fe}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{Al}}$ ,  $\text{Fev}$  ou  $\text{V}_{\text{Fe}}$ . De manière similaire à la première série, une valeur minimale est également observée près de  $x = 0$  dans  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$  et  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ . Néanmoins, il est difficile de déterminer avec précision sa position en fonction de  $x$ , en raison d'un nombre insuffisant de points de données dans ce voisinage. Actuellement, la meilleure estimation est  $a_{\min} = 5,7633 \pm 6 \times 10^{-4} \text{ \AA}$  à  $x = 0$ . Par conséquent, un déficit élémentaire systématique ne peut pas actuellement être détecté à partir de ces données de paramètres de maille.

### III.4 Facteur de puissance dans les alliages auto-substitués

#### III.4.1 Propriétés de transport électrique à température ambiante.

Les compositions données à la microsonde, les concentrations de porteurs, les mobilités des porteurs et les valeurs du coefficient Seebeck, de la résistivité et du facteur de puissance mesurées à 300 K dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$  sont présentées dans le Tableau 2 et le Tableau 3, respectivement. En accord avec la littérature [7, 13, 47], la composition stœchiométrique  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  présente une conduction de type  $p$  avec une concentration de trous de  $p = 3,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  comme porteurs de charge majoritaires. Lors de l'auto-substitution dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ , comme prévu [6], la formation de défauts d'antisites  $\text{Al}_{\text{V}}$  dans les compositions riches en Al ( $x < 0$ ) conduit à une conduction de type  $p$ , tandis que la formation de défauts d'antisites  $\text{V}_{\text{Al}}$  dans les compositions riches en V ( $x > 0$ ) conduit à une conduction de type  $n$ . Nous avons précédemment discuté du fait que dans la composition stœchiométrique  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , la

formation de quelques pourcents de défauts antisites combinés  $\text{Al}_V - \text{V}_{\text{Al}}$  ("inversions") conduit à la concentration de trous observée à 300 K [20].

De manière similaire, les défauts antisites  $\text{Fe}_V$ ,  $\text{Al}_{\text{Fe}}$  et leurs homologues  $\text{V}_{\text{Fe}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{Al}}$  donnent lieu à une conduction de type *p* et *n* dans  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ , respectivement. Les défauts antisites formés dans ces trois séries se comportent donc comme des accepteurs ou des donneurs d'électrons et contrôlent les propriétés de transport électronique.

Dans le Tableau 3, quelle que soit la série, le coefficient Seebeck atteint les valeurs remarquables de  $\alpha = +93,2 \mu\text{V/K}$  dans les échantillons de type *p* et de  $\alpha = -151,6 \mu\text{V/K}$  dans les échantillons de type *n*. Néanmoins, les variations de  $\alpha$  et  $\rho$  avec la composition de l'échantillon *x* et la concentration en porteurs de charge *n* ou *p* ne peuvent être commentées de manière sûre que dans la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ . Pour les deux types,  $\alpha$  et  $\rho$  varient en fonction de *x* et de la concentration des porteurs. En effet, les échantillons dont la composition est la plus proche de la stœchiométrie présentent en valeur absolue les valeurs les plus élevées du coefficient Seebeck et les plus faibles valeurs de résistivité. En accord avec leurs faibles concentrations en défauts d'antisite, les échantillons proches de la stœchiométrie présentent les plus faibles concentrations de porteurs de charge.

Tableau 3: Coefficients Seebeck, résistivités électriques et facteurs de puissance dans les séries d'alliages  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$

| Composition nominale                           | $\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ ) | $\rho$ ( $\mu\Omega \text{ m}$ ) | $PF$ ( $\text{mW}/(\text{m K}^2)$ ) |
|--|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{VAl}$                        | 84,7                         | 6,2                              | 1,16                                |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,93}\text{Al}_{1,07}$   | 38,4                         | 1,1                              | 1,33                                |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,95}\text{Al}_{1,05}$   | 49,8                         | 1,21                             | 2,05                                |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,97}\text{Al}_{1,03}$   | 60,77                        | 1,33                             | 2,78                                |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$ | 89,5                         | 2,5                              | 3,20                                |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,02}\text{Al}_{0,98}$   | -146,6                       | 4,76                             | 4,52                                |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$   | -151,6                       | 3,94                             | 5,84                                |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,08}\text{Al}_{0,92}$   | -110,1                       | 2,18                             | 5,57                                |
| $\text{Fe}_{1,92}\text{V}_{1,08}\text{Al}$     | -101,1                       | 15,42                            | 0,66                                |
| $\text{Fe}_{1,95}\text{V}_{1,05}\text{Al}$     | -                            | 13,79                            | -                                   |
| $\text{Fe}_{1,96}\text{V}_{1,04}\text{Al}$     | -4,2                         | 12,26                            | 0,09                                |
| $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$     | 92,3                         | 5,26                             | 1,61                                |
| $\text{Fe}_{2,08}\text{V}_{0,92}\text{Al}$     | 79,0                         | 6,33                             | 0,98                                |
| $\text{Fe}_{1,92}\text{VAl}_{1,08}$            | 93,2                         | 9,87                             | 0,88                                |
| $\text{Fe}_{1,95}\text{VAl}_{1,05}$            |                              | 13,17                            |                                     |
| $\text{Fe}_{2,04}\text{VAl}_{0,96}$            | 2,9                          | 8,06                             | 0,001                               |
| $\text{Fe}_{2,08}\text{VAl}_{0,92}$            | -108,7                       | 7,59                             | 1,56                                |

On peut également remarquer dans le Tableau 2 que pour chaque série, la mobilité électronique est trois à quatre fois plus importante dans les compositions de type *p* que dans leur contrepartie de type *n*. Par exemple, elle est comprise entre 25 et 40  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  pour les  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  de type *p* alors qu'elle est comprise entre 7 et 12  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  pour les  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  de type *n*. En comparant les compositions avec des concentrations d'électrons et de trous similaires, on obtient un rapport  $\mu_p / \mu_n = 3,6$ . Puisque cette caractéristique est également effective au moins dans les autres séries  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ , elle est indépendante de la nature du dopant et est très probablement due à la structure de bande de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , par exemple une masse effective plus petite pour les trous que pour les électrons. En comparant les 3 séries entre elles, pour un type de conduction donné, la mobilité électronique est plusieurs fois plus grande dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  que dans  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Al}_{\text{Fe}}$ ,  $\text{V}_{\text{Fe}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{Al}}$ ,  $\text{Fev}$  diffusant plus fortement les porteurs de charge que les défauts  $\text{Al}_{\text{V}}$  ou  $\text{V}_{\text{Al}}$ . Sur la base de calculs DFT, Bandaru et al. et Bilc et al. [5, 48] ont rapportés  $\text{Fev}$ ,  $\text{Fe}_{\text{Al}}$  et  $\text{V}_{\text{Fe}}$  comme étant des défauts magnétiques, tandis

que  $V_{Al}$  a été rapporté comme étant non-magnétique. Sont-ce des fluctuations de moments magnétiques portées par les défauts qui augmentent leur section efficace de diffusion des électrons et modifient leur mobilité ? Le défaut  $V_{Fe}$  est aussi rapporté par Bilc et al. [48] comme induisant des états électroniques dans le (pseudo ?)gap à proximité des bandes de valence et de conduction. Plutôt que des fluctuations magnétiques, ne serait-ce pas ces états électroniques supplémentaires qui diffuseraient les électrons ? A ce stade, nous n'avons pas de réponse à ces questions.

En comparant les valeurs de mobilités entre les solutions solides, nous avons constaté que la solution solide  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  présente pour chaque type, des valeurs de mobilité plus grandes que les solutions solides  $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$  et  $Fe_{2+x}VAl_{1-x}$ . Les différences de mobilité des échantillons sont en conséquence observables sur les valeurs de résistivité. En effet, les échantillons de la solution solide  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  présentent systématiquement des valeurs plus faibles de résistivité. Dans le Tableau 3, on note notamment que les résistivités dans  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  présentent des valeurs inférieures à  $2,5 \mu\Omega m$  et  $5 \mu\Omega m$  dans les composés de type *p* et *n* respectivement. Pour  $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$  et  $Fe_{2+x}VAl_{1-x}$ , indépendamment de leur type de conduction, les valeurs de  $PF$  ne dépassent pas  $1,6 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  alors qu'une valeur aussi importante que  $PF = 5,8 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  est observée dans  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  de type *n*. Des mesures en fonction de la température confirmeront que seule cette dernière série présente des propriétés thermoélectriques intéressantes. En comparant  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  de type *n* avec  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  de type *p*, la corrélation précédemment utilisée entre  $\mu$  et  $PF$  ne s'applique plus : malgré des valeurs de mobilité plus importantes dans  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  de type *p*, seule une valeur plus faible de  $PF = 3,2 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  est obtenue dans le  $Fe_2V_{0,97}Al_{1,03}$  de type *p*. Comme on ne sait pas si le facteur de puissance est optimisé, il est difficile de tirer une conclusion définitive sur cette différence, mais il est probable qu'elle soit liée au fait que les électrons sont plus lourds que les trous. Ceci sera confirmé dans la partie suivante de ce chapitre.

### III.4.2 Evolution des propriétés de transport électronique avec la température

Les coefficients Seebeck, résistivités électriques et facteurs de puissance entre 120 K et 600 K des alliages auto-substitués sont présentées sur la Figure 36 ( $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$ ;  $x > 0$ ), la Figure 37 ( $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$ ;  $x < 0$ ), la Figure 38 ( $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$ ) et la Figure 39 ( $Fe_{2+x}VAl_{1-x}$ ). Pour les alliages hors-stoechiométrie, dans chaque série, le coefficient Seebeck présente un maximum

ou un minimum pour les types *p* et *n* respectivement. Ces valeurs extrêmes sont comprises dans les gammes de températures 270 – 520 K, 250 – 300 K et 250 – 300 K dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ , et  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$  respectivement. Ce comportement est caractéristique de semi-conducteurs dégénérés : aux températures inférieures à l'extremum, un comportement métallique du transport électrique est dominé par les porteurs majoritaires ; aux températures supérieures à l'extremum, un comportement semi-conducteur est dominé par les porteurs minoritaires activés à travers le gap.

Dans la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ , de manière similaire au coefficient Seebeck, la résistivité électrique passe par un maximum dans la gamme 300 – 600 K. Ce dernier est aisément observable pour les alliages de type *n*, avec un décalage du maximum vers les hautes températures avec *x*. On note également un décalage des extrema de température pour chaque échantillon entre le coefficient Seebeck et la résistivité d'environ 100 K. Ce comportement est également attribué au fait que le semi-conducteur dégénéré entre dans le régime intrinsèque.

Par contre, dans les séries  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ , aucun extremum de la résistivité électrique n'est observé dans la gamme 2,5 – 600 K. Dans la littérature, des décroissances monotones ainsi que des valeurs élevées de la résistivité électrique sont également observées dans la série  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$  ( $0 < x < 0,18$ ) pour certains échantillons [49]. Aux températures supérieures à l'extremum du coefficient Seebeck, une décroissance de la résistivité électrique est attendue. On note cependant une décroissance monotone de la résistivité électrique pour chaque alliage sur toute la gamme de température. Ce comportement n'est pas celui d'un semi-conducteur dégénéré comme il peut être déduit des variations du coefficient Seebeck mais celui d'un semi-conducteur extrinsèque. Une piste possible pour expliquer ce comportement en résistivité serait que pour ces compositions  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$  et  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ , un processus supplémentaire de diffusion des électrons serait à l'œuvre par rapport aux compositions  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ? Cette question rejoint la question sur la mobilité réduite à 300 K dans les deux séries de compositions impliquant des défauts  $\text{Al}_{\text{Fe}}$ ,  $\text{V}_{\text{Fe}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{Al}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{V}}$ . Y-a-il des processus de diffusion supplémentaires des électrons associé à ces défauts ? Sont-ils liés à des fluctuations des moments magnétiques portées par ces défauts ou à des états supplémentaires dans le gap, induits par ces défauts ? A nouveau, nous n'avons pas de réponse pour le moment.

En type *p*, la série  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  présente le coefficient Seebeck le plus élevé des échantillons hors-stoechiométrie entre 120 – 600 K. En effet, on note  $\alpha = 97 \mu\text{V/K}$  à 270 K pour  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ . Dans les séries  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  et  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ , les valeurs maximales sont également

obtenues autour de l'ambiante :  $\alpha = 90 \mu\text{V/K}$  à 300 K dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$  et  $\alpha = 88 \mu\text{V/K}$  à 300 K dans  $\text{Fe}_{1,92}\text{VAl}_{1,08}$ .

En type  $n$ , la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ , présente le coefficient Seebeck le plus élevé des échantillons hors-stoechiométrie entre 120 – 600 K. En effet,  $\alpha \sim -156 \mu\text{V/K}$  à 270 K dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  pour  $x = 0,02$  et  $x = 0,03$ . Ces deux échantillons présentent une caractéristique semblable de  $\alpha$  entre 120 – 300 K et une différence plus marquée après 300 K. Ce phénomène est attribué à la différence de concentration de porteurs qui retarde l'entrée dans le régime intrinsèque pour l'échantillon le plus fortement dopé. Dans les séries  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$  des valeurs maximales sont également obtenues à des températures proches de l'ambiante :  $\alpha \sim -100 \mu\text{V/K}$  à 300 K pour  $\text{Fe}_{1,92}\text{V}_{1,08}\text{Al}$  et  $\alpha \sim -112 \mu\text{V/K}$  à 270 K pour  $\text{Fe}_{2,08}\text{VAl}_{0,92}$ .

Pour chaque série, le facteur de puissance maximal est également atteint proche de la température ambiante. Pour les types  $p$  et  $n$ , les valeurs maximales sont obtenues dans la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ , avec notamment  $PF = 3,3 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$  à 300 K et  $PF = 6,7 \text{ mW}/(\text{m.K}^2)$  dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  à 240 K. Comme indiqué plus haut pour l'ambiante, cette série présente les mobilités de porteurs les plus importantes pour chaque type ( $25 - 40 \text{ cm}^2/(\text{V s})$  pour le type  $p$  tandis que  $7 - 12 \text{ cm}^2/(\text{V s})$  pour le type  $n$   $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ). Ainsi, cette série présente en moyenne pour chaque type, des valeurs de résistivités électriques inférieures aux autres séries ( $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$  et  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ ). Dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ , on observe également que pour chaque type ( $p$  et  $n$ ), le maximum de température est décalé lorsque  $|x|$  augmente. A nouveau, plus la concentration de porteurs est forte et plus l'entrée dans le régime intrinsèque se fait à plus haute température. Ce comportement est en accord avec les observations faites par Miyazaki et al. [6]. Dans les séries  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$  et  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ , le facteur de puissance reste inférieur à  $\sim 1,60 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  pour les deux types de conduction. De manière similaire à la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ , des décalages de maximum sont également observés. En revanche, compte tenu du nombre d'échantillons, l'observation est moins évidente. On note cependant, comme dans la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ , que les valeurs maximales sont obtenues autour de l'ambiante. Dans la série  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ , on note notamment  $PF_{max} \sim 1,73 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  pour  $x = -0,04$  à 300 K en type  $p$  et  $PF_{max} \sim 0,88 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  pour  $x = 0,08$  à 390 K pour les types  $n$ . Dans la série  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ , on note  $PF_{max} = 0,78 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  à 300 K en type  $p$  pour  $x = -0,08$  et  $PF = 1,56 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  en type  $n$  pour  $x = 0,08$ .

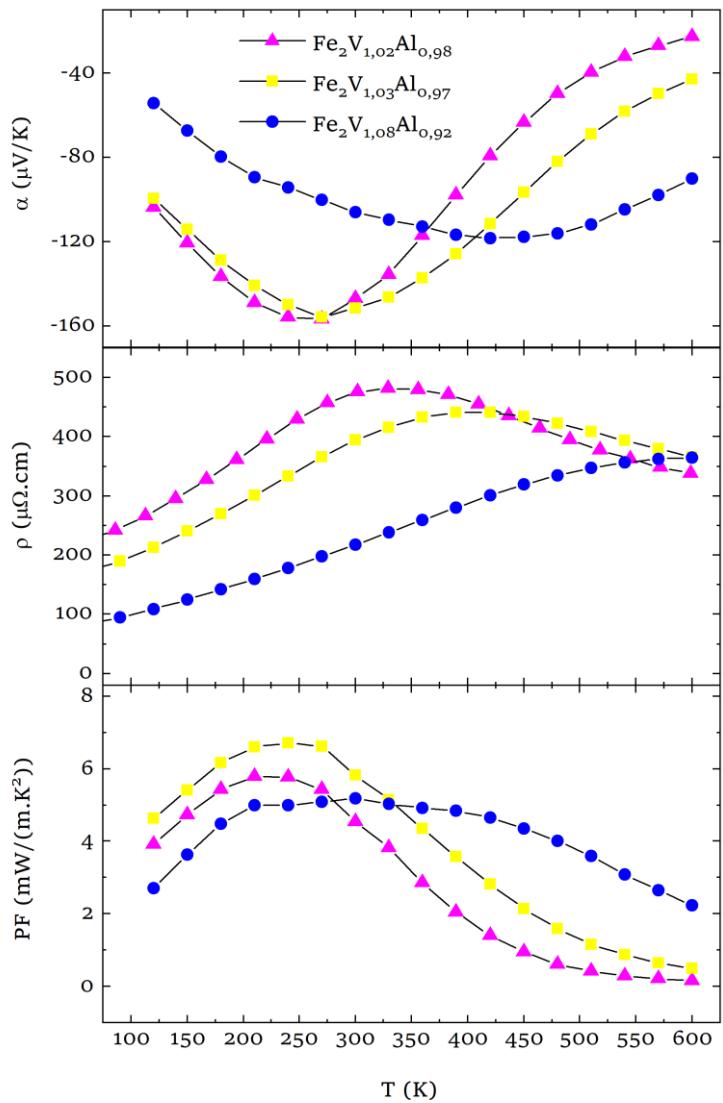


Figure 36: Coefficient Seebeck, résistivité électrique, et facteur de puissance des alliages de type  $n$  ( $x > 0$ ) de la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ .

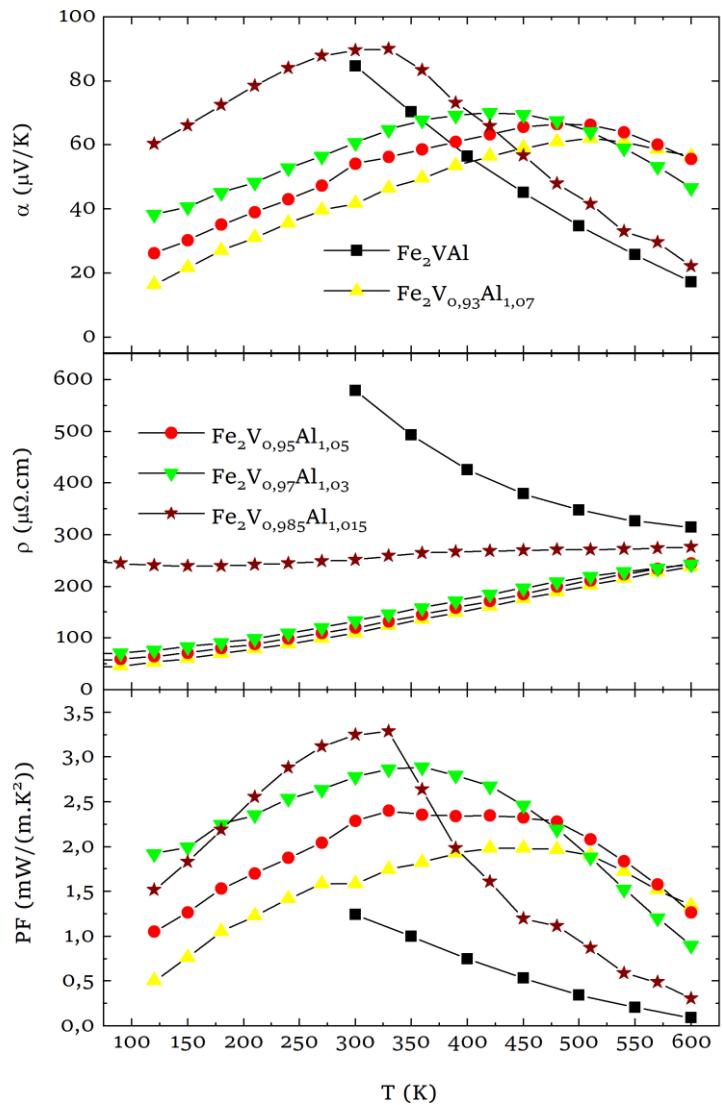


Figure 37: Coefficient Seebeck, résistivité électrique, et facteur de puissance des alliages de type  $p$  ( $x < 0$ ) de la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ .

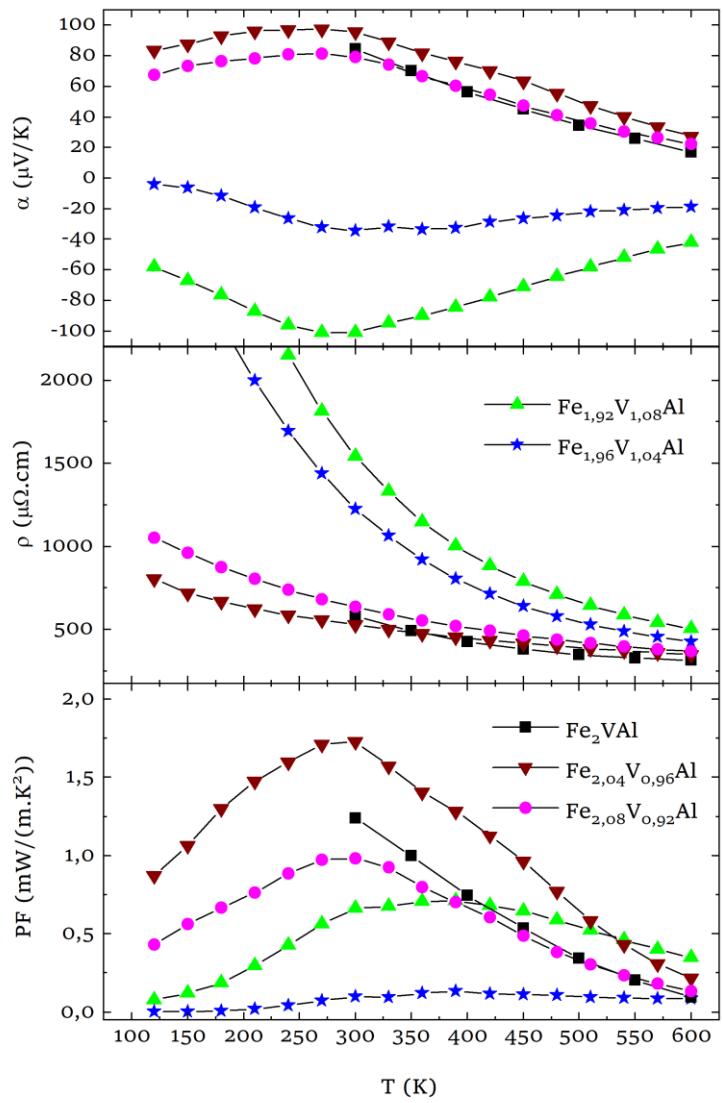


Figure 38: Coefficient Seebeck, résistivité électrique, et facteur de puissance des alliages de la série  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ .

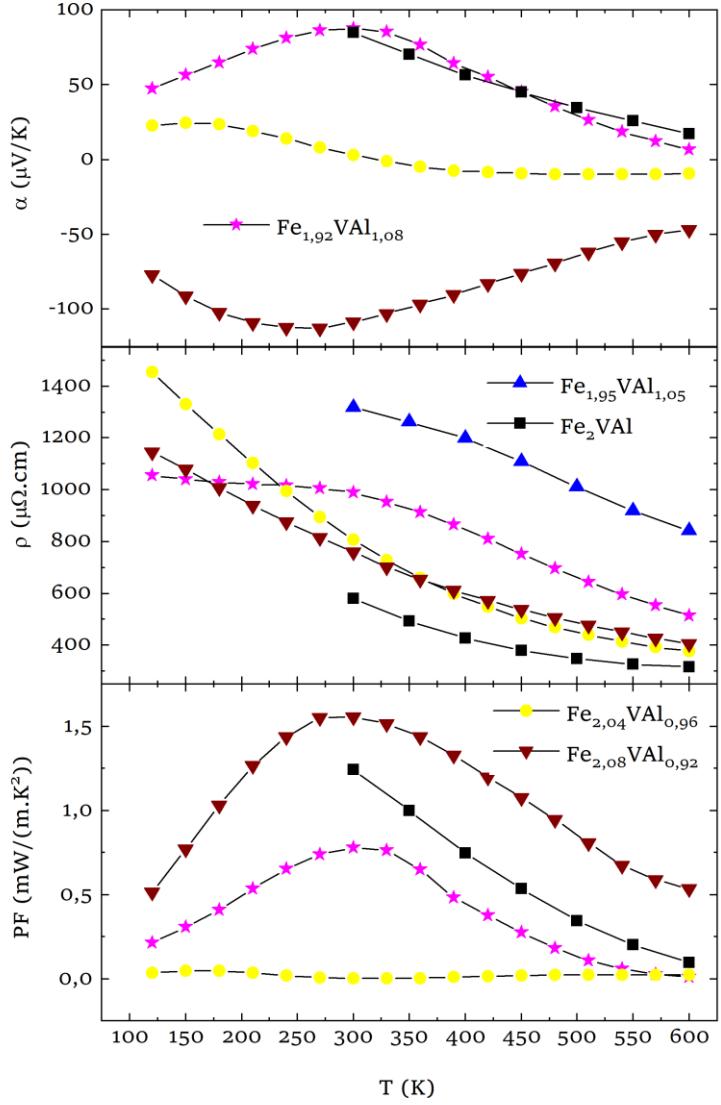


Figure 39: Coefficient Seebeck, résistivité électrique, et facteur de puissance des alliages de la série  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAL}_{1-x}$ .

### III.5 Masse effective des porteurs et optimisation de PF dans $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$

Pour mieux comprendre les propriétés mesurées dans nos alliages et réaliser l'optimisation de leurs propriétés de transport électronique, un tracé de Ioffe-Pisarenko [50] est effectué. Le tracé de Ioffe-Pisarenko est une représentation de  $\alpha$  en fonction de la concentration des porteurs de charge majoritaires. Cette représentation permet de montrer la dépendance des propriétés électriques d'un matériau aux niveaux accepteurs ou donneurs dans le gap à une température donnée. Dans la suite, nous présenterons les propriétés obtenues dans la série d'alliages  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  et certaines données des séries  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAL}_{1-x}$ . En effet, comme indiqué précédemment, les alliages de cette série ont les facteurs de

puissance les plus prometteurs. Dans le chapitre introductif (Chapitre I. ), la dépendance de  $\alpha$  à la concentration des porteurs a été présentée en considérant un modèle parabolique pour le transport des électrons. Nous mettrons ici en œuvre un modèle similaire pour extraire les paramètres de transport électronique.

Nous ne savons pas si les grandes valeurs de facteurs de puissance maximales qui ont été rapportées dans la littérature pour  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  sont optimisées. Pour rappel, pour la conduction de type  $n$ , ont été obtenues :  $PF_{\max} = 6,8 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  à 300 K dans  $\text{Fe}_{1,98}\text{V}_{1,02}\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$  [37] et  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{Al}_{0,95}\text{V}_{0,05}$  [31] ou très récemment  $PF_{\max} = 9 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$  [13]. Récemment, Anand et al. [12] ont rapporté dans  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  de type  $n$  et  $p$  des masses effectives importantes, favorables à des facteurs de puissance élevés. Cependant, les auteurs n'ont pas basé leurs déterminations sur des concentrations de porteurs de charge mesurées, mais ils ont plutôt supposé que les concentrations de porteurs de charge pussent être dérivées de la VEC et que leurs paramètres de transport sont indépendants de la nature du dopant.

Les résultats présentés dans la suite sont basés sur l'analyse des données expérimentales présentées précédemment sur les figures 36 et 37.

### III.5.1 Propriétés de transport à 220 K

Pour rappel, les alliages auto-substitués de type  $p$  présentent à l'ambiance des valeurs maximales proches de  $\alpha \sim 90 \mu\text{V}/\text{K}$  tandis que les alliages de type  $n$  présentent des valeurs absolues maximales de  $\alpha \sim 155 \mu\text{V}/\text{K}$ . Pour les valeurs de résistivité, les deux types de porteurs présentent des valeurs inférieures à  $\sim 5 \mu\Omega \text{ m}$ , avec pour les types  $p$ , des valeurs systématiquement inférieures à  $\sim 2 \mu\Omega \text{ m}$ . Les valeurs maximales de facteur de puissance obtenues pour les alliages de types  $p$  sont à 300 K  $\sim 2,5 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  et pour les alliages de types  $n \sim 6,5 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$ . Pour mieux comprendre l'origine de ces performances asymétriques, nous avons étudié la masse effective ( $m^*$ ) de densité d'états pour la bande de valence et celle de conduction. Pour ce faire, les données du coefficient Seebeck et de la concentration des porteurs de charge sont combinées dans un modèle à une seule de bande parabolique. Avant cette modélisation, il est nécessaire de déterminer la dépendance énergétique du temps de relaxation en traçant la mobilité électronique ( $\mu_e$ ) en fonction de la température. En effet, les phénomènes de diffusions influant sur le transport de charge peuvent être déterminés par le tracé de  $\mu_e$  en

fonction de la température. Cette dépendance peut être en  $T^{-3/2}$ (dans le cas des phonons acoustiques),  $T^{-1/2}$  (dans le cas des phonons optiques),  $T^0$  (dans le cas des impuretés neutres) ou  $T^{+3/2}$ (dans le cas des impuretés ionisées) [51].

Comme on peut le remarquer sur la Figure 40,  $\mu_e$  est systématiquement plus grande dans les compositions de type *p* que dans les compositions de type *n*. Entre 10 – 50 K,  $\mu_e$  dépend faiblement de la température pour les deux types de conduction, comme prévu dans le cas de trous et des électrons principalement diffusés par des impuretés ionisées dans un semi-conducteur dégénéré [51]. Dans la plage de température 200 – 300 K,  $\mu_e$  présente le comportement  $T^{-3/2}$  bien connu, caractéristique des porteurs de charge diffusés par les phonons acoustiques [52] selon la relation  $\tau = \tau_0 \varepsilon^{-1/2}$ .

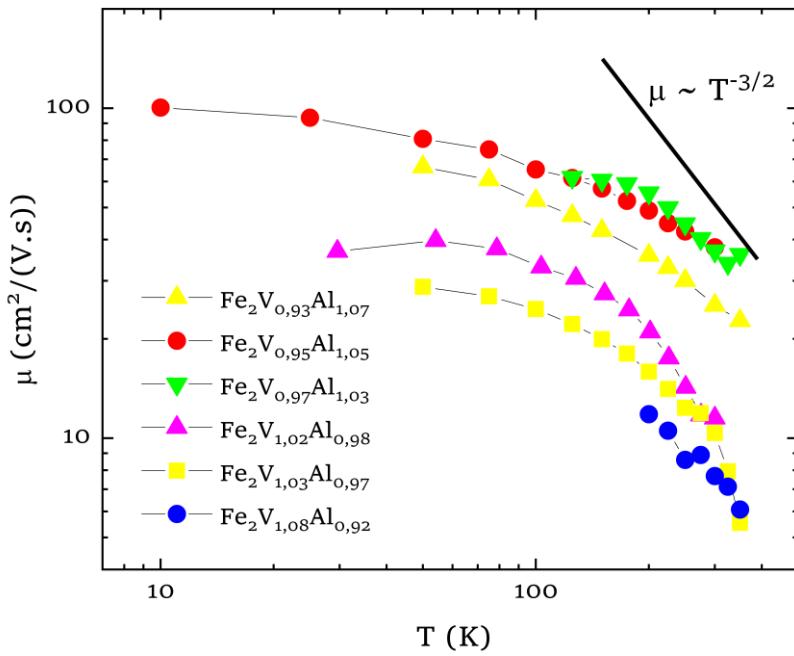


Figure 40: Mobilités des échantillons de la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  et la pente en  $T^{-3/2}$ .

Une fois le type de diffusion des porteurs de charges déterminée, la modélisation peut commencer. Par contre dans cette étude, l'utilisation d'un modèle à une bande parabolique impose une contrainte sur la température choisie. En effet, pour un modèle aussi simple que le modèle parabolique, la température d'étude doit être inférieure à la température où le régime intrinsèque est atteint pour tous les échantillons. A 300 K, certains échantillons ont déjà deux types de porteurs de charges contribuant au transport électronique (voir les figures 36 et 37).

Une meilleure température pour mettre en œuvre ce modèle dans la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  est 220 K, où un seul type de porteur domine le transport électronique et où la loi  $\mu_e \sim T^{-3/2}$  est déjà établie. Le Tableau 4 et le Tableau 5 présentent les propriétés de transport des alliages utilisés à 220 K. Selon le modèle [53], le coefficient Seebeck  $\alpha$ , la densité de porteurs de charge ( $n$  ou  $p$ ), la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et la mobilité électronique ( $\mu_e$ ) sont liés au potentiel chimique réduit ( $\eta = \frac{\mu}{k_B T}$ ) par les équations suivantes :

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left( 2 \frac{F_1(\eta)}{F_2(\eta)} - \eta \right) ; n \text{ ou } p = 4\pi \left( \frac{2m^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\eta) \quad (\text{III.1})$$

$$\sigma = \frac{8\pi e^2 \tau_0}{3} \left( \frac{2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m^*)^{\frac{1}{2}} k_B T F_0(\eta) \text{ avec } F_q(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^q}{[1 + e^{(x-\eta)}]} dx \text{ et} \quad (\text{III.2})$$

$$x = \frac{\varepsilon}{k_B T}$$

avec  $F_q$  les intégrales de Fermi,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $e$  la charge élémentaire et  $h$  la constante de Planck et  $x$  l'énergie réduite.

Tableau 4: Coefficients de transport électronique mesurés à 220 K dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ . Les concentrations de trous sont positives tandis que les concentrations d'électrons sont négatives.

| Composition nominale                           | $n / p$<br>( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) | $\alpha$<br>( $\mu\text{V/K}$ ) | $\sigma$ (S/m)    | $PF$<br>( $\text{mW}/(\text{m K}^2)$ ) | $\mu$ ( $\text{cm}^2/(\text{V s})$ ) |
|--|--|---------------------------------|-------------------|--|--------------------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,93}\text{Al}_{1,07}$   | 23                                       | 32,5                            | $12,2 \cdot 10^5$ | 1,3                                    | 33,4                                 |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,95}\text{Al}_{1,05}$   | 15                                       | 40,1                            | $10,8 \cdot 10^5$ | 1,8                                    | 45,6                                 |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,97}\text{Al}_{1,03}$   | 12                                       | 45,8                            | $9,7 \cdot 10^5$  | 2,1                                    | 50,6                                 |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$ | 6,7                                      | 80,4                            | $4,1 \cdot 10^5$  | 2,7                                    | 38,4                                 |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,02}\text{Al}_{0,98}$   | -8,6                                     | -151,2                          | $2,5 \cdot 10^5$  | 5,8                                    | 18,3                                 |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$   | -14                                      | -143,9                          | $3,2 \cdot 10^5$  | 6,6                                    | 14,3                                 |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,08}\text{Al}_{0,92}$   | -36                                      | -91,8                           | $6,03 \cdot 10^5$ | 5,0                                    | 10                                   |

Tableau 5: Concentration des porteurs de charge, coefficient Seebeck et mobilité de Hall à 220 K dans  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ .

| Composition nominale                       | $n / p$ ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) | $\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ ) | $\mu$ ( $\text{cm}^2/(\text{V s})$ ) |
|--|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ | 4,4                                   | 96,2                         | 23,3                                 |
| $\text{Fe}_{2,08}\text{V}_{0,92}\text{Al}$ | 6,3                                   | 79,2                         | 12,7                                 |
| $\text{Fe}_{1,92}\text{VAl}_{1,08}$        | 6,8                                   | 76,4                         | 3,9                                  |
| $\text{Fe}_{2,08}\text{VAl}_{0,92}$        | -18,6                                 | -110,1                       | 8,0                                  |

Pour les deux types de conduction, une valeur de la masse effective de densité d'état peut être tirée d'un tracé de Ioffe-Pisarenko comme le montrent la Figure 41 et la Figure 42. Les données des compositions de type *p* et *n* de  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  sont tracées, mais également celles de certaines séries de  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ . D'autres compositions rapportées dans les alliages auto-substitués ont été écartées car leur coefficient de Hall changeait de signe dans la gamme de température 100 – 300 K. Ce changement de signe met en évidence la nature double de leurs porteurs et caractérise le régime intrinsèque. Tous les échantillons de type *p* ( $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  ;  $x < 0,0$ ,  $\text{Fe}_{2,08}\text{V}_{0,92}\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{1,92}\text{VAl}_{1,08}$ ), indépendamment de la nature des défauts d'antisite, sont bien représentés par une courbe théorique  $m^* = 3,4 m_e \pm 0,2 m_e$ , avec  $m_e$  la masse élémentaire des électrons. Cette valeur est significativement plus petite que la valeur  $m^* = 4,7 m_e$  dérivée par Anand et al. [12] basée sur des valeurs supposées de concentrations de trous. De même, les données  $\alpha(n)$  dans les échantillons de type *n* ( $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  ;  $x > 0,0$  et  $\text{Fe}_{2,08}\text{VAl}_{0,92}$ ) sont bien représentées par une courbe théorique  $m^* = 13,7 m_e \pm 0,2 m_e$ . Cette valeur de la masse effective de la bande de conduction est plus grande que celle généralement observée dans les matériaux thermoélectriques typiques ( $m^* = 3,2 m_e$  pour le  $\text{CoSb}_3$  de type *n* [54, 55] ou  $m^* = 2,9 m_e$  pour le  $\text{ZrNiSn}$  [56]) mais elle n'est pas si inhabituelle puisque  $m^* = 10 m_e$  a été rapportée dans le Half-Heusler de type *p*  $\text{FeNbSb}$  [57]. Elle s'accorde bien avec la valeur  $m^* = 12,8 m_e$  dérivée par Anand et al. [12] et dans une moindre mesure avec  $m^* = 10 m_e$  de Garmroudi et al. [13] pour les bandes de conduction de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ .

### III.5.2 Conductivité électrique et facteur de puissance à 220 K

Les valeurs des masses effectives sont utilisées pour calculer les valeurs de conductivités électriques et de facteurs de puissance à 220 K pour les deux types de conductions sur la même gamme de concentrations de porteurs de charges. Les échantillons des séries  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ , utilisés précédemment dans les tracés de Ioffe-Pisarenko (Figure 41.a et Figure 42.a) ont par contre été écartés. En effet, ils présentent des valeurs de mobilité électronique inférieures à celles de la série principale  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ .

Comme prévu, la nature du dopant a une influence plus forte sur la mobilité électronique que sur la masse effective. Dans  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  de type *p*, pour ajuster les calculs à  $\mu_e = 50,6 \text{ cm}^2/(\text{V s})$

lorsque  $p = 1,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , la valeur expérimentale de mobilité électronique trouvée dans le  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,97}\text{Al}_{1,03}$ , le paramètre  $\tau_0$  a été fixé à la valeur  $\tau_0 = 1,4 \times 10^{-23} \text{ J}^{1/2}\text{s}$ . Les facteurs de puissance calculés et expérimentaux sont présentés dans la Figure 41.b, et présentent un « bon » accord entre eux. Un maximum remarquable  $PF_{max} = 4,7 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  à 220 K serait atteint si la densité de trous était  $p_{opt} = 1,3 \pm 0,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$  est le meilleur échantillon de type  $p$ , affichant  $PF_{max} = 2,7 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  pour  $p = 6,7 \times 10^{20} \text{ trous cm}^{-3}$  alors que seulement  $PF_{max} = 2,5 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  à 220 K est rapporté dans la littérature pour l'alliage de type  $p$   $\text{Fe}_2\text{V}_{0,97}\text{Al}_{1,03}$  [6]. L'optimisation du  $PF$  dans le  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  de type  $p$  est donc difficile et n'a pas encore été réalisée. Ceci est dû à l'existence de défauts intrinsèques tels que les inversion (Al<sub>V</sub> et V<sub>Al</sub>) [8]. Ces accepteurs et donneurs d'électrons, respectivement, peuvent facilement donner dans  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  des échantillons avec une densité de trous  $p_{int} \sim 3-5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à 300 K [13, 20], plusieurs fois supérieure à la valeur optimale.

Dans le  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  de type  $n$ , les données de  $PF(n)$  présentées dans la Figure 42.b sont bien ajustées par la valeur  $\tau_0 = 1,0 \times 10^{-23} \text{ J}^{1/2}\text{s}$ . Le paramètre de temps de relaxation dans le  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  de type  $n$  est 1,4 fois plus petit que dans le  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$  de type  $p$ . Un grand  $PF_{max} = 6,8 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  est atteint à  $n_{opt} = 1,0 \pm 0,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (Figure 42.b). Cette grande valeur de densité électronique optimum par rapport aux autres matériaux thermoélectriques est directement liée à la forte masse effective de densité pour la bande de conduction : dans le PbTe  $m^* = 0,5 \text{ } m_e$  et  $n_{opt} = 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [58], dans le CoSb<sub>3</sub>  $m^* = 3,2 \text{ } m_e$  et  $n_{opt} = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [54] et dans le FeNbSb  $m^* = 10 \text{ } m_e$  et  $p_{opt} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Elle est également environ deux fois plus grande que  $p_{int}$  et elle rend donc l'optimisation des alliages de type  $n$  plus facile que leurs homologues de type  $p$ . La composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  est en effet presque optimisée dans le présent travail puisqu'elle affiche un  $PF_{max} = 6,6 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-2}$  à 220 K pour  $n = 1,4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Comme déjà discuté dans l'introduction, des valeurs aussi importantes du facteur de puissance ont également été rapportées dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,05}\text{Al}_{0,95}$  [6] et dans  $\text{Fe}_{1,98}\text{V}_{1,02}\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$  [37] mais sans mesure de la concentration en électrons. On peut ainsi considérer que le  $PF$  dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  de type  $n$  est donc entièrement optimisé : il n'est pas possible d'améliorer  $PF$  dans cette série en changeant simplement la concentration électronique.

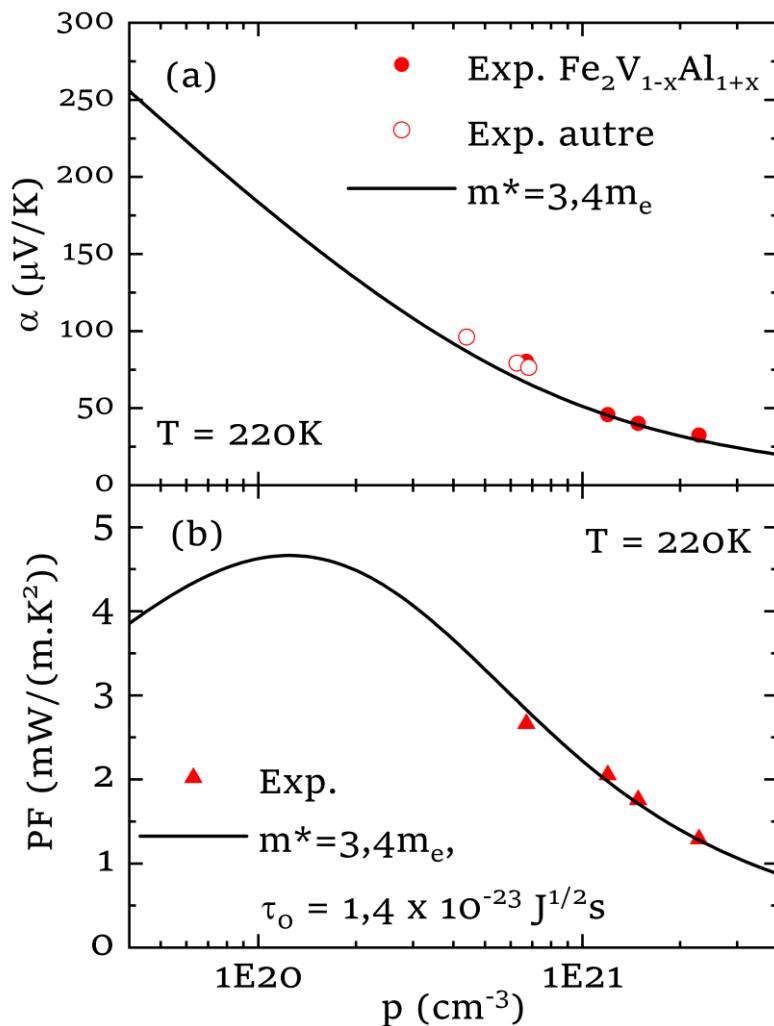


Figure 41: (a) Coefficient Seebeck en fonction de la concentration de trous dans diverses compositions hors-stoechiométrie. Cercles pleins rouges : données expérimentales pour  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  ( $x < 0,0$ ) ; cercles ouverts rouges : données expérimentales pour  $\text{Fe}_{2,08}\text{V}_{0,92}\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{1,92}\text{VAl}_{1,08}$  ; ligne noire continue : ajustement d'un modèle à une bande parabolique. (b). Facteur de puissance en fonction de la concentration en trous. Symboles pleins : données expérimentales ; ligne continue : ajustement d'un modèle à bande parabolique unique.

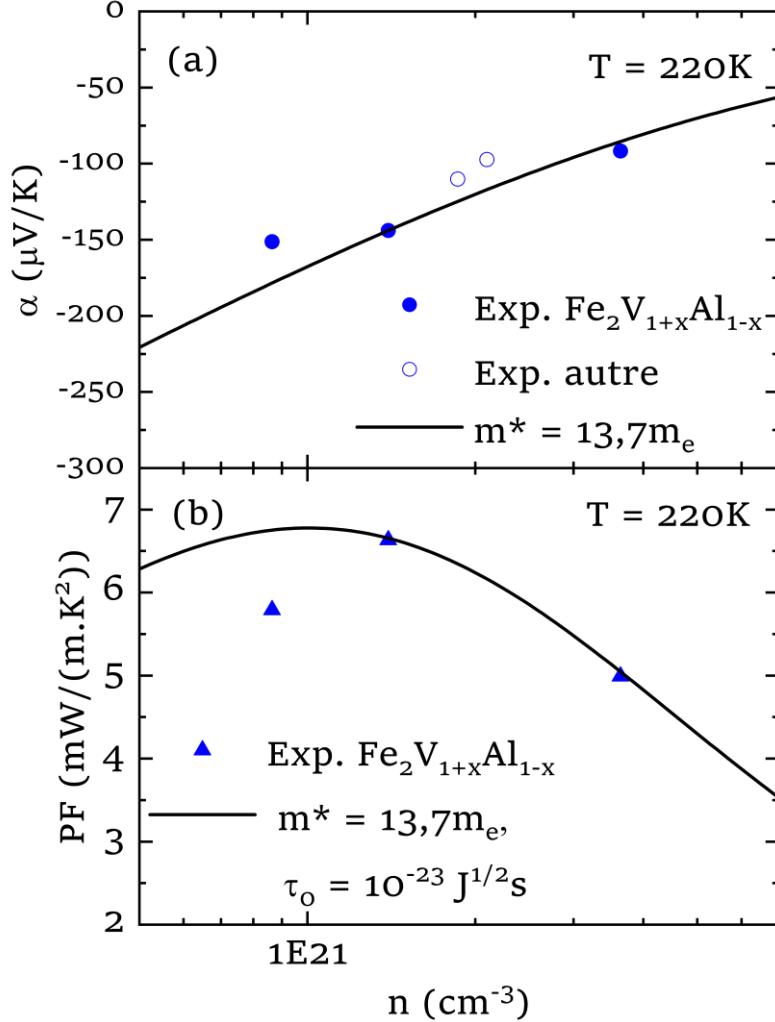


Figure 42: Coefficient Seebeck en fonction de la concentration d'électrons dans diverses compositions hors-stoechiométrie. Cercles bleus pleins : données expérimentales pour  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  ( $x > 0,0$ ) ; cercles bleus ouverts : données expérimentales pour  $\text{Fe}_{2,08}\text{VAl}_{0,92}$  ; ligne noire continue : ajustement d'un modèle à une bande. (b) Facteur de puissance en fonction de la concentration en électrons. Symboles pleins : données expérimentales ; ligne continue : ajustement d'un modèle à une bande parabolique.

### III.6 Conductivité thermique dans les alliages auto-substitués

La Figure 43 et la Figure 44 présentent les conductivités thermiques de réseau  $\lambda_r$  des alliages auto-substitués. Ces valeurs sont déterminées en soustrayant la contribution électronique  $\lambda_e$  de la conductivité thermique totale  $\lambda_T$ . Pour approximer  $\lambda_e$ , la loi de Wiedemann–Franz  $\lambda_e = L \times \sigma \times T$  [59] est utilisée. Dans cette dernière,  $L$  correspond au nombre de Lorenz, pris égal à  $L = 2,45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ ,  $\sigma$  correspond à la conductivité électrique et  $T$  la température. La valeur de  $L$  dans la présente étude correspond à celle utilisée pour les métaux et est aussi celle utilisée dans la littérature [6].

Les variations de  $\lambda_r$  en température sont monotones et présentent une pente négative. Pour chaque alliage, on observe une diminution de  $\lambda_r$  par rapport à la composition stoechiométrique  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  pour chaque température. Comme indiqué plus haut, cette diminution est attribuée aux phénomènes de diffusion des phonons provoqués par la présence de fluctuations de masse dans le réseau cristallin. En d'autres termes, la diffusion des phonons est plus importante lorsque le nombre de défauts d'antisites augmentent. En effet, dans les séries  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ , on constate que la diminution de  $\lambda_r$  est plus importante lorsque  $|x|$  augmente. Par exemple dans la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  on note à l'ambiante :  $\lambda_r = 20,7 \text{ W}/(\text{m K})$  pour  $x = 0,02$  et  $\lambda_r = 12,7 \text{ W}/(\text{m K})$  pour  $x = 0,08$ .

Pour chaque série d'alliages auto-substitués, un minimum d'environ  $13 \text{ W}/(\text{m K})$  est obtenu à l'ambiante pour  $\lambda_r$ . Cette valeur, correspondant à environ la moitié de celle de la composition stoechiométrique  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , est obtenue dans chaque série pour  $x = 0,08$ .

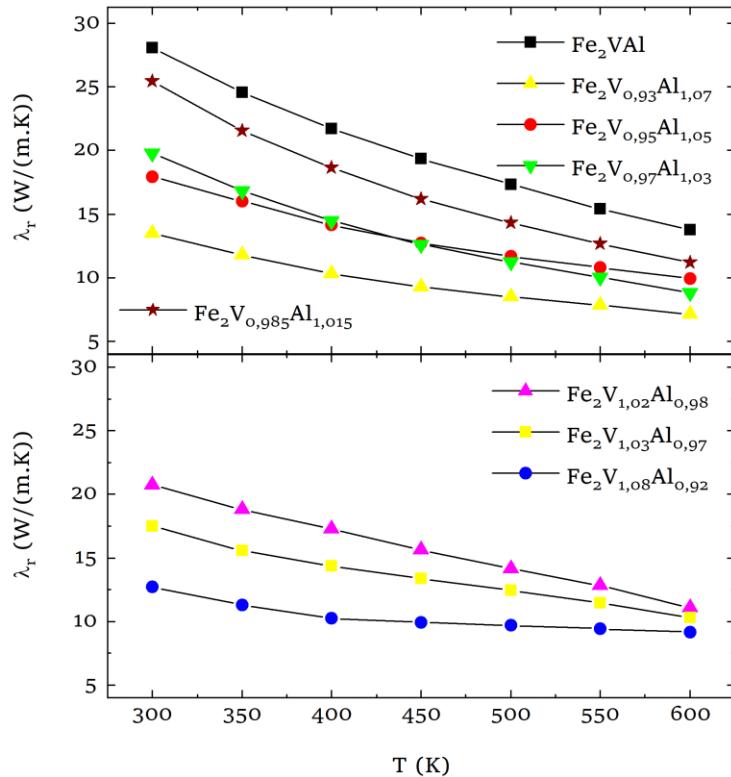


Figure 43: Conductivité thermique de réseau des alliages de la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ .

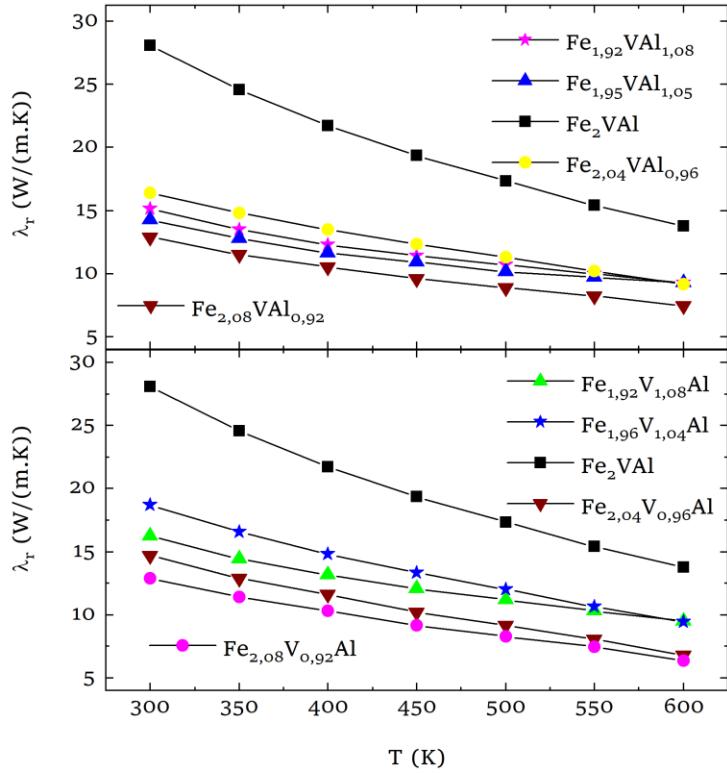


Figure 44: Conductivité thermique de réseau des alliages des séries  $Fe_{2+x}VAL_{1-x}$  et  $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$ .

### III.7 Facteur de mérite dans les alliages auto-substitués

Les facteurs de mérite adimensionnel des échantillons auto-substitués sont présentés sur la Figure 45 et la Figure 46. Les échantillons de la série  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  présentent pour chaque type, les valeurs les plus élevées de  $ZT$ . En effet, pour les types  $p$  et pour les types  $n$ ,  $Fe_2V_{0,985}Al_{1,015}$  et  $Fe_2V_{1,03}Al_{0,97}$  présentent à l'ambiante respectivement  $ZT = 0,03$  et  $ZT = 0,09$ . Ces valeurs, sont en accord avec celles de la littérature [6]. A plus haute température, un  $ZT_{max} = 0,12$  est obtenu à 500 K pour  $Fe_2V_{1,08}Al_{0,92}$ . Pour les alliages de type  $p$ ,  $ZT_{max} = 0,03$  est également obtenu dans la série  $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$  pour  $x = -0,04$ .

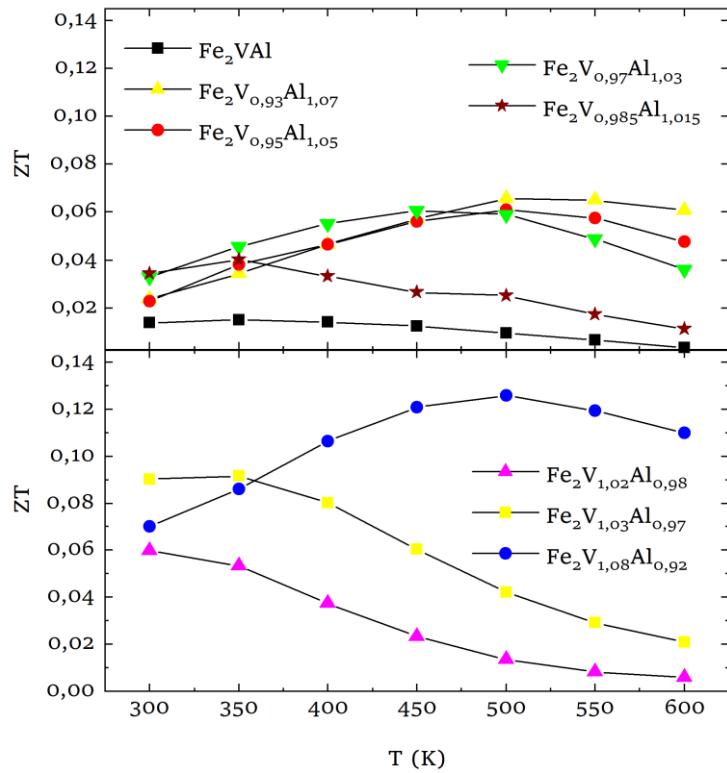


Figure 45: Facteur de mérite adimensionnel des alliages de la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ .

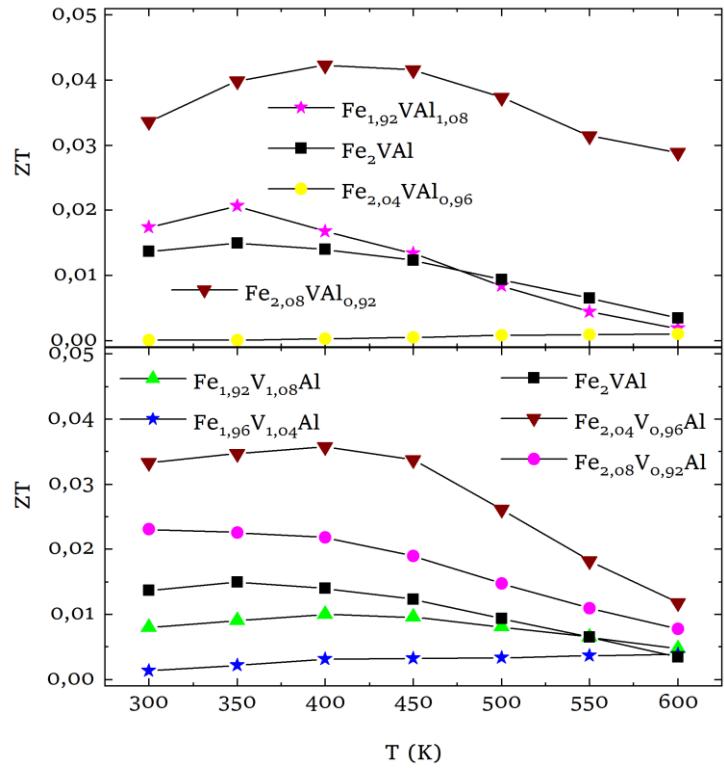


Figure 46: Facteur de mérite adimensionnel des alliages des séries  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAL}_{1-x}$  et  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ .

### III.8 Autres dopants et substituants pour diminuer la conductivité thermique

#### III.8.1 Limites de solubilité et microstructures

Dans la littérature, plusieurs éléments chimiques ont été utilisés pour réaliser un dopage dans  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Afin d'optimiser les propriétés thermoélectriques des alliages auto-substitués, des essais de substitutions au magnésium ( $\text{Mg}$ ,  $Z = 12$ ), à l'indium ( $\text{In}$ ,  $Z = 49$ ), à l'étain ( $\text{Sn}$ ,  $Z = 50$ ), au tantale ( $\text{Ta}$ ,  $Z = 73$ ), et au titane ( $\text{Ti}$ ,  $Z = 22$ ) ont été réalisés pendant cette thèse. Les trois premiers dopants sont inconnus dans la littérature. D'une part,  $\text{In}$  et  $\text{Ta}$  étant isoélectroniques à  $\text{Al}$  et  $\text{V}$  respectivement, ils sont utilisés dans le but d'augmenter les phénomènes de diffusion des phonons par fluctuations de masse dans le réseau cristallin [31]. Les compositions de départ pour réaliser les substitutions sont  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  bien évidemment,  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  et  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$  qui présentent à l'ambiance des valeurs importantes de  $PF$ . La double substitution du  $\text{Ta}$  sur le site du  $\text{V}$  et du  $\text{V}$  sur le site de  $\text{Al}$  dans  $\text{Fe}_2\text{V}\text{Ta}_{0,05}\text{Al}_{0,95}$  (ou  $\text{Fe}_2(\text{V}_{0,95}\text{Ta}_{0,05})(\text{Al}_{0,95}\text{ V}_{0,05})$ ) a déjà été étudiée dans la littérature. Cette dernière permet de passer  $\lambda = 16,4 \text{ W}/(\text{m K}^2)$  [6] dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,95}\text{Al}_{0,95}$  à  $\lambda = 10,3 \text{ W}/(\text{m K}^2)$  [31]. D'autre part,  $\text{Mg}$  et  $\text{Ti}$  sont envisagés comme dopants pour optimiser la concentration des porteurs. En effet, la substitution du  $\text{Mg}$  ou du  $\text{Ti}$  sur les sites de  $\text{Al}$  ou  $\text{V}$  respectivement, permettrait la création de niveaux accepteurs dans le (pseudo)gap et le contrôle de la concentration des porteurs. Comme indiqué dans la partie précédente, la concentration maximisant le facteur de puissance est  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour le type  $p$  et  $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pour le type  $n$ , à condition que ces dopants ne modifient pas la structure électronique.

Pour chaque substituant / dopant, le premier objectif est la détermination de la limite de solubilité. Pour ce faire, les compositions  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Mg}_x$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{In}_x$  et  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $x = 0,05 ; 0,1$ ),  $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  ( $x = 0,06 ; 0,07 ; 0,08 ; 0,12 ; 0,15$ ) et  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0,05 ; 0,1$ ) sont préparées par fusion au four à arc (AM pour arc-melting) ou par fusion dans un four HF (pour haute fréquence). Ce dernier est utilisé pour contrôler l'élévation de la température des alliages et éviter une évaporation brutale des éléments à bas point de fusion. En effet, les températures d'évaporation de  $\text{Mg}$  ( $T_v = 1090 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [44],  $\text{In}$  ( $T_v = 2072 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [44] étant inférieures ou proches de celle de la fusion du  $\text{V}$  ( $T_f = 1910 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [44], une fusion simultanée au four à arc conduit systématiquement à une évaporation et à la perte du contrôle de la composition, essentielle à l'optimisation des propriétés de transport. Les substitutions de  $\text{Sn}$  ( $T_v = 2602 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [44],  $\text{Ta}$  ( $T_v = 5458 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [44] et  $\text{Ti}$  ( $T_v = 3287 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [44] sont réalisées

uniquement au four à arc. Un recuit de 72h à 900 °C est ensuite réalisé pour chaque échantillon afin d'assurer une homogénéité de l'ensemble.

Pour abaisser la température de fusion du V avant la fusion au four HF, des pré-alliages ternaires de Fe-V-Al sont tout d'abord préparés au four à l'arc. Ensuite, la fusion conjointe entre l'alliage ternaire et le dopant est conduite dans le four HF, par une augmentation progressive de la température.

La Figure 47 présente les images des échantillons de compositions nominales  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}$  et  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,9}\text{In}_{0,1}$ . On observe une séparation de phase macroscopique pour  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}$  et une immiscibilité ou faible miscibilité pour  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,9}\text{In}_{0,1}$ . Pour l'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}$ , une analyse microsonde indique une composition à cœur de  $\text{Fe}_{2,6(3)}\text{V}_{1,4(1)}\text{Al}_{0(1)}\text{Mg}_{0(1)}$  et sur la couronne  $\text{Fe}_{1,6(2)}\text{V}_{1,5(3)}\text{Al}_{0,8(4)}\text{Mg}_{0,1(1)}$ . Ainsi, par les méthodes de synthèses mises en œuvre, on peut considérer qu'il n'est pas possible d'obtenir une solution solide pour ces substituants.

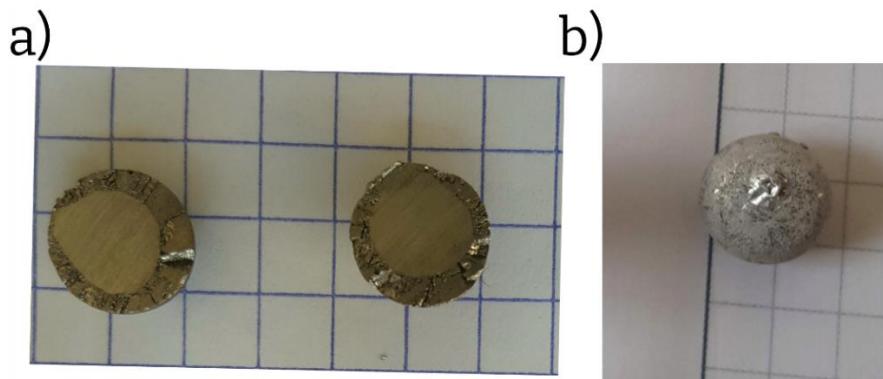


Figure 47: Images des échantillons de compositions nominales (a)  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}$  et (b)  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,9}\text{In}_{0,1}$ . L'aire d'un carré sur la feuille est  $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$ .

La Figure 48 présente une analyse à la microsonde d'un échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$ . On observe pour ces échantillons la présence de précipités de contraste très clair. Ces précipités correspondent à de l'étain non solubilisé. Les analyses microsonde des matrices indiquent les compositions  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{1,02}\text{Al}_{0,89}\text{Sn}_{0,06}$  et  $\text{Fe}_{1,98(4)}\text{V}_{1,07(3)}\text{Al}_{0,87(1)}\text{Sn}_{0,06(1)}$  pour  $x = 0,05$  et  $x = 0,1$  respectivement. Ces analyses indiquent que la limite de solubilité est  $x_{\text{lim}} = 0,06$ . Un échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}$  est également préparé pour continuer l'étude de la solubilité de Sn. Cet

échantillon est fragile et une découpe sous forme de barreau ou de disque s'accompagne de fissures. Le travail de substitution par Sn est ainsi écourté.

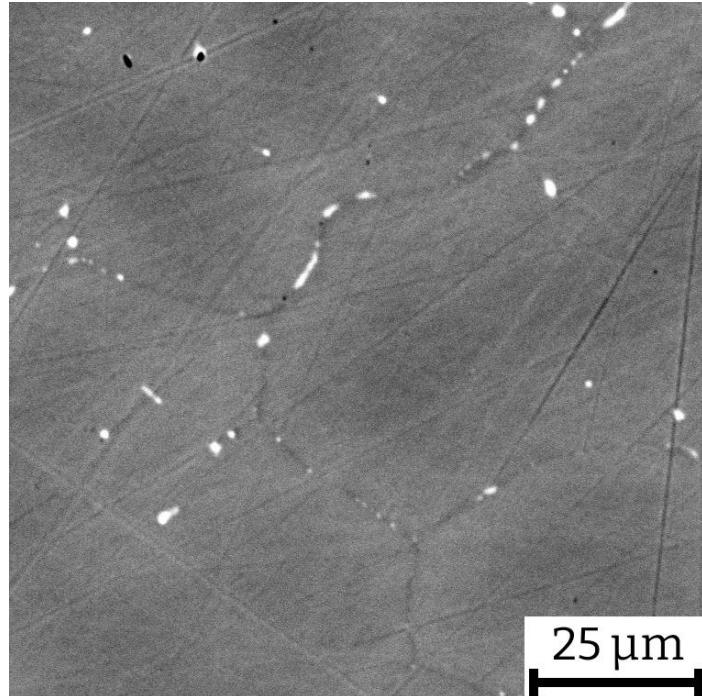


Figure 48: Image BSE d'un échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$ .

La Figure 49 présente des analyses à la microsonde de  $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  avec  $x = 0,06 ; 0,07 ; 0,08 ; 0,12 ; 0,15$ . L'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,88}\text{Ta}_{0,15}\text{Al}_{0,97}$  ( $x = 0,15$ ) présente deux phases en équilibres, indicateur de l'excès en Ta. Les analyses microsonde indiquent une composition moyenne  $\text{Fe}_{2,02(1)}\text{V}_{0,91(2)}\text{Ta}_{0,12(2)}\text{Al}_{0,95(1)}$  pour la matrice (phase sombre) et de grandes fluctuations pour la seconde (phase claire). L'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,91}\text{Ta}_{0,12}\text{Al}_{0,97}$  ( $x = 0,12$ ) présente un contraste de composition et un infondu de tantalum (hors image). La présence de cet infondu dénote de la difficulté de fondre simultanément un élément réfractaire et de grande densité (Ta ;  $T_f = 3017$  °C ;  $d = 1,6 \times 10^4$  kg.m<sup>-3</sup>) [44] et un élément à bas point de fusion et de faible densité (Al ;  $T_f = 660,32$  °C ;  $d = 2,7 \times 10^3$  kg.m<sup>-3</sup>) [44]. L'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,95}\text{Ta}_{0,08}\text{Al}_{0,97}$  ( $x = 0,08$ ) présente de faibles variations de contraste inter- et intra-grains. Par rapport aux échantillons contenant une teneur en Ta correspondant à  $x = 0,12$  et  $x = 0,15$ , le contraste de composition est moins marqué et ne correspond pas à un excès de Ta dans l'échantillon. Dans la littérature, des microstructures similaires sont observées par Garmroudi

et al. dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Al}$  [39]. Ainsi, nous pouvons considérer que la présence du Ta dans une matrice de Fe-V-Al conduit à la présence de faibles contrastes de compositions. C'est probablement lié à une durée de recuit trop courte pour atteindre une homogénéisation complète. La composition moyenne obtenue à la microsonde pour  $x = 0,08$  est  $\text{Fe}_{2,01(1)}\text{V}_{0,96(1)}\text{Ta}_{0,07(1)}\text{Al}_{0,96(1)}$ . L'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,97}\text{Ta}_{0,06}\text{Al}_{0,97}$  ( $x = 0,06$ ) est également observé à la microsonde. Bien que moins contrastées que dans les compositions précédentes, des faibles variations de composition inter- et intra-grains sont observées. La microsonde indique une composition moyenne de  $\text{Fe}_{1,99(1)}\text{V}_{0,98(2)}\text{Ta}_{0,06(1)}\text{Al}_{0,97(1)}$  qui dénote de la sélectivité du Ta pour le site de V, en accord avec la référence [31]. Les paramètres de mailles obtenus à partir de poudres recuites de ces alliages sont présentés sur la Figure 50. On observe une évolution linéaire de ce dernier avec la composition jusqu'à  $x = 0,09$  et ensuite une diminution de la pente entre  $x = 0,09$  et  $x = 0,15$ . Selon cette évolution, on peut considérer qu'une solution solide existe entre  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  et  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,94}\text{Ta}_{0,09}\text{Al}_{0,97}$ . Pour la suite, un alliage de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  sera préparé. La composition de ce dernier est choisie avec une concentration en Ta inférieure à la limite de solubilité  $x_{lim} = 0,09$ . Cette dernière est très proche de la limite  $x = 0,10$  rapportée par Garmroudi et al. dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Al}$  [39].

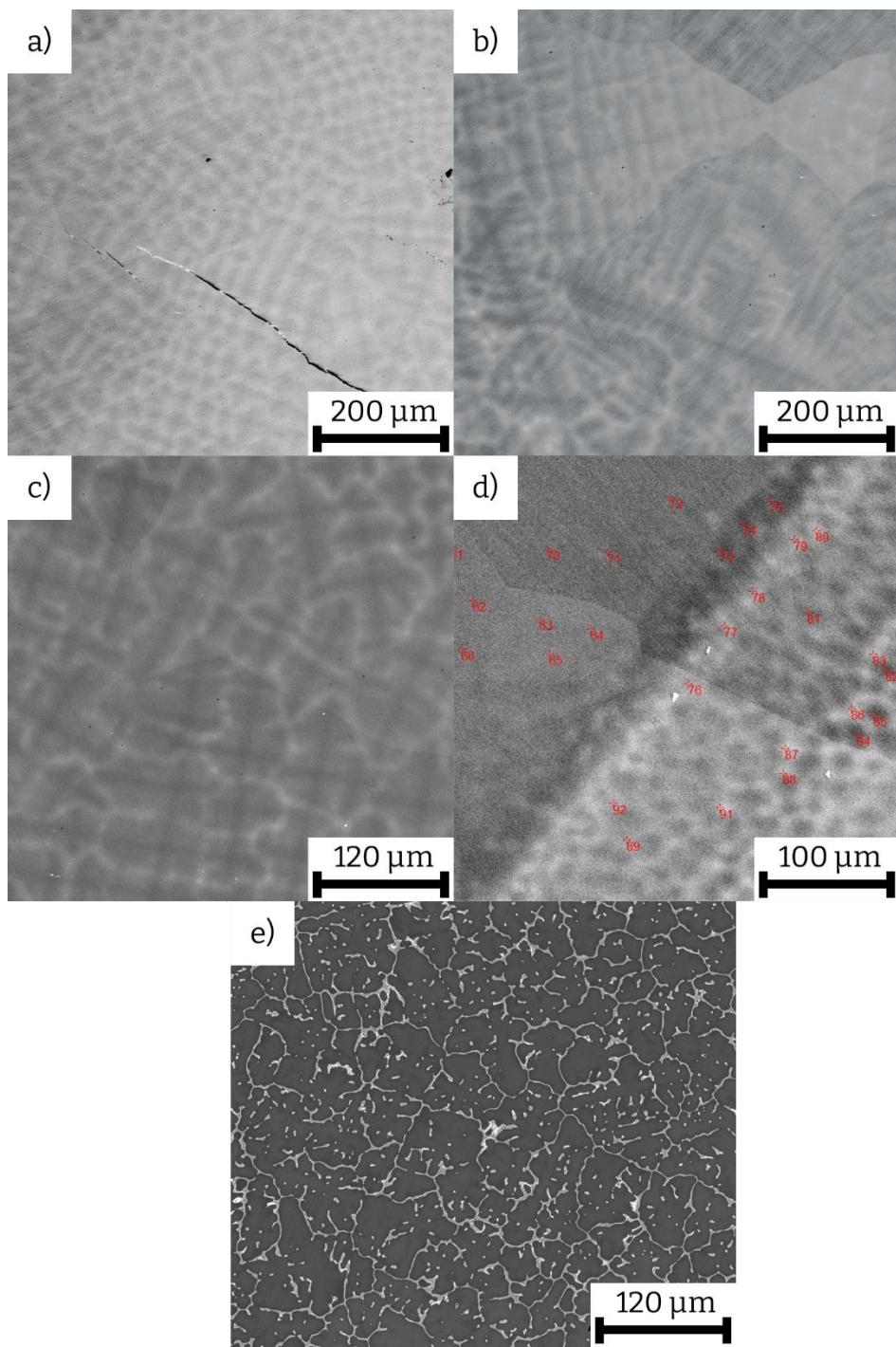


Figure 49: Analyses à la microsonde des échantillons de la famille  $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)_{1.03}\text{Al}_{0.97}$  avec (a)  $x = 0.06$  ; (b)  $x = 0.07$  ; (c)  $x = 0.08$  ; (d)  $x = 0.12$  ; (e)  $x = 0.15$ .

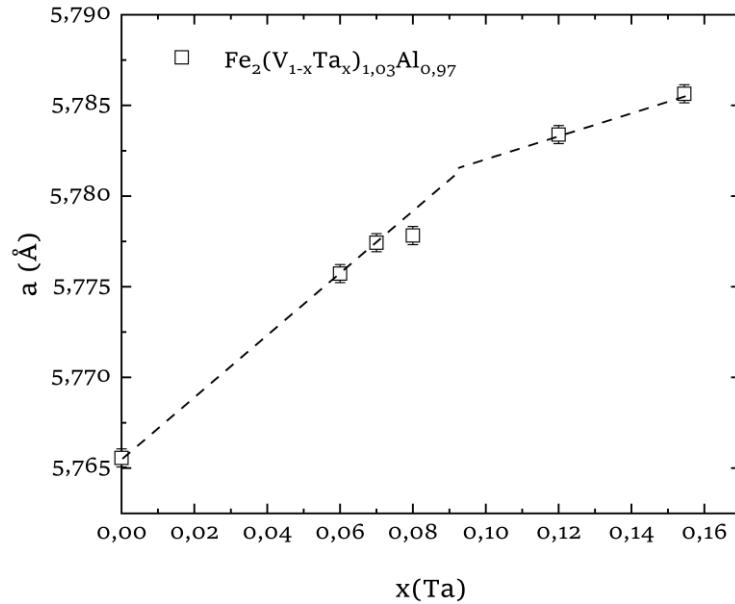


Figure 50: Evolution du paramètre de maille des alliages de la famille  $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ .

La Figure 51 présente des analyses à la microsonde pour les échantillons de compositions nominales  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,92}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}$  ( $x = 0,05$ ) et  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,87}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}$  ( $x = 0,1$ ). Les contrastes observés sur les échantillons correspondent aux orientations différentes des grains. Aucun contraste, provenant d'une phase secondaire n'est observé sur ces échantillons. La microsonde indique des compositions moyennes  $\text{Fe}_{2,01(2)}\text{V}_{0,94(2)}\text{Ti}_{0,05(1)}\text{Al}_{0,99(1)}$  pour ( $x = 0,05$ ) et  $\text{Fe}_{2,01(1)}\text{V}_{0,90(1)}\text{Ti}_{0,1(1)}\text{Al}_{1,0(1)}$  pour  $x = 0,1$ . Ce résultat est confirmé par l'absence de raies de diffraction de phases secondaires dans l'observation des diffractogrammes des rayons X pour chaque échantillon. La variation linéaire du paramètre de maille permet d'affirmer qu'une solution solide existe entre  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,87}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}$  et que la limite de solubilité est supérieure à  $x = 0,1$ . Compte tenu du temps imparti, la suite de l'étude de la limite de solubilité a fait l'objet d'un stage M2 (Zakaria El Gharad, Master MAN, Université Paris-Est-Créteil). De cette étude subsidiaire, il a été déduit que la limite de solubilité de Ti est supérieure à  $x = 0,15$ . Pour l'étude de la solubilité dans  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ , une étude des équilibres de phases à plus grande teneur en Ti ( $x > 0,15$ ) est donc nécessaire. Dans la suite, seules les propriétés thermoélectriques des compositions  $x = 0,05$  et  $x = 0,1$  sont présentées.

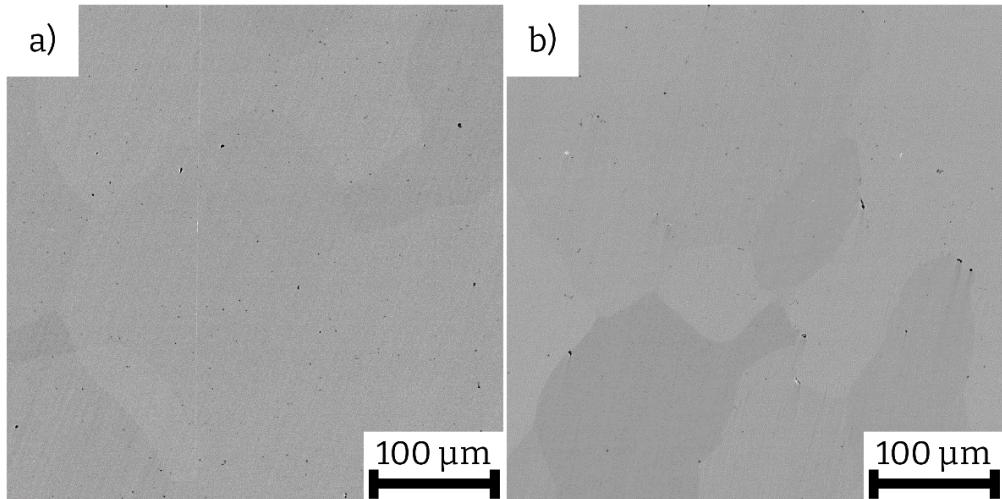


Figure 51: Analyses à la microsonde des échantillons de la famille  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  avec (a)  $x = 0,05$  ; (b)  $x = 0,1$ .

### III.8.2 Propriétés thermoélectriques à température ambiante

Les compositions mesurées, concentrations des porteurs, mobilités, coefficients Seebeck, résistivités électriques et facteurs de puissance sont présentés dans le Tableau 6 et le Tableau 7 respectivement.

On observe une augmentation de la concentration des porteurs avec  $x$  dans  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ . Conformément à la littérature [21, 30, 38], la substitution au Ti conduit à l'augmentation de la concentration en trous dans l'alliage. On note par exemple  $3,8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  dans l'alliage  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,87}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}$ . Le coefficient Seebeck pour cette série augmente pour  $x = 0,05$ , atteignant  $\alpha = 103,5 \mu\text{V/K}$  et décroît pour  $x = 0,1$ , avec  $\alpha = 84,5 \mu\text{V/K}$ . La différence de concentration de porteurs entre ces deux échantillons ( $x = 0,05$  et  $x = 0,1$ ) ainsi que la différence de coefficients Seebeck laissent penser que l'optimum de concentration pour cette série est compris entre  $p = 15 - 30 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Bien que la concentration des porteurs des alliages substitués augmente par rapport à celle de  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ , les mobilités calculées de ces porteurs varient en sens inverse. On note ainsi  $\mu = 22 \text{ cm}^2/(\text{V s})$  et  $\mu = 10,5 \text{ cm}^2/(\text{V s})$  pour  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,87}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}$  respectivement. Cependant, les valeurs de résistivité des alliages substitués  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  sont inférieures au moins de moitié à celle de l'alliage  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ . Bien que la mobilité des porteurs pour  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,87}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}$  soit la plus faible, leur concentration permet d'obtenir une résistivité d'environ  $\rho = 1,76 \mu\Omega \text{ m}$  contre  $\rho = 2,66 \mu\Omega \text{ m}$  et  $\rho = 5,26 \mu\Omega \text{ m}$  pour  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$  et  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,92}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}$ . Cela permet d'obtenir  $PF = 4,05 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  pour les deux alliages substitués  $x = 0,05$  et  $x = 0,1$ . Cette valeur est deux fois supérieures à celle de

$\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ , et indique, conformément à la littérature, l'intérêt de la substitution au Ti dans les alliages de type *p*. Il est nécessaire de poursuivre ce travail, afin de déterminer la limite de solubilité et l'optimum de concentration qui maximise  $\alpha^2/\rho$ .

L'alliage de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  présente une concentration de porteurs ( $n = 1,53 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) quasiment égale à celle de  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ . Les porteurs majoritaires dans ces alliages sont les électrons, en accord avec le signe des coefficients Seebeck. On note également que les coefficients Seebeck de ces alliages sont égaux. Ce résultat est attendu, étant donné que V ( $Z = 23$ ) et Ta ( $Z = 73$ ) sont iso-électroniques. Cependant, la mobilité des porteurs de charge dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  ( $\mu = 9,4 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ) est inférieure à celle de  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  ( $\mu = 10,4 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ). Cette variation peut s'expliquer par le fait que la mobilité des porteurs de charges (électrons) est affectée par la fluctuation de masses d'atomes dans le réseau cristallin. Ainsi, le facteur de puissance diminue à l'ambiance d'environ 7 % dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  par rapport à  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ .

Tableau 6: Compositions nominales, composition mesurée, concentrations des porteurs et mobilités des alliages substitués ainsi que les références  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  et  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ .

| Composition nominale  | Composition mesurée   | $n / p (10^{20} \text{ cm}^{-3})$ | $\mu (\text{cm}^2/(\text{V s}))$ |
|---|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{VAl}$                                     | $\text{Fe}_{2,00(1)}\text{V}_{1,01(1)}\text{Al}_{0,99(1)}$                    | 3,90                              | 27,6                             |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$                | $\text{Fe}_{2,00(1)}\text{V}_{1,04(1)}\text{Al}_{0,96(1)}$                    | -15,3                             | 10,4                             |
| $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$                  | $\text{Fe}_{2,05(1)}\text{V}_{0,95(2)}\text{Al}_{1,00(2)}$                    | 5,40                              | 22,0                             |
| $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,92}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}$  | $\text{Fe}_{2,01(2)}\text{V}_{0,94(2)}\text{Ti}_{0,05(1)}\text{Al}_{0,99(1)}$ | 15,8                              | 14,8                             |
| $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,87}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}$   | $\text{Fe}_{2,01(1)}\text{V}_{0,90(1)}\text{Ti}_{0,1(1)}\text{Al}_{1,0(1)}$   | 33,8                              | 10,5                             |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,7}\text{Al}_{0,97}$ | $\text{Fe}_{2,02(2)}\text{V}_{0,95(2)}\text{Ta}_{0,06(2)}\text{Al}_{0,96(1)}$ | -15,3                             | 9,4                              |

Tableau 7: Coefficient Seebeck, résistivité et facteur de puissance des alliages substitués ainsi que les références  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  et  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ .

| Composition nominale  | $\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ ) | $\rho$ ( $\mu\Omega \text{ m}$ ) | $PF$ ( $\text{mW}/(\text{m K}^2)$ ) |
|---|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{VAl}$                                     | 84,7                         | 5,8                              | 1,24                                |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$                | -151,6                       | 3,94                             | 5,84                                |
| $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$                  | 92,3                         | 5,26                             | 1,61                                |
| $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,92}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}$  | 103,5                        | 2,66                             | 4,02                                |
| $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,87}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}$   | 84,5                         | 1,76                             | 4,05                                |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,7}\text{Al}_{0,97}$ | -153,2                       | 4,33                             | 5,42                                |

### III.8.3 Evolution des propriétés électriques en fonction de la température

La Figure 52 présente le coefficient Seebeck, la résistivité et le facteur de puissance en fonction de la température des alliages présentés précédemment. Dans la série  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ , l'alliage de composition nominale  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,87}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}$  ( $x = 0,1$ ) présente un coefficient Seebeck constant de 300 K à 450 K et décroît à haute température. Le coefficient Seebeck dans l'alliage de composition nominale  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,92}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}$  ( $x = 0,05$ ) présente une évolution similaire à celui de  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$  sur toute la gamme de température. La résistivité des alliages de la série  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0,05$  et  $x = 0,1$ ) présente l'évolution d'un semi-conducteur dégénéré, en accord avec les valeurs de concentrations de porteurs mesurées à l'ambiante ( $p \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Les valeurs de résistivité demeurent cependant inférieures sur toute la gamme de température à celles de  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ . On obtient ainsi des valeurs de  $PF$  supérieures pour ces substitutions par rapport à celles de  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ . Le maximum pour cette série ( $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ ) est obtenu à l'ambiante avec  $PF = 4,05 \text{ mW/m K}^2$  pour  $x = 0,05$  et  $x = 0,1$ .

L'alliage de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  présente une évolution du coefficient Seebeck similaire à celle de  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ . Pour chaque alliage, le maximum de  $\alpha$  est obtenu à l'ambiante et l'écart maximum de  $\alpha$  à chaque température est inférieur à 15 %. L'évolution de la résistivité électrique est la même pour chaque alliage, avec le passage par un maximum à  $\sim 400$  K. La résistivité de  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  demeure supérieure sur toute la gamme de température. Ainsi, les variations de  $PF$  de chaque alliage sont similaires et les valeurs maximales sont obtenues à l'ambiante :  $5,42 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  et  $5,84 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  pour  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  et  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  respectivement.

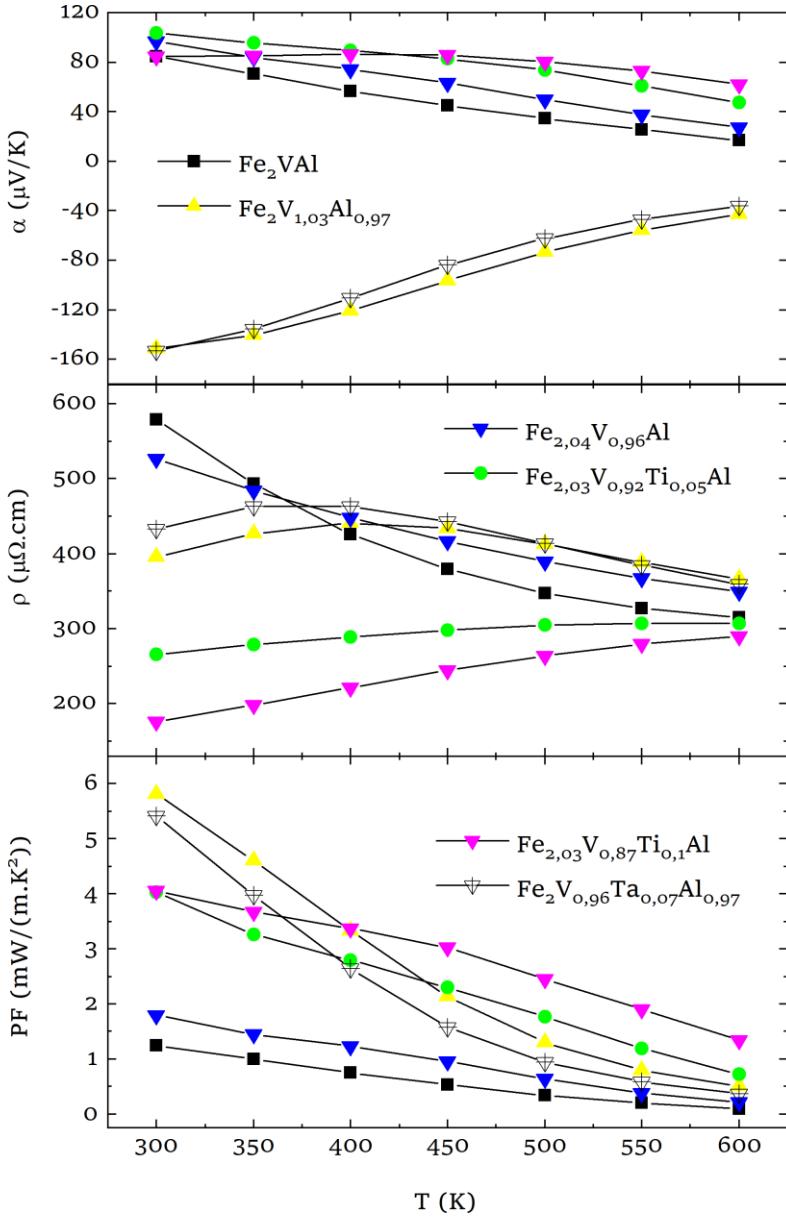


Figure 52: Coefficient Seebeck, résistivité et facteur de puissance des alliages substitués ainsi que les références utilisées.

### III.8.4 Evolution de la conductivité thermique

La conductivité thermique des échantillons est présentée sur la Figure 53. Pour la série d'échantillons  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  ( $x = 0,05$  et  $x = 0,1$ ), on observe des conductivités thermiques de réseau supérieures à la référence  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ . Par exemple à l'ambiante, on obtient  $\lambda_r = 19,2 \text{ W}/(\text{m K})$  dans  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,92}\text{Ti}_{0,05}\text{Al}$  par rapport à  $\lambda_r = 14,5 \text{ W}/(\text{m K})$  dans  $\text{Fe}_{2,04}\text{V}_{0,96}\text{Al}$ . Cette augmentation peut être expliquée par le fait que la concentration des porteurs est supérieure dans les alliages substitués. La conductivité thermique de réseau de l'alliage de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  présente une conductivité thermique de réseau

inférieure de deux fois celle de  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ . Une valeur  $\lambda_r = 7,1 \text{ W/(m K)}$  est notamment obtenue à l'ambiante. Dans le détail, on remarque que les conductivités thermiques électroniques sont plus ou moins égales sur toute la gamme de température : la substitution au Ta permet une diffusion efficace des phonons dans  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Des diminutions importantes de  $\lambda$  sont également observées dans la littérature pour  $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_y)\text{Al}$  [29],  $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Al}_{0,95}\text{Si}_{0,05}$  [36], et  $\text{Fe}_2\text{V}\text{Ta}_x\text{Al}_{1-x}$  [31] par rapport à la composition stœchiométrique  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ .

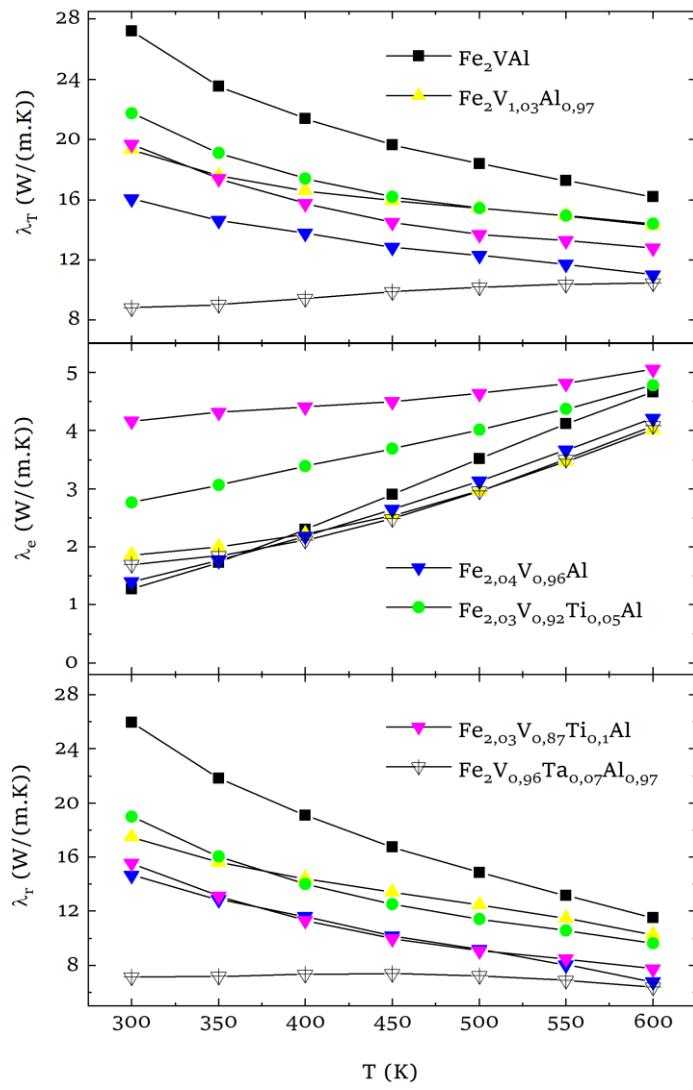


Figure 53: Conductivités thermiques totale, électronique et de réseau des alliages substitués ainsi que les références utilisées.

### III.8.5 Evolution du facteur de mérite adimensionnel ZT

Les facteurs de mérite adimensionnels des échantillons sont présentés sur la Figure 54. Malgré l'augmentation des conductivités thermiques des échantillons de la série  $Fe_{2,03}V_{0,97-x}Ti_xAl$ , ils présentent un  $ZT$  supérieur à  $Fe_{2,04}V_{0,96}Al$  sur toute la gamme de température. Bien qu'à l'ambiante  $Fe_{2,03}V_{0,92}Ti_{0,05}Al$  ( $x = 0,05$ ) et  $Fe_{2,03}V_{0,87}Ti_{0,1}Al$  ( $x = 0,1$ ) présentent des  $ZT$  proches, en moyenne  $Fe_{2,03}V_{0,87}Ti_{0,1}Al$  présente un  $ZT$  supérieur. Cet échantillon possède  $ZT = 0,06$  et un maximum à 450 K avec  $ZT = 0,09$ . Ainsi  $Fe_{2,03}V_{0,87}Ti_{0,1}Al$  présente le meilleur  $ZT$  obtenu dans les alliages de type  $p$  de la présente étude et possède à 450 K une valeur comparable au maximum de l'alliage auto-substitué  $Fe_2V_{1,03}Al_{0,97}$ . Dans la littérature Nishino et al. [38] rapportent un  $ZT \sim 0,08$  à l'ambiante dans  $Fe_2V_{0,78}Ti_{0,3}Al_{0,92}$  de type  $p$ . Comme indiqué plus haut, une étude d'autres concentration en Ti dans  $Fe_{2,03}V_{0,97-x}Ti_xAl$  est indispensable pour optimiser ce matériau.

L'alliage de composition nominale  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  présente un  $ZT = 0,18$  à l'ambiante, soit le double de celui de  $Fe_2V_{1,03}Al_{0,97}$ . Dans la littérature, des valeurs similaires de  $ZT$  sont obtenues à l'ambiante dans l'alliage doublement substitué  $Fe_2(V_{1-x}Ta_x)Al_{0,95}Si_{0,05}$  [36] et dans  $Fe_2VTa_{0,05}Al_{0,95}$ , atteignant  $ZT = 0,21$  à 370 K [31]. Le maximum de  $ZT$  de  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  est obtenu à température ambiante et décroît en fonction de la température. Pour les alliages préparés par fusion à l'arc, cet échantillon présente la plus forte valeur de  $ZT$  à l'ambiante. Ainsi, cette composition est utilisée pour les études de nanostructuration dans le Chapitre V. Cependant, bien que la limite de solubilité soit déterminée à la concentration  $x = 0,09$  dans  $Fe_2(V_{1-x}Ta_x)_{1,03}Al_{0,97}$  et que les propriétés thermoélectriques sont déjà améliorées, il serait très intéressant de déterminer un optimum de concentration de porteurs dans  $Fe_2(V_{1-x}Ta_x)_{1,03}Al_{0,97}$ . Comme déjà mentionné, Garmroudi et al. ont rapporté en 2021 un facteur de puissance très élevé dans  $Fe_2V_{0,95}Ta_{0,05}Al_{0,9}Si_{0,1}$  [39] : et un facteur de mérite tout aussi élevé à 300 K :  $PF = 9 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  et  $ZT = 0,3$ . En effet, la substitution du V par le Ta conduit de façon inattendue à la modification de la masse effective des électrons. Cette étude, bien qu'importante pour la nanostructuration, sort du cadre temporel de cette thèse.

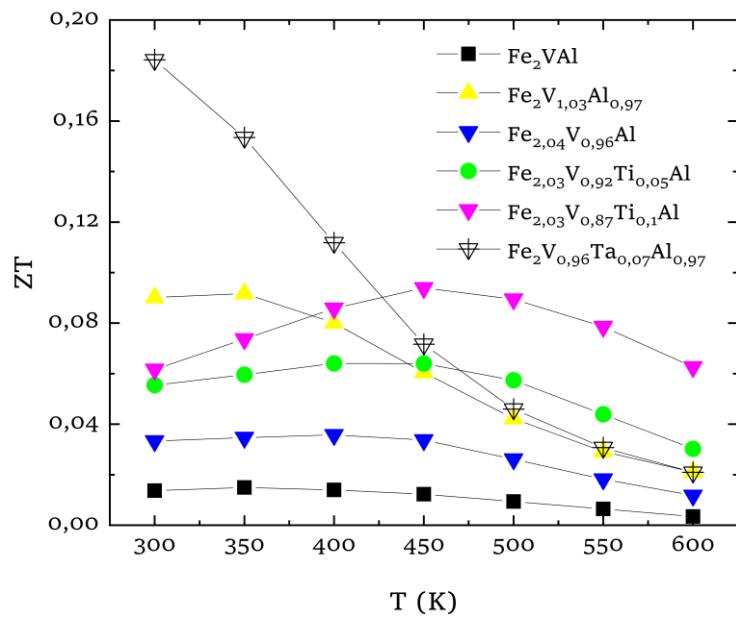


Figure 54: Facteur de mérite adimensionnel des échantillons substitués ainsi que les références utilisées.

### III.9 Conclusion

Dans ce chapitre, l'état de l'art des alliages à base de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  et préparé au four à arc a été présenté. Nous avons tout d'abord discuté de l'état fondamental de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  et les études de propriétés thermoélectriques d'alliages substitués dans la littérature. Dans cette partie, l'accent est mis sur les compositions présentant les facteurs de puissance les plus élevés dans chaque série d'alliage.  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  est intrinsèquement un alliage de type *p* et peut être changé en conducteur de type *n* ou demeurer de type *p* par substitutions. Ces substitutions permettent, par modification de la concentration des porteurs et de l'augmentation des phénomènes de diffusion des phonons, d'améliorer le facteur de puissance et diminuer la conductivité thermique, respectivement.

La recherche de compositions améliorant les propriétés thermoélectriques a débuté par l'étude des alliages auto-substitués. L'étude des séries d'alliages  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  montre une diminution de la conductivité thermique lorsque l'on s'écarte de la composition stoechiométrique. Par ailleurs, pour les alliages auto-substitués de type *p* et de type *n*, la série  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  présente les facteurs de puissance les plus élevées à température ambiante. Les compositions  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$  et  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  présentent respectivement  $PF = 3,20 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  et  $PF = 5,84 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$ .

Dans cette série d'alliages, un optimum de concentration de porteurs est ensuite recherché. Pour ce faire, un modèle à bande parabolique est utilisé pour chaque type d'alliage. La température d'étude choisie est 220 K et les concentrations de porteurs optimales sont  $p_{opt} = 1,3 \pm 0,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $n_{opt} = 1,0 \pm 0,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . D'après le modèle parabolique, des facteurs de puissance optimum  $PF_{max} = 4,7 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  et  $PF_{max} = 6,8 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  peuvent être obtenus respectivement pour le type *p*, le type *n*, à 220 K pour ces concentrations de porteurs. Pour les alliages de type *p*,  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$  ( $p \sim 6,74 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ;  $PF = 2,7 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  à 220 K) n'est pas à l'optimum de concentration. Pour les alliages de type *n*,  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  ( $n \sim 1,4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ;  $PF = 6,6 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  à 220 K) est à l'optimum de concentration et est donc optimisé.

Des substitutions par d'autres éléments chimiques du tableau périodique (Mg, In, Sn, Ta, Ti) ont également été réalisées. Ces substitutions sont réalisées soit pour optimiser la concentration des porteurs soit pour diminuer la conductivité thermique. Les substitutions au Mg et Sn révèlent des immiscibilités ou faibles miscibilités tandis que la limite de solubilité du Ta est  $x_{lim} = 0,09$  dans  $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ . Les substitutions au Sn indiquent que la limite de

solubilité est atteinte à  $x = 0,06$  dans  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Sn}_x$ , tandis qu'elle est supérieure à  $x = 0,15$  dans  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$ .

Pour les alliages de type  $p$ , des  $PF \sim 4,05 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  et  $ZT \sim 0,06$  sont obtenus à l'ambiante pour les compositions  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  avec  $x = 0,05$  et  $x = 0,1$ . Pour les alliages de type  $n$ , l'alliage de composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,7}\text{Al}_{0,97}$  présente  $PF = 5,42 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  et  $ZT \sim 0,18$  à l'ambiante. La composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,7}\text{Al}_{0,97}$  présente le  $ZT$  le plus élevé dans les alliages substitués et est utilisée pour les études de nanostructuration au Chapitre V.

## Références

1. S. Maier, S. Denis, S. Adam, J.-C. Crivello, *et al.*, *Order-disorder transitions in the Fe<sub>2</sub>VAL Heusler alloy*, *Acta Materialia* **121** (2016).
2. K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, *et al.*, *Large magnetic field induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals*, *Applied Physics Letters* **69** (13) (1996).
3. S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, *et al.*, *Investigation of Co<sub>2</sub>FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment*, *Applied Physics Letters* **88** (3) (2006).
4. Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, *et al.*, *Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe<sub>2</sub>VAL compound*, *Physical Review Letters* **79** (10) (1997).
5. S. Bandaru, P. Jund, *Electronic structure of the Heusler compound Fe<sub>2</sub>VAL and its point defects by ab initio calculations*, *Physica Status Solidi (B)* **254** (2) (2017).
6. H. Miyazaki, S. Tanaka, N. Ide, K. Soda, *et al.*, *Thermoelectric properties of Heusler-type off-stoichiometric Fe<sub>2</sub>V<sub>1+x</sub>Al<sub>1-x</sub> alloys*, *Materials Research Express* **1** (1) (2014).
7. Y. Nishino, H. Kato, M. Kato, U. Mizutani, *Effect of off stoichiometry on the transport properties of the Heusler type Fe<sub>2</sub>VAL compound*, *Physical Review B* **63** (2001).
8. A. Berche, M.T. Noutack, M.L. Doublet, P. Jund, *Unexpected band gap increase in the Fe<sub>2</sub>VAL Heusler compound*, *Materials Today Physics* **13** (2020).
9. Y. Nishino, C. Kumada, S. Asano, *Phase stability of Fe<sub>3</sub>Al with addition of 3d transition elements*, *Scripta Materialia* **36** (4) (1997).
10. C.-S. Lue, J.H. Ross, *Semimetallic behavior in Fe<sub>2</sub>VAL NMR evidence*, *Physical Review B* **58** (15) (1998).
11. H. Okamura, J. Kawahara, T. Nanba, S. Kimura, *et al.*, *Pseudogap Formation in the Intermetallic Compounds (Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al*, *Physical Review Letters* **84** (16) (2000).
12. S. Anand, R. Gurunathan, T. Soldi, L. Borgsmiller, *et al.*, *Thermoelectric transport of semiconductor full-Heusler VFe<sub>2</sub>Al*, *Journal of Materials Chemistry C* **8** (30) (2020).
13. F. Garmroudi, A. Riss, M. Parzer, N. Reumann, *et al.*, *Boosting the thermoelectric performance of Fe<sub>2</sub>VAL Heusler compounds by band engineering*, *Physical Review B* **103** (8) (2021).
14. D.I. Bilc, G. Hautier, D. Waroquiers, G.-M. Rignanese, *et al.*, *Low-Dimensional Transport and Large Thermoelectric Power Factors in Bulk Semiconductors by Band Engineering of Highly Directional Electronic States*, *Physical Review Letters* **114** (13) (2015).
15. D. Do, M.-S. Lee, S.D. Mahanti, *Effect of onsite Coulomb repulsion on thermoelectric properties of full-Heusler compounds with pseudogaps*, *Physical Review B* **84** (12) (2011).
16. D.P. Rai, Sandeep, A. Shankar, R. Khenata, *et al.*, *Electronic, optical, and thermoelectric properties of Fe<sub>2+x</sub>V<sub>1-x</sub>Al*, *AIP Adv.* **7** (4) (2017).
17. A.D. Becke, E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*, *The Journal of Chemical Physics* **124** (22) (2006).
18. F. Tran, P. Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*, *Physical Review Letters* **102** (22) (2009).
19. J. Sun, R.C. Remsing, Y. Zhang, Z. Sun, *et al.*, *Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional*, *Nature Chemistry* **8** (9) (2016).
20. M.S.T. Noutack, A. Diack-Rasselio, E. Alleno, P. Jund, *Numerical and experimental determination of the thermal conductivity of pristine and substituted Fe<sub>2</sub>VAL*, *Journal of Alloys and Compounds* **883** (2021).

21. H. Matsuura, Y. Nishino, U. Mizutani, S. Asano, *Doping effects on thermoelectric properties of the pseudogap  $Fe_2VAl$  system*, Journal of The Japan Institute of Metals **66** (7) (2002).
22. M. Kato, Y. Nishino, S. Asano, S. Ohara, *Electrical Resistance Anomaly and Hall Effect in  $Fe_{(1-x)}V_xAl$  Alloys*, Journal of the Japan Institute of Metals **62** (7) (1998).
23. Y. Nishino, *Development of thermoelectric materials based on  $Fe_2VAl$  Heusler compound for energy harvesting applications*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **18** (14) (2011).
24. C.S. Lue, R.F. Liu, M.Y. Song, K.K. Wu, *et al.*, *Chemical pressure effect on the transport and electronic band structure of  $Fe_2V_{1-x}Nb_xAl$* , Physical Review B **78** (16) (2008).
25. M. Mikami, Y. Kinemuchi, K. Ozaki, Y. Terazawa, *et al.*, *Thermoelectric properties of tungsten-substituted Heusler  $Fe_2VAl$  alloy*, Journal of Applied Physics **111** (9) (2012).
26. Y. Nishino, S. Deguchi, U. Mizutani, *Thermal and transport properties of the Heusler-type  $Fe_2VAl_{1-x}Ge_x$  ( $0 < x < 0.20$ ) alloys: Effect of doping on lattice thermal conductivity, electrical resistivity, and Seebeck coefficient*, Physical Review B **74** (11) (2006).
27. H. Nakayama, N. Ide, Y. Nishino, *Thermoelectric Properties of P-Type Heusler Compounds  $(Fe_{2-x}Co_x)(V_{1-y}Ti_y)Al$* , MATERIALS TRANSACTIONS **49** (8) (2008).
28. F. Kobayashi, N. Ide, Y. Nishino, *Effects of Re Substitution on Thermoelectric Properties of Pseudogap System  $Fe_2VAl$* , Journal of the Japan Institute of Metals **71** (2) (2007).
29. T. Mori, N. Ide, Y. Nishino, *Thermoelectric Properties of p-Type  $Fe_2V_{1-x-y}Ti_xTa_yAl$  Alloys*, Journal of the Japan Institute of Metals **72** (8) (2008).
30. Y. Sandaiji, N. Ide, Y. Nishino, T. Ohwada, *et al.*, *Off-stoichiometric Effects on Thermoelectric Properties of  $Fe_2VAl$ -based Compounds*, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy **57** (4) (2010).
31. K. Renard, A. Mori, Y. Yamada, S. Tanaka, *et al.*, *Thermoelectric properties of the Heusler-type  $Fe_2VTa_xAl_{1-x}$  alloys*, Journal of Applied Physics **115** (3) (2014).
32. K. Iwase, Y. Nishino, H. Miyazaki, K. Soda, *Thermoelectric Properties of Heusler-Type  $(Fe_{1-x}Co_x)_2TiAl$  Alloys*, Journal of the Japan Institute of Metals **72** (6) (2008).
33. T. Sugiura, Y. Nishino, *Doping Effects of Transition Metals on Thermoelectric Properties of Off-Stoichiometric  $Fe_2VAl$  Alloys*, Journal of the Japan Institute of Metals and Materials **73** (11) (2009).
34. W. Lu, W. Zhang, L. Chen, *Thermoelectric properties of  $(Fe_{1-x}Co_x)_2VAl$  Heusler-type compounds*, Journal of Alloys and Compounds **484** (1-2) (2009).
35. H. Goto, Y.-i. Terazawa, M. Mikami, T. Takeuchi, *The effects of element substitution on electronic structure, electron transport properties, and lattice thermal conductivity of  $Fe_2VAl$  thermoelectric material.*, Materials Transactions **51** (12) (2010).
36. Y. Terazawa, M. Mikami, T. Itoh, T. Takeuchi, *Effects of Heavy Element Substitution on Electronic Structure and Lattice Thermal Conductivity of  $Fe_2VAl$  Thermoelectric Material*, Journal of Electronic Materials **41** (2012).
37. Y. Nishino, Y. Tamada, *Doping effects on thermoelectric properties of the off-stoichiometric Heusler compounds  $Fe_{2-x}V_{1+x}Al$* , Journal of Applied Physics **115** (12) (2014).
38. Y. Nishino, S. Kamizono, H. Miyazaki, K. Kimura, *Effects of off-stoichiometry and Ti doping on thermoelectric performance of  $Fe_2VAl$  Heusler compound*, AIP Advances **9** (12) (2019).
39. F. Garmroudi, M. Parzer, A. Riss, N. Reumann, *et al.*, *Solubility limit and annealing effects on the microstructure & thermoelectric properties of  $Fe_2V_{1-x}Ta_xAl_{1-y}Si_y$  Heusler compounds*, Acta Materialia **212** (2021).
40. W.H. Walton, *Feret's Statistical Diameter as a Measure of Particle Size*, Nature **162** (4113) (1948).

41. L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Zeitschrift für Physik **5** (1) (1921).
42. D. Mondal, S. Banik, C. Kamal, M. Nand, *et al.*, *Electronic structure of FeAl alloy studied by resonant photoemission spectroscopy and Ab-initio calculations*, Journal of Alloys and Compounds **688** (2016).
43. J.I. Seki, M. Hagiwara, T. Suzuki, *Metastable order-disorder transition and sigma phase formation in Fe-V binary alloys*, Journal of Materials Science **14** (10) (1979).
44. Webelements, *The periodic table of the elements*, <https://www.webelements.com> (consulté le 15 décembre 2021).
45. W. Tang, E. Sanville, G.A. Henkelman, *A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias*, Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal **21** 8 (2009).
46. C. Lepetit, P. Fau, K. Fajerwerg, M.L. Kahn, *et al.*, *Topological analysis of the metal-metal bond: A tutorial review*, Coordination Chemistry Reviews **345** (2017).
47. C.S. Lue, Y.K. Kuo, *Thermoelectric properties of the semimetallic Heusler compounds  $Fe_{2-x}V_{1+x}M$  ( $M=Al, Ga$ )*, Physical Review B **66** (2002).
48. D.I. Bilc, P. Ghosez, *Electronic and thermoelectric properties of  $Fe_2VAl$ : The role of defects and disorder*, Physical Review B **83** (20) (2011).
49. K. Soda, S. Osawa, M. Kato, H. Miyazaki, *et al.*, *Semiconducting Transport Properties in Off-Stoichiometric  $Fe_{2-x}VAl_{1+x}$*  (2014).
50. A.G. Ioffe, A.V. Airapetyanis, A.V. Ioffe, N.V. Kolomoets, *et al.*, Doklady Akademii Nauk SSSR **106** (1956).
51. K. Ellmer, *Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit*, Journal of Physics D: Applied Physics **34** (21) (2001).
52. B. Nag, *Low-Field DC Transport Coefficients*, in: B. Nag (Ed.), *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1980).
53. G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic principles and new materials developments*, Springer, Berlin, Heidelberg, New-York (2001).
54. M. Benyahia, V. Ohorodniichuk, E. Leroy, A. Dauscher, *et al.*, *High thermoelectric figure of merit in mesostructured  $In_{0.25}Co_4Sb_{12}$  n-type skutterudite*, Journal of Alloys and Compounds **735** (2018).
55. E. Alleno, M. Benyahia, J.B. Vaney, K. Provost, *et al.*, *High thermoelectric figure of merit in well optimized  $Yb_3Co_4Sb_{12}$* , Journal of Materials Chemistry C **8** (2020).
56. H. Xie, H. Wang, Y. Pei, C. Fu, *et al.*, *Beneficial Contribution of Alloy Disorder to Electron and Phonon Transport in Half-Heusler Thermoelectric Materials*, Advanced Functional Materials **23** (41) (2013).
57. C. Fu, T. Zhu, Y. Pei, H. Xie, *et al.*, *High Band Degeneracy Contributes to High Thermoelectric Performance in p-Type Half-Heusler Compounds*, Advanced Energy Materials **4** (18) (2014).
58. Y. Pei, Z.M. Gibbs, A. Gloskovskii, B. Balke, *et al.*, *Optimum Carrier Concentration in n-Type PbTe Thermoelectrics*, Advanced Energy Materials **4** (13) (2014).
59. R. Franz, G. Wiedemann, *Ueber die Wärme-Leitungs-fähigkeit der Metalle*, Annalen der Physik **165** (8) (1853).

## **Chapitre IV. Diagramme de phases dans le système Fe-Al-V**

|   |            |
|---|------------|
| <b>IV.1 Vue d'ensemble .....</b>  | <b>140</b> |
| <b>IV.2 Etude bibliographique.....</b>  | <b>140</b> |
| <b>IV.3 Stratégie de constitution du diagramme ternaire.....</b>                          | <b>146</b> |
| <b>IV.4 Synthèse et identification des phases .....</b>                                   | <b>147</b> |
| <b>IV.5 Etudes des phases en équilibres.....</b>  | <b>150</b> |
| IV.5.1 Equilibres à 1273 K .....  | 150        |
| IV.5.2 Equilibres à 923 K .....   | 159        |
| IV.5.3 Etude des phases dans le binaire Fe-V et leur extension dans le ternaire.....      | 170        |
| IV.5.3.1 Intérêt de l'utilisation de la diffraction des neutrons .....                    | 172        |
| IV.5.3.2 Résultats de l'étude.....  | 174        |
| <b>IV.6 Etude de la précipitation sur l'isoplèthe <math>Fe_{1-2x}V_xAl_x</math> .....</b> | <b>175</b> |
| <b>IV.7 Conclusion .....</b>  | <b>180</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>182</b> |



## IV.1 Vue d'ensemble

Dans cette partie dirigée principalement par *Jean-Marc Joubert*, chercheur CNRS au laboratoire, nous parlerons du diagramme de phase dans le système Fe-V-Al. Par soucis de cohérence avec la littérature, dans la suite de cette partie, nous utiliserons la notation Fe-Al-V. De plus, les températures seront exprimées dans le système international (Kelvin). La description des structures cristallines des phases utilisera les groupes d'espaces ou suivra la désignation Strukturbericht. Nous verrons en détail l'état de l'art dans le système Fe-Al-V, les modes de synthèses et d'analyses des échantillons utilisés ainsi qu'une description des phases en présence autour de  $Fe_{2\pm x}Al_{1\pm x}V_{1\pm x}$  avec  $0,4 < x < 0,4$  à 923 K et 1273 K. Ce travail s'inscrit dans la recherche de compositions qui présentent des nanoprecipités d'une seconde phase. L'intérêt principal de cette recherche pour la thermoélectricité est que des nanoprecipités de seconde phase peuvent agir comme centres de diffusion des phonons et permettre une diminution de la conductivité thermique. De plus, le contrôle de la fraction de précipités de phase secondaire, obtenu par un choix judicieux des temps de recuit, permettrait de contrôler précisément leurs effets, non seulement sur la conductivité thermique mais aussi sur la conductivité électrique et ainsi limiter la diffusion des électrons par les nanoprecipités tout en maximisant celle des phonons. Un travail sur le binaire Fe-V ainsi que les phases observées à 723 K sont également présentés. Ce dernier a pour objectif de déterminer la stabilité relative des phases et de les comparer à des calculs ab-initio mettant en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT). Pour finir ce chapitre, des résultats de microstructure ainsi que des propriétés électriques et thermiques entre 300 K et 600 K sur la série d'alliages  $Fe_{1-2x}V_xAl_x$  seront présentés. Ces derniers présenteront le lien entre la composition chimique, le recuit de précipitation et les propriétés de transport électronique (coefficient Seebeck, résistivité et facteur de puissance) obtenues pour des compositions biphasées.

## IV.2 Etude bibliographique

La première étude dans la littérature qui traite du diagramme de phase dans le système Fe-Al-V a été réalisée par Zhao et al. [1]. Dans cette dernière, la zone riche en fer du diagramme est étudiée thermodynamiquement à 773 K. L'analyse des phases en équilibre est réalisée par

l'étude de la microstructure par microscopie électronique en transmission (MET) et est complétée par une analyse empirique des enthalpies libres des phases. Cette analyse permet d'obtenir 3 zones en équilibre comme indiquées sur la Figure 55. Sur cette figure, on observe que la partie riche en fer du diagramme ternaire présente un domaine monophasé contenant une phase de structure A2, comme celle du fer élémentaire. En se déplaçant sur l'isopлète  $Fe_{1-2x}V_xAl_x$ , des équilibres biphasés sont observés entre le domaine A2 et le domaine de la phase de structure D0<sub>3</sub>, qui est celle dans laquelle cristallise Fe<sub>3</sub>Al. Des domaines monophasés de structure D0<sub>3</sub> et B2 sont ensuite observés avant d'atteindre la composition Fe<sub>2</sub>VAI, qui selon cette étude serait de structure B2. Dans cette figure, les limites tracées en traits continus correspondent à des limites obtenues par interprétation des enthalpies libres hypothétiques dans les échantillons biphasés observés au MET. Les traits en pointillés délimitent hypothétiquement le domaine B2 du reste du diagramme.

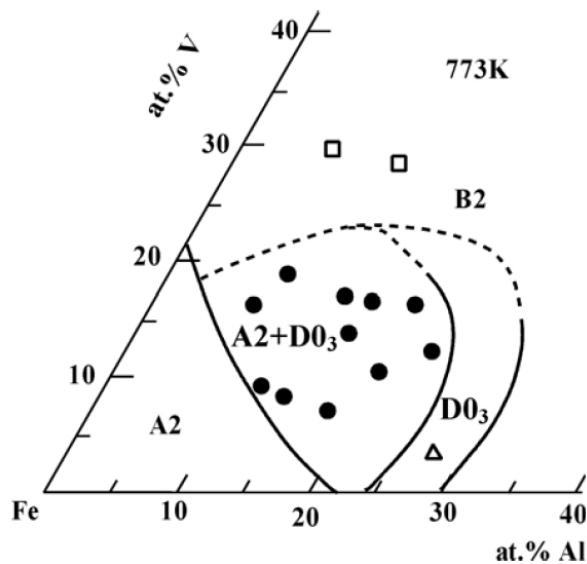


Figure 55 Diagramme de phases à 773 K des alliages Fe-Al-V dans la partie riche en fer proposée par Zhao et al. [1]. Les équilibres observés sont : biphasé (ronds pleins), monophasé D0<sub>3</sub> (triangle) et monophasé B2 (carrés).

Par la suite, Maebashi et al. [2] ont remis en question les limites des domaines de séparation des phases en équilibres établis par Zhao et al. En effet, ils indiquent que les lignes de liaisons des phases en équilibre (« conodes ») doivent être déterminées par analyse chimique en plus d'une analyse microstructurale, ceci à l'aide d'un MET-EDS (pour Energy Dispersive

X-Ray Spectroscopy). Dans ce travail, les diagrammes en équilibre sont étudiés à 923 K, 973 K et 1023 K et sont présentés sur la Figure 56. Dans les Figure 55 et Figure 56, D0<sub>3</sub> et L2<sub>1</sub> font référence à la même maille cristalline cubique faces centrées. La différence vient du fait que D0<sub>3</sub> décrit la structure de binaires de type X<sub>3</sub>Z tandis que L2<sub>1</sub> est la structure de composés ternaires de type X<sub>2</sub>YZ (avec X et Y des métaux de transition et Z un élément du groupe principal). Ainsi, lorsque X et Y représentent le même métal de transition, le type L2<sub>1</sub> devient le type D0<sub>3</sub> [3]. Zhao n'avait pas déterminé la structure de Fe<sub>2</sub>VAl et postulé de façon approximative que cette composition cristallisait dans la structure B2 ou DO<sub>3</sub>. Dans la description de Maebashi et al. [2], les analyses de compositions permettent de déterminer avec précision les frontières des phases en équilibres. La Figure 56.d permet d'observer une évolution des équilibres de phases lorsque la température augmente. On note notamment une diminution de la zone d'équilibre A2 + L2<sub>1</sub>, la formation d'un domaine de phase B2, un équilibre de phase B2 + L2<sub>1</sub>, ainsi qu'un domaine d'équilibre A2 + B2 + L2<sub>1</sub>. Dans le domaine diphasé A2 + L2<sub>1</sub>, selon la composition, l'une des deux phases constitue la matrice tandis que l'autre phase est sous forme de nanoprécipités de tailles comprises entre 70 et 500 nm.

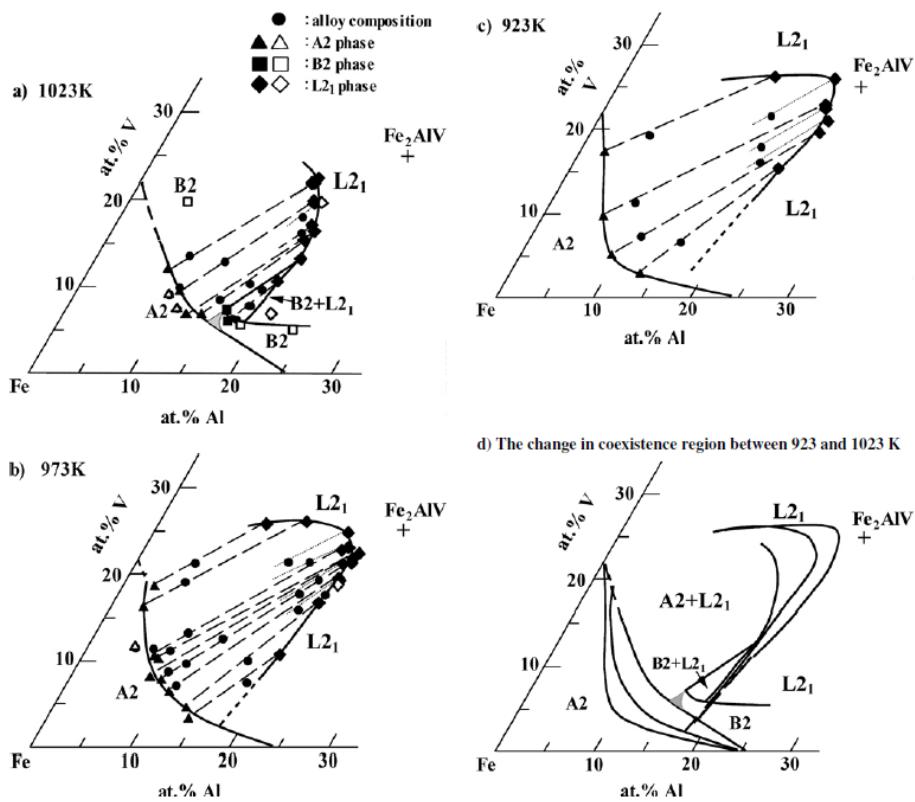


Figure 56: Coupes isothermes dans la partie riche en fer du système ternaire Fe-Al-V, incluant les résultats de l'observation MET et de l'analyse EDS ; (a) 1023 K, b) 973 K, (c) 923 K, et d) les changements des limites des domaines de phases en fonction des températures. Dans toutes les figures, les lignes fines et discontinues des zones biphasées montrent les lignes de liaison de composition de chaque phase et les lignes en pointillés prolongent les frontières des domaines de la matrice L<sub>2</sub><sub>1</sub>. Les zones ombrées sont des régions triphasées estimées. Les symboles ouverts correspondent à des compositions d'alliages montrant des phases uniques et les symboles pleins indiquent les compositions à deux phases mesurées par EDS. Le symbole "+" indique la composition de l'alliage d'Heusler stœchiométrique Fe<sub>2</sub>AlV [2].

Par la suite, Ferreiros et al. [4] se sont intéressés à la description des équilibres de phases dans les alliages Fe-Al-V selon l'isoplète Fe<sub>1-2x</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>x</sub> entre les températures 900 K et 1273 K. Dans cette étude, l'utilisation de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC pour differential scanning calorimetry) ainsi que des analyses MET permettent d'une part de déterminer les températures de transition de phases et d'autre part de confirmer les structures cristallines des phases en présence. Les alliages sont tout d'abord trempés depuis 1373 K et des recuits à différentes températures sont réalisés. La Figure 57 présente les équilibres de phases obtenus dans la section isoplète Fe<sub>1-2x</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>x</sub> avec 0,06 < x < 0,24. Parmi les objectifs de leur travail,

un intérêt particulier est mis pour la détermination de la température et des compositions pour lesquelles il n'y a pas que l'équilibre de phases A2 + L2<sub>1</sub>. En chauffant, les alliages A ( $x = 0,15$ ) et B ( $x = 0,13$ ) passent d'un équilibre de phase (A2 + L2<sub>1</sub>) vers (B2 + L2<sub>1</sub>) à basse température par transformation de la phase désordonnée A2 vers la phase partiellement ordonnée B2. Cet équilibre B2 + L2<sub>1</sub> est ensuite transformé en une phase B2 puis A2 à plus haute température. Dans le cas de l'alliage ( $x = 0,1$ ), la transformation de phase (A2 + L2<sub>1</sub>) vers A2 inclue un faible domaine d'équilibre A2 + B2. Dans le cas de l'alliage D, aucune transformation de phase n'est observée par analyse des résultats de DSC et de MET. Ainsi dans le cadre de l'isoplèthe Fe<sub>1-2x</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>x</sub>, seules les valeurs de  $x$ , telles que  $0,10 < x < 0,15$  présentent une séparation de phase en A2 + L2<sub>1</sub> pour les températures inférieures à environ 993 K. Au-dessus de cette température, et en augmentant  $x$  dans la même gamme de composition, les équilibres A2 + B2, B2 et B2 + L2<sub>1</sub> peuvent être obtenus. La Figure 57.b permet d'observer les équilibres de phases à 1008 K. En comparant ces équilibres à ceux obtenus par Maebashi et al. [2] pour une température proche (ceux à 1023 K), on peut noter que bien que les structures des phases en équilibre soient les mêmes, les compositions des phases en équilibre varient légèrement. En effet, en suivant l'isoplèthe Fe-Fe<sub>2</sub>VAI, la zone du domaine biphasé est plus proche de la composition Fe<sub>2</sub>VAI pour Ferreiros et al. que pour Maebashi et al. [2, 4].

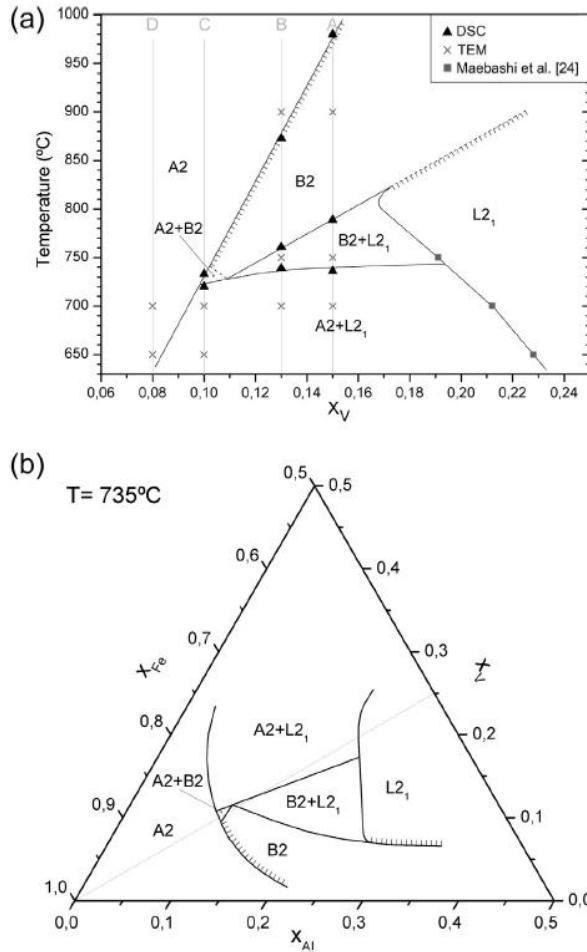


Figure 57: (a) Évaluation de la section verticale  $\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$  basée sur des calculs ab-initio [5], des données expérimentales [2] : des mesures DSC et des observations MET de spécimens vieillis. (b) Schéma de la section isotherme Fe-Al-V à  $735^\circ\text{C}$  (1008 K) incluant la région estimée (A2 + B2) [5].

Pour l'étude des équilibres de phases dans les zones du diagramme non décrites dans la littérature, les calculs ab-initio peuvent être utilisés. Dans le diagramme ternaire Fe-Al-V, une description des équilibres en utilisant cette méthode a été réalisée par Berche et al. [6]. La Figure 58 présente les diagrammes ternaires calculés par les auteurs. Dans cette étude, les équilibres sont calculés à 773 K et 400 K et complétés à l'aide de données rapportées dans la littérature à ces températures. Le lecteur intéressé par les détails des calculs ainsi que les hypothèses de travail faites sur la stabilité relative des phases (enthalpies libres, enthalpies de mélange, choix des positions d'atomes dans les structures désordonnées, choix de la taille des mailles, ...) sont encouragés à se référer au travail des auteurs. Dans la pratique, certaines isoplèthes sont considérées (telles que de D0<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>Al à L2<sub>1</sub>-Fe<sub>2</sub>VAl et L2<sub>1</sub>-Fe<sub>2</sub>VAl à A15-V<sub>3</sub>Al par exemple) et des calculs d'enthalpies libres, d'enthalpies de mélange et des enthalpies de formation d'une

composition selon différentes structures (A15, L2<sub>1</sub>, D0<sub>3</sub>) sont réalisés à l'aide de calculs DFT. Les équilibres de phases et les structures de phase les plus stables sont ensuite utilisées pour la description des équilibres ternaires. Les auteurs soulignent néanmoins que pour avoir une vision plus précise des équilibres à toutes les températures, une évaluation globale du système par la méthode CALPHAD (pour Calculation of Phase Diagrams) serait utile. Des détails sur les principes des méthodes DFT et CALPHAD sont donnés dans la partie introductive de la section IV.5.3. Il est cependant difficile de comparer ces calculs aux expériences, à cause du peu de données expérimentales disponibles à ces deux températures.

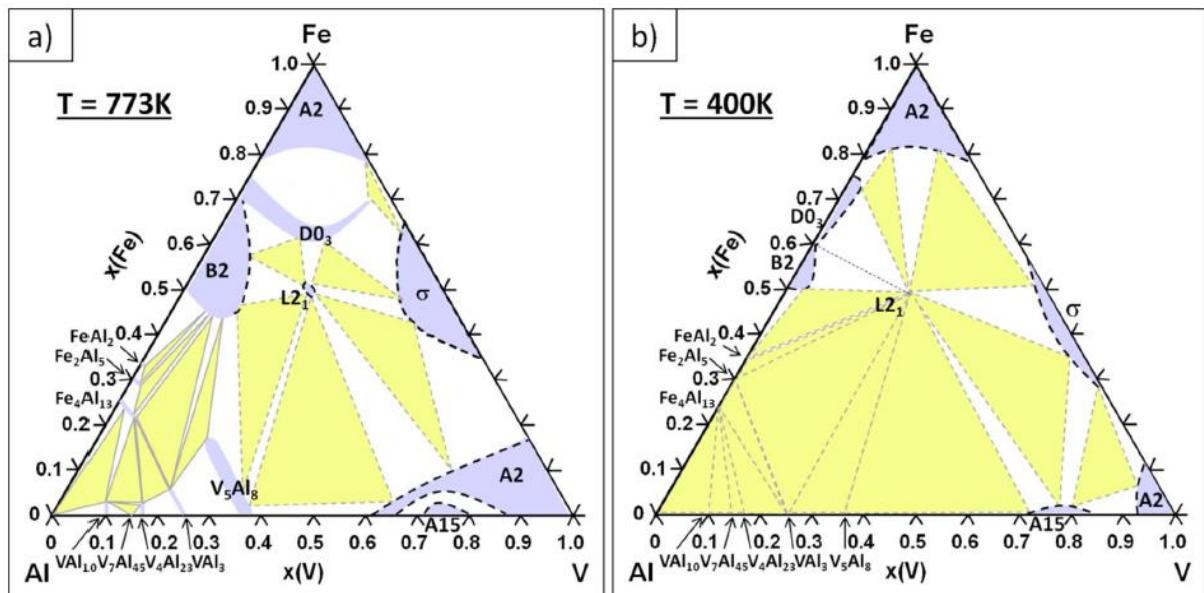


Figure 58: Section isotherme suggérée du système Al-Fe-V à (a) 773 K et (b) 400 K. Les régions monophasées sont en bleu, les régions biphasées en blanc et les régions triphasées en jaune.

#### IV.3 Stratégie de constitution du diagramme ternaire

L'objectif de la présente étude est l'obtention d'un diagramme de phases autour de la composition Fe<sub>2</sub>VAI. Pour le système Fe-Al-V, cet objectif présente un double intérêt. Tout d'abord identifier les domaines pour lesquels la précipitation d'une seconde phase est possible. En effet, ce type de microstructure peut dans certains cas, permettre une diffusion supplémentaire des phonons à l'échelle nanométrique (et contribuer à un abaissement de la conductivité thermique. Dans un second temps, ce travail contribue à la compréhension des

équilibres de phases. Il sert aussi à déterminer l'extension du domaine monophasé de la phase  $L2_1$  dans le domaine ternaire. Aussi, comme nous l'avons observé dans le chapitre consacré à l'optimisation des propriétés thermoélectriques dans  $Fe_2VAl$  (Chapitre III. ), les performances thermoélectriques des composés déclinent globalement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la composition  $Fe_2VAl$ . La présente étude est ainsi orientée et limitée par cette contrainte.

Pour éviter de multiplier le nombre de compositions expérimentales à réaliser pour déterminer les domaines d'existence des phases, un plan d'expériences a été mis en œuvre. Les compositions sont choisies de manière régulière dans 3 directions du diagramme ternaire autour de  $Fe_2VAl$ , sur le binaire  $Fe-V$  et dans d'autres parties du diagramme ternaire sur lesquelles nous reviendrons plus tard. La Figure 59 illustre les positions des compositions préparées. Le but est d'atteindre l'état d'équilibre thermodynamique pour chaque température. Pour cela, des recuits de longue durée sont réalisés à haute température et les mesures réalisées à température ambiante après une trempe à l'air.

#### IV.4 Synthèse et identification des phases

Deux études dans le diagramme ternaire  $Fe-Al-V$  ont été menées au cours de cette thèse. Tout d'abord, a été conduite une étude de deux séries de compositions autour de  $Fe_2VAl$ , dénommées par la suite « premier cercle » et « deuxième cercle », pour déterminer l'extension du domaine monophasé  $L2_1$  et les phases en équilibre avec la phase  $L2_1$ . Les échantillons sont classés en fonction de leur éloignement par rapport à  $Fe_2VAl$  : les échantillons du « premier cercle » sont plus proches de cette dernière composition que ceux du « second cercle ». Puis, une étude sur les phases du diagramme binaire  $Fe-V$  et de leur extension dans le diagramme ternaire, par ajout d'aluminium, a aussi été conduite. Les échantillons de la première étude sont synthétisés par fusion à l'arc, comme décrit dans la partie expérimentale. Chaque échantillon est ensuite scellé dans un tube en silice sous vide ( $10^{-6}$  mbar) et recuit à l'aide d'un four tubulaire à haute température.

Les échantillons des premiers et deuxièmes cercles sont tout d'abord recuit à 1273 K pendant 14 jours, afin de réaliser une homogénéisation de la composition à haute température, une mise en ordre des atomes sur leurs sites et d'atteindre l'équilibre thermodynamique à cette température. Une partie de chaque échantillon de la première série est ensuite recuite une seconde fois à 923 K pendant 30 jours pour étudier les équilibres de phases à cette température.

La température limite de 1273 K est choisie dans cette étude pour éviter toute transformation de la structure L<sub>2</sub><sub>1</sub> en B<sub>2</sub>. En effet, dans le cas de la composition Fe<sub>2</sub>VAI, la température de transition L<sub>2</sub><sub>1</sub> ↔ B<sub>2</sub> est de 1346 K [7]. La température 923 K est quant à elle choisie parce qu'elle présenterait à priori des équilibres biphasés pour les compositions de l'étude. Cette hypothèse est motivée par un précédent travail au sein du laboratoire, dans lequel un équilibre biphasé a été observé. Nous reviendrons plus tard sur les détails de ce travail dans la partie consacrée aux résultats.

Les échantillons de la deuxième étude sont synthétisés par fusion des éléments à l'aide d'un four à induction à haute fréquence (HF). Ils sont ensuite scellés sous vide et recuit tout d'abord à 1273 K pendant 4 jours pour réaliser une homogénéisation à haute température et ensuite vieillis pendant 30 jours à 773 K. L'objectif de cette étude consiste à affirmer ou à infirmer la stabilité de la phase  $\sigma$  (de structure cristallographique quadratique) pour certaines compositions dans le binaire Fe-V. La température 773 K est choisie comme une température intermédiaire pour la cinétique de la réaction et parce que dans le diagramme binaire, tous les équilibres d'intérêt sont présents.

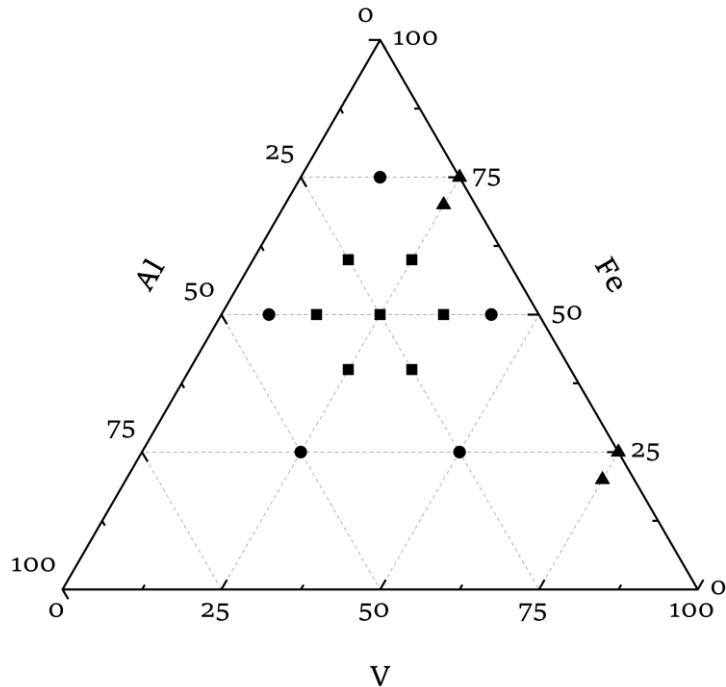


Figure 59: Position dans le diagramme ternaire des compositions préparées : les carrés noirs (« premier cercle ») et les ronds noirs (« deuxième cercle ») représentent les échantillons de la première étude, et les triangles noirs ceux de la deuxième étude.

La Figure 60 résume les cycles thermiques utilisés pour les échantillons dans chaque série. Une fois recuits, tous les échantillons sont analysés en utilisant la diffraction des rayons X ou des neutrons et une analyse de compositions est réalisée par microsonde. En plus de ces analyses, des observations de la microstructure des échantillons de la première étude sont réalisées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). L'utilisation couplée de la diffraction, de la microsonde et du MEB permet d'une part l'identification des structures cristallines des phases présentes et d'autre part, l'observation et la détermination des compositions de ces dernières. En microscopie, afin d'observer de faibles variations de composition dans la matrice, l'utilisation d'une énergie faible et d'une tension faible pour les électrons est nécessaire ( $E \sim 10\text{ kV}$  ;  $i \sim 10\text{ nA}$ ). En plus de ces dernières, un polissage avec une granulométrie de  $0,25\text{ }\mu\text{m}$  est indispensable.

Pour l'identification et l'affinement des structures cristallines des phases à partir des diffractogrammes de poudres, le logiciel commercial EVA (Bruker) et l'affinement de Le bail ont été utilisés. La base utilisée (PDF-4, version 2021) dans le logiciel EVA contient les fiches PDF de la plupart des phases étudiées. Pour la détermination du groupe d'espace, l'affinement de Le Bail [8] est utilisé avec le programme FULLPROF pour bien prendre en compte la maille cristalline et le profil des raies dans le traitement du diagramme.

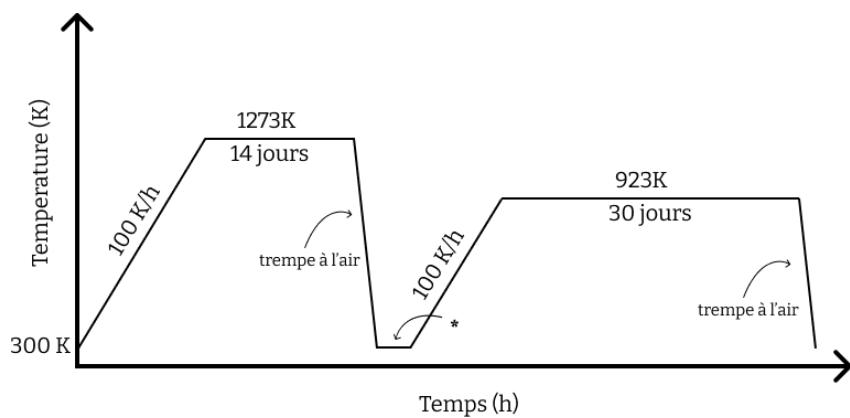


Figure 60: Cycle thermique utilisé pour les échantillons de la première étude et ceux de la seconde étude. (\*) correspond au moment pendant lequel les échantillons sont sortis du tube scellé, cassés en deux, et un des deux morceaux est à nouveau scellé pour un second recuit.

## IV.5 Etudes des phases en équilibres

Pour présenter de façon détaillée les résultats obtenus, cette partie sera subdivisée en 3 sous-parties. La première traitera des équilibres à 1273 K, la seconde traitera des équilibres à 923 K et la dernière traitera des équilibres obtenus dans le binaire Fe-V et de son extension dans le diagramme ternaire.

### IV.5.1 Equilibres à 1273 K

La Figure 61 présente les images des électrons rétrodiffusés des échantillons du « premier cercle ». Tous les échantillons ne présentent aucun contraste, excepté celui associé aux rayures de polissage. Ceci est indicateur d'une microstructure monophasée. Le Tableau 8 donne les compositions nominales ainsi que les compositions moyennes des échantillons obtenues à l'aide de la microsonde. On constate tout d'abord qu'à l'exception de l'échantillon de composition  $Fe_{40}Al_{35}V_{25}$ , les échantillons présentent une composition mesurée égale à la composition nominale. Les analyses de microsonde pour cet échantillon indiquent la présence d'une seconde phase de composition  $Fe_{0,0(1)}Al_{0,5(1)}V_{99,5(2)}$ , vraisemblablement un infondu de vanadium lors de la synthèse. La présence de cet infondu est probablement liée à la différence importante entre les points de fusion de l'aluminium ( $T_f = 933$  K) et du vanadium ( $T_f = 2183$  K) : l'aluminium fond sous l'arc avant le vanadium et enrobe ce dernier, prévenant en partie sa fusion. Ce qui reste incompris à ce stade, c'est l'influence de la composition : pourquoi cet effet donne lieu à des infondus pour certaines compositions et pas d'autres. Il est probable que le protocole de fusion (voir partie expérimentale), qui a été optimisé pour la composition  $Fe_2VAl$ , ne le soit pas pour d'autres compositions. Un autre protocole devrait être recherché puis mis en œuvre mais ceci sort du cadre de cette thèse. Une autre phase, riche en vanadium et de composition moyenne  $Fe_{12,63(2,96)}Al_{26,47(0,52)}V_{60,88(3,38)}$  est analysée à proximité de l'infondu de vanadium. En s'éloignant de l'infondu de vanadium, ces phases coexistent avec une phase présentant un déficit de vanadium par rapport à la composition nominale et de composition  $Fe_{44,1(2)}Al_{34,0(2)}V_{21,9(1)}$ . On peut ainsi considérer que l'équilibre de phases observé dans l'échantillon  $Fe_{40}Al_{35}V_{25}$  ne provient pas d'une démixtion de phase, mais de la présence d'un infondu de vanadium -hors équilibre- après la synthèse.

La Figure 62 présente les diffractogrammes de poudres obtenues pour ces échantillons. La présence de la raie 111 autour de  $2\theta \sim 26^\circ$ , indique que les phases de compositions  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{35}\text{V}_{15}$ ,  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{15}\text{V}_{35}$ ,  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{15}\text{V}_{25}$ ,  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}\text{V}_{15}$  et  $\text{Fe}_{40}\text{Al}_{25}\text{V}_{35}$  ont pour groupe d'espace  $\text{Fm-3m}$ . L'absence de la raie 111 et la présence de la raie 200 indiquent que la phase de composition  $\text{Fe}_{44,1(2)}\text{Al}_{34,0(2)}\text{V}_{21,9(1)}$  cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Pm-3m}$ . Le Tableau 8 présente un récapitulatif des groupes d'espace ainsi que les paramètres de mailles affinés pour les échantillons du « premier cercle » à 1273 K. Ainsi, pour des recuits à 1273 K, une seule phase, de groupe d'espace  $\text{Fm-3m}$  ou  $\text{Pm-3m}$  est présente dans les échantillons. Bien que n'ayant pas affiné leur structure par la méthode de Rietveld, il est possible de conjecturer que les phases ayant un groupe d'espace  $\text{Fm-3m}$  ont une structure  $\text{L2}_1$  tandis que la phase  $\text{Fe}_{40}\text{Al}_{35}\text{V}_{25}$  cristallise dans une structure  $\text{B}2$ .

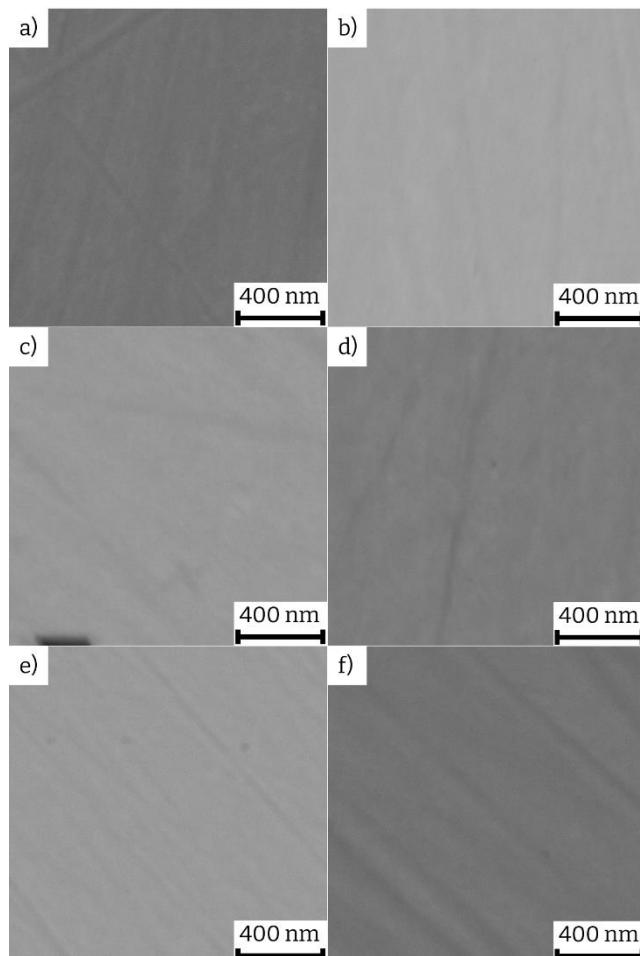


Figure 61: Images MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de compositions nominales (a)  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{35}\text{V}_{15}$  (b)  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{15}\text{V}_{35}$  (c)  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{15}\text{V}_{25}$  (d)  $\text{Fe}_{40}\text{Al}_{35}\text{V}_{25}$  (e)  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}\text{V}_{15}$  (f)  $\text{Fe}_{40}\text{Al}_{25}\text{V}_{35}$ .

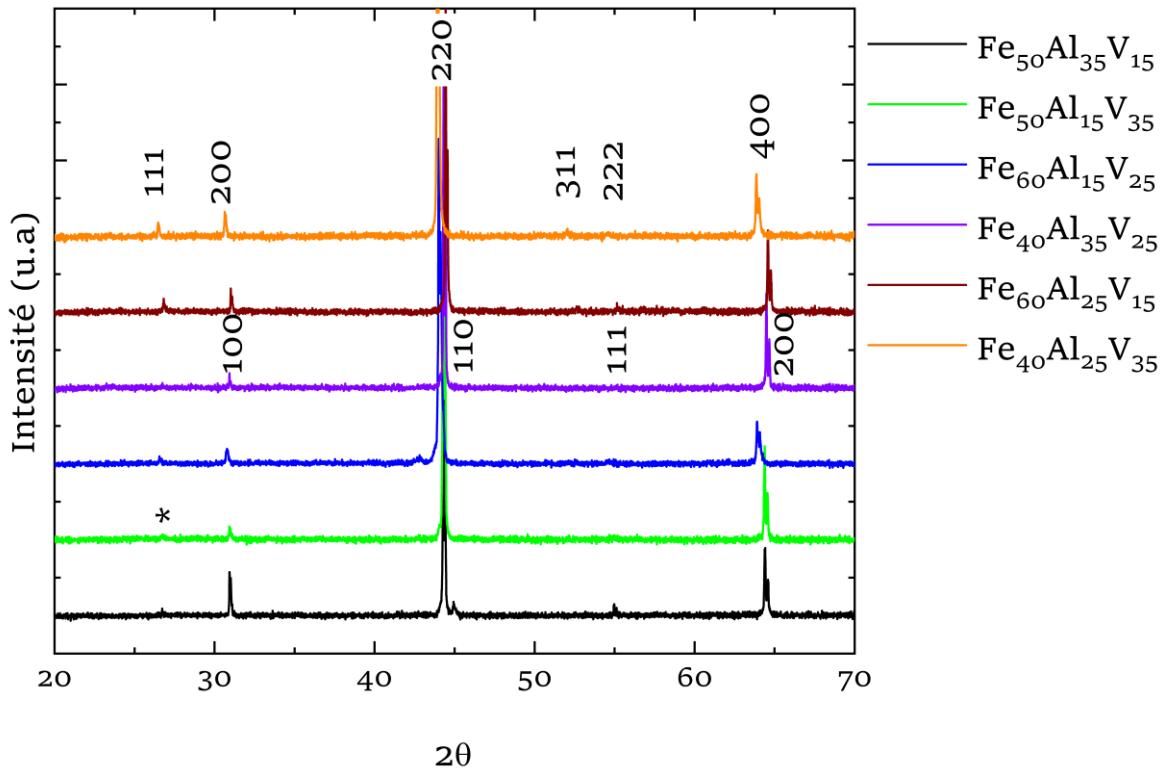


Figure 62: Diffractogramme de poudres pour les échantillons du « premier cercle ». Les échantillons sont d'abord mis sous forme de poudre et recuits à 1273 K pendant 6 h pour effacer les effets de l'écrouissage. Les indices de Miller du groupe d'espace  $Fm\text{-}3m$  et  $Pm\text{-}3m$  sont donnés pour les diffractogrammes de  $Fe_{40}Al_{25}V_{35}$  et  $Fe_{40}Al_{35}V_{25}$  respectivement. Dans le cas de  $Fe_{50}Al_{15}V_{35}$ , \* indique la présence de la raie 111, bien que difficilement observable à cette échelle à cause du bruit de fond.

Tableau 8: Récapitulatif des compositions nominales, des groupes d'espace, des paramètres de maille et des compositions mesurées.

| Compositions nominales      | Phases                 | Groupes d'espace              | Paramètres de maille (Å) | Compositions EPMA   |
|-----------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|
| $Fe_{50}Al_{35}V_{15}$      | $L_{21}$               | $F\text{ m -}3\text{ m}$      | 5,789                    | $Fe_{50,7(2)}Al_{33,8(2)}V_{15,5(3)}$   |
| $Fe_{50}Al_{15}V_{35}$      | $L_{21}$               | $F\text{ m -}3\text{ m}$      | 5,792                    | $Fe_{50,1(1)}Al_{14,5(1)}V_{35,4(1)}$   |
| $Fe_{60}Al_{15}V_{25}$      | $B_2$                  | $P\text{ m -}3\text{ m}$      | 2,887                    | $Fe_{60,3(5)}Al_{13,6(4)}V_{26,1(4)}$   |
| $Fe_{40}Al_{35}V_{25}$<br>- | $L_{21}$<br>V infondue | $F\text{ m -}3\text{ m}$<br>- | 5,833<br>-               | $Fe_{44,1(2)}Al_{34,0(2)}V_{22,0(1)}$<br>$Fe_{0,01(1)}Al_{0,5(1)}V_{99,5(2)}$ |

|   |                 |          |       |  |
|---|-----------------|----------|-------|--|
| Fe <sub>60</sub> Al <sub>25</sub> V <sub>15</sub> | L <sub>21</sub> | F m -3 m | 5,774 | Fe <sub>44,1(2)</sub> Al <sub>34,0(2)</sub> V <sub>22,0(1)</sub> |
| Fe <sub>40</sub> Al <sub>25</sub> V <sub>35</sub> | L <sub>21</sub> | F m -3 m | 5,824 | Fe <sub>60,3(2)</sub> Al <sub>24(2)</sub> V <sub>15,9(2)</sub>   |

Les Figure 63 et Figure 64 présentent les images en électrons rétrodiffusés et les diffractogrammes des échantillons du « deuxième cercle » à 1273 K, à savoir Fe<sub>75</sub>Al<sub>12,5</sub>V<sub>12,5</sub>, Fe<sub>50</sub>Al<sub>7,5</sub>V<sub>42,5</sub>, Fe<sub>50</sub>Al<sub>42,5</sub>V<sub>7,5</sub>, Fe<sub>25</sub>Al<sub>50</sub>V<sub>25</sub> et Fe<sub>25</sub>Al<sub>25</sub>V<sub>50</sub>. Le contraste de composition chimique indique que les échantillons de compositions nominales Fe<sub>75</sub>Al<sub>12,5</sub>V<sub>12,5</sub> (Figure 63.a), Fe<sub>50</sub>Al<sub>42,5</sub>V<sub>7,5</sub> (Figure 63.c), Fe<sub>25</sub>Al<sub>50</sub>V<sub>25</sub> (Figure 63.d) et Fe<sub>25</sub>Al<sub>25</sub>V<sub>50</sub> (Figure 63.e) présentent un équilibre de phases. Le contraste observé pour Fe<sub>50</sub>Al<sub>7,5</sub>V<sub>42,5</sub> (Figure 63.b) provient d'une différence d'orientation des grains, mais on ne peut cependant pas exclure la présence d'une seconde phase dans cet échantillon. La répartition des précipités ( $\sim 65 \pm 15$  nm) dans la matrice est homogène pour l'échantillon de composition nominale Fe<sub>75</sub>Al<sub>12,5</sub>V<sub>12,5</sub> (Figure 63.a). La présence d'un équilibre entre deux phases n'est pas confirmée dans les analyses à la microsonde à cause du manque de résolution latérale de cette technique. Par ailleurs, la diffraction des rayons X ne permet de détecter qu'une de ces deux phases de structure A2, sans doute à cause de la faible taille des précipités. Par extrapolation des données de la littérature à 1273 K [2], la matrice est de composition Fe<sub>78</sub>Al<sub>11</sub>V<sub>11</sub> et de structure A2 et les précipités sont de composition Fe<sub>60</sub>Al<sub>20</sub>V<sub>20</sub> et de structure L<sub>21</sub>.

Bien que le contraste de composition soit absent dans l'échantillon de composition nominale Fe<sub>50</sub>Al<sub>7,5</sub>V<sub>42,5</sub> (Figure 63.b), la diffraction des rayons X indique la présence de deux phases de groupe d'espace *Im-3m* et *P4<sub>2</sub>/mnm*. La première est vraisemblablement une phase désordonnée A2 [7] tandis que la seconde, minoritaire, correspond à la phase  $\sigma$ , rencontrée dans le binaire Fe-V [9]. Ce résultat conduit à considérer qu'il est possible qu'il y ait une faible extension de la phase  $\sigma$  dans le ternaire Fe-Al-V. Nous reviendrons sur ce résultat dans la partie consacrée à l'étude de l'extension de la phase  $\sigma$  dans le ternaire. La composition moyenne mesurée à l'EPMA est Fe<sub>49,0(1)</sub>Al<sub>7,8(2)</sub>V<sub>43,2(2)</sub>.

Pour l'échantillon Fe<sub>50</sub>Al<sub>42,5</sub>V<sub>7,5</sub> (Figure 63.c), les analyses à la microsonde et par diffraction des rayons X ne permettent pas de détecter son caractère diphasé. Cependant, des observations attentives de la microstructure par MEB (Figure 65) montre la présence d'une seconde phase sous forme d'aiguilles allongées de 200 nm de large environ et de plusieurs microns de longueur. La composition et la structure de cette seconde phase demeurent pour le

moment inconnues. Une composition moyenne  $Fe_{49,9(2)}Al_{42,4(1)}V_{7,7(1)}$  est mesurée pour cet échantillon et le groupe d'espace  $Pm-3m$  est déduit pour la matrice qui cristallise vraisemblablement dans la structure B2.

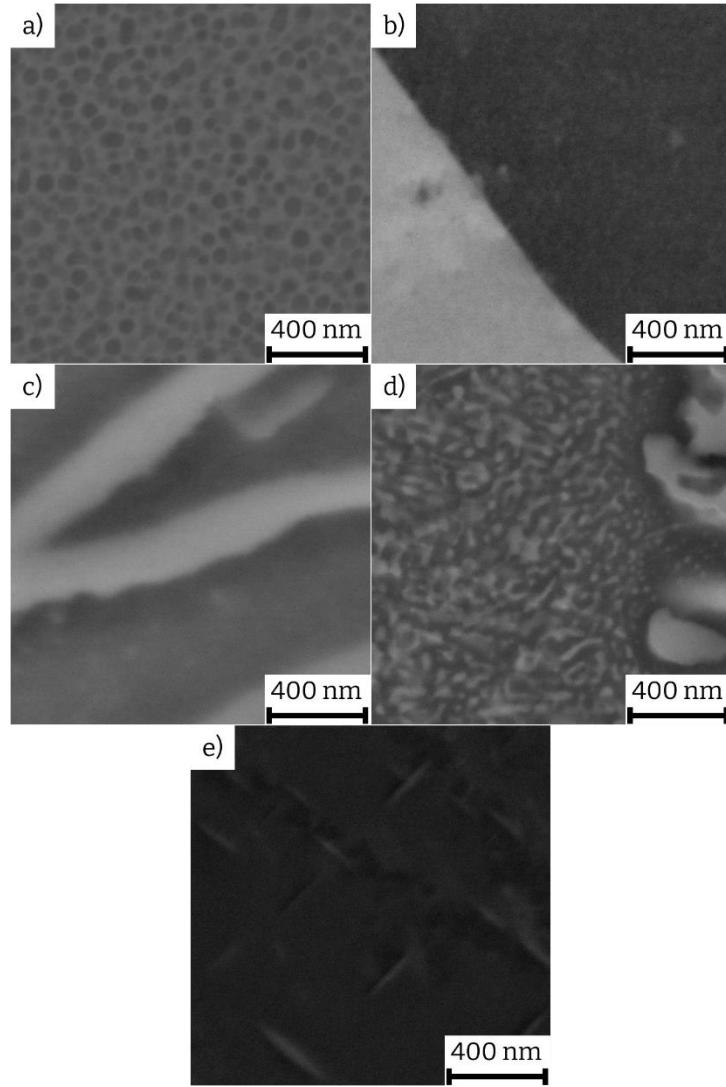


Figure 63: Images MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de compositions nominales (a)  $Fe_{75}Al_{12,5}V_{12,5}$  (b)  $Fe_{50}Al_{7,5}V_{42,5}$  (c)  $Fe_{50}Al_{42,5}V_{7,5}$  (d)  $Fe_{25}Al_{50}V_{25}$  (e)  $Fe_{25}Al_{25}V_{50}$  (second cercle).

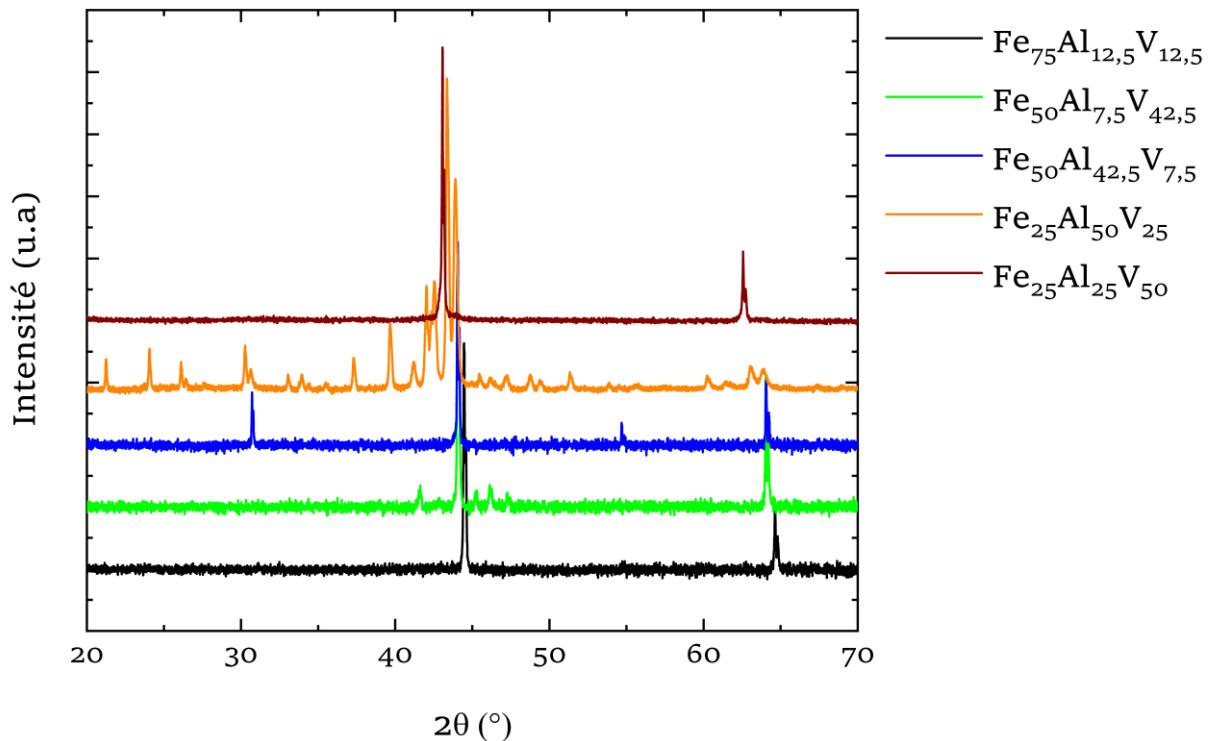


Figure 64: Diffractogramme de poudres pour les échantillons du second cercle. Les échantillons sont mis sous forme de poudre et recuits à 1273 K pendant 6h.

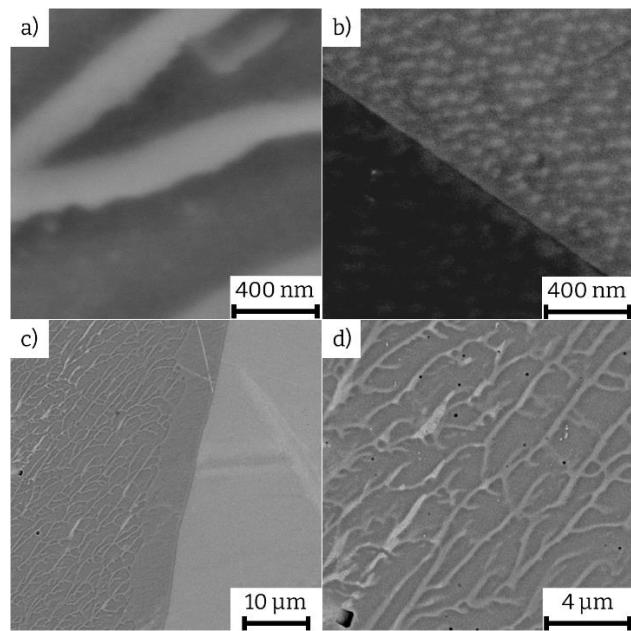


Figure 65: Images MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon de compositions nominale  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{42,5}\text{V}_{7,5}$  à différentes échelles.

Des images supplémentaires de l'échantillon de composition  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{50}\text{V}_{25}$  sont présentées à la Figure 66. On constate la présence d'une phase principale (gris foncé) de composition uniforme  $\text{Fe}_{21,33(0,10)}\text{Al}_{57,31(0,10)}\text{V}_{21,37(0,10)}$  et de deux phases de composition EPMA moyenne  $\text{Fe}_{28,72(0,20)}\text{Al}_{42,86(0,40)}\text{V}_{28,41(0,10)}$ . Des analyses complémentaires au MEB-EDS donnent les compositions approximatives suivantes pour ces deux phases secondaires :  $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{43}\text{V}_{27}$  (gris moyen) et  $\text{Fe}_{38}\text{Al}_{40}\text{V}_{22}$  (gris clair). Le diffractogramme indique aussi la présence de 3 phases cristallines (Figure 67). Une des phases secondaires a pour groupe d'espace  $Fm\text{-}3m$  et pour paramètre de maille  $a = 5,829 \text{ \AA}$ . Elle est donc certainement de structure  $\text{L}2_1$ . Son appartenance dans le diagramme ternaire au domaine  $\text{L}2_1$  implique que sa composition soit  $\text{Fe}_{38}\text{Al}_{40}\text{V}_{22}$  (phase gris clair). Le diffractogramme a pu être indexé partiellement par une autre phase de structure type  $\text{Al}_8\text{V}_5$  ou  $\text{Al}_8\text{Fe}_5$  de groupe d'espace  $I\text{-}43m$  et de paramètre  $a = 8,975 \text{ \AA}$ . Après recherche d'une indexation complète de ses raies avec le programme d'indexation automatique Treor [10], une maille quadratique de paramètre  $a = 8,980 \text{ \AA}$  et  $c = 19,303 \text{ \AA}$  a été obtenue. La proximité de ses paramètres de maille avec  $a$  et  $2a$  des phases  $\text{Al}_8\text{V}_5$  et  $\text{Al}_8\text{Fe}_5$  permet de conjecturer une composition  $\text{Al}_8\text{V}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}$ , proche de la composition EDS  $\text{Fe}_{21,3(1)}\text{Al}_{57,3(1)}\text{V}_{21,4(1)}$  mesurée. C'est cette phase, inconnue dans la littérature sur les systèmes Al-Fe ou Al-V qui est la phase principale. Une troisième phase, de type structural  $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ , de groupe d'espace  $Fd\text{-}3m$  avec un paramètre de maille  $a = 11,802 \text{ \AA}$  a aussi été indexée. Par déduction, cette phase cubique de type  $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$  aurait pour composition  $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{43}\text{V}_{27}$  (gris moyen). Au moment de l'écriture de ce manuscrit, ce sont toutes les informations dont nous disposons au sujet de cet alliage de composition  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{50}\text{V}_{25}$ .

L'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{25}\text{V}_{50}$  (Figure 63.e) présente quant à lui des précipités ayant une forme d'aiguille de taille  $\sim 300 \times 50 \text{ nm}^2$ , uniformément répartis en son sein. Une analyse à l'aide de la microsonde indique une composition moyenne  $\text{Fe}_{27,9(2)}\text{Al}_{28,1(1)}\text{V}_{44,0(1)}$ , probablement très proche de celle de la matrice. En outre, cette composition indique un déficit de V par rapport à la composition nominale. Des analyses supplémentaires indiquent que ce déficit provient encore d'un infondu de vanadium, et non d'une démixtion de phases. Des images et des analyses MEB-EDS de cet infondu sont visibles sur la Figure 73 (partie consacrée à la section isotherme à 923 K). Par ailleurs, cet infondu perturbe peu la distribution des nanoprecipités à son voisinage. Nous pouvons donc considérer que l'équilibre est malgré cela atteint. Pour cet alliage, le diffractogramme ne détecte qu'une phase de structure A2, correspondant sans doute à la matrice, les précipités ayant une taille trop

faible pour être détectés dans cette situation. A ce stade, ils sont de composition et de structure inconnues.

Le Tableau 9 présente un résumé des phases en présence, de leurs groupes d'espace, ainsi que les paramètres de maille obtenus pour les échantillons du second cercle à 1273 K.

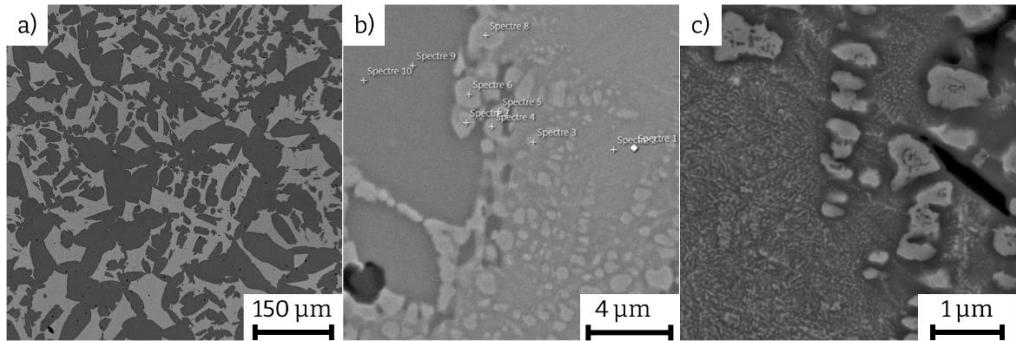


Figure 66: Images MEB complémentaires en électrons rétrodiffusés de l'échantillon de compositions nominale  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{50}\text{V}_{25}$  à différentes échelles : (a) image de microsonde, (b) pointés EDS fait sur la surface de l'échantillon, (c) image MEB

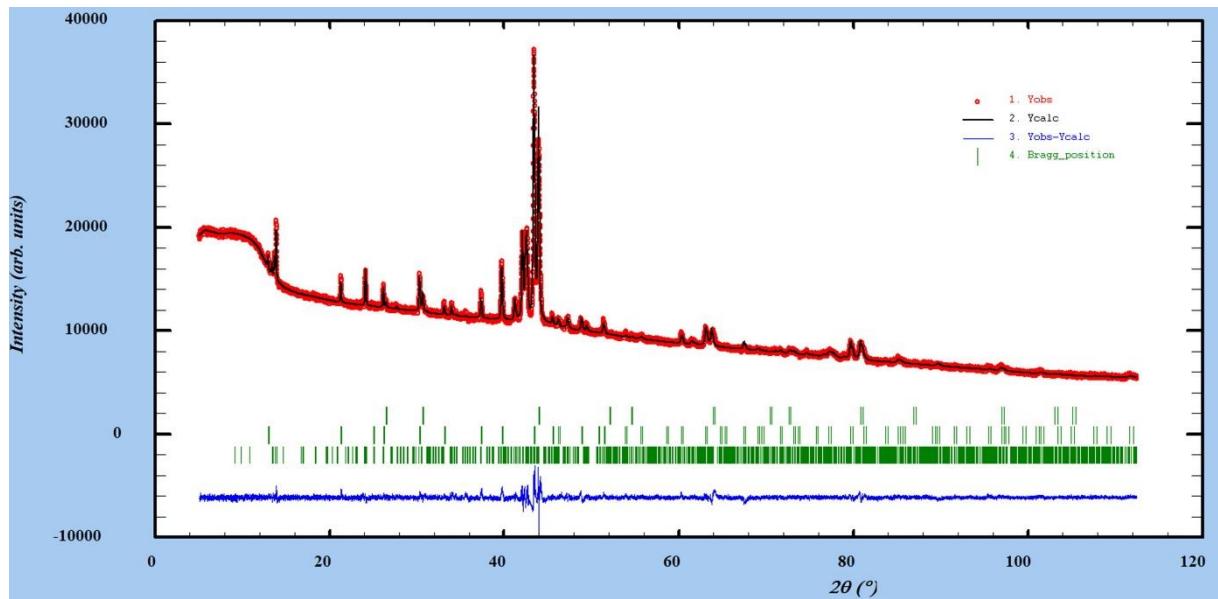


Figure 67: Affinement de Le Bail de l'alliage de composition nominale  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{50}\text{V}_{25}$ . Les groupes d'espace des phases en équilibre sont  $\text{Fm-3m}$ ,  $\text{P4/mmm}$ ,  $\text{Fd-3m}$ .

Tableau 9: Récapitulatif des compositions nominales, des phases postulées, des groupes d'espace, des paramètres de maille et des compositions mesurées ou tirées de la littérature [2] dans le cas de  $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{12,5}\text{V}_{12,5}$  (valeurs en italiques).

| Compositions nominales                          | Phases                            | Groupes d'espace        | Paramètres de maille ( $\text{\AA}$ ) | Compositions mesurées                                      |
|---|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|
| $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{12,5}\text{V}_{12,5}$ | A2                                | I m -3 m                | 2,886                                 | $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{11}\text{V}_{11}$                |
|   | $\text{L2}_1$                     | Fm -3 m-                | -                                     | $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$                |
| $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{7,5}\text{V}_{42,5}$  | A2                                | I m -3 m                | 2,907                                 | $\text{Fe}_{49,0(1)}\text{Al}_{7,8(2)}\text{V}_{43,2(2)}$  |
|   | $\sigma$                          | P 4 <sub>2</sub> /m n m | $a = 8,9355; c = 4,6231$              | (moyenne)  |
| $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{42,5}\text{V}_{7,5}$  | B2                                | P m -3 m                | 2,902                                 | $\text{Fe}_{49,9(2)}\text{Al}_{42,4(1)}\text{V}_{7,7(1)}$  |
|   | Aiguilles                         | -                       | -                                     | (moyenne)  |
| $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{50}\text{V}_{25}$     | « $\text{Al}_8\text{Fe}_5$ »      | quadratique             | $a = 8,980; c = 19,303$               | $\text{Fe}_{21,3(1)}\text{Al}_{57,3(1)}\text{V}_{21,4(1)}$ |
|   | $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ | F d -3 m                | 11,802                                | $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{43}\text{V}_{27}$                |
|   | $\text{L2}_1$                     | F m -3 m                | 5,829                                 | $\text{Fe}_{38}\text{Al}_{40}\text{V}_{22}$                |
| $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{25}\text{V}_{50}$     | A2                                | I m -3 m                | 2,964                                 | $\text{Fe}_{27,9(2)}\text{Al}_{28,1(1)}\text{V}_{44,0(1)}$ |
|   | Aiguilles                         | -                       | -                                     | (moyenne)  |

Nous venons d'analyser les différentes microstructures observées à l'aide de la microsonde, et du MEB à 1273 K. En plus de ces dernières, l'interprétation des raies de diffraction obtenues à l'aide des rayons X a permis d'avoir une représentation des équilibres présents à 1273 K. La Figure 68 représente sur le même diagramme ternaire les principaux résultats de composition chimique et de groupe d'espace à 1273 K.

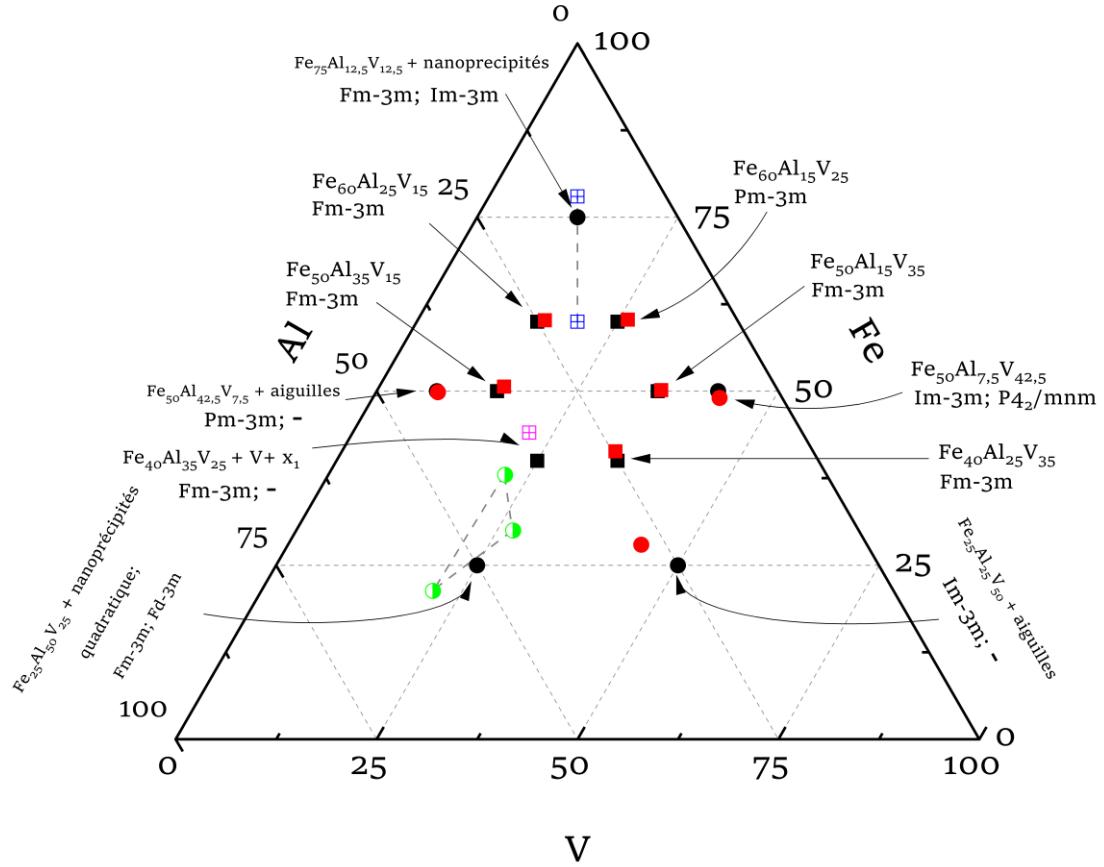


Figure 68: Récapitulatif des compositions nominales et mesurées, ainsi que les groupes d'espaces pour les échantillons vieillis à 1273 K.  $x_1$  correspond à la composition hors équilibre  $\text{Fe}_{12,6}\text{Al}_{26,5}\text{V}_{60,9}$ . Les carrés roses correspondent aux compositions des phases A2 (zone riche en fer) et L2<sub>1</sub>. Les demi-cercles en vert correspondent aux compositions mesurées au MEB-EDS de l'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{50}\text{V}_{25}$ . Les carrés bleus correspondent aux compositions tirées de la littérature [2].

#### IV.5.2 Equilibres à 923 K

Les compositions des échantillons dont les équilibres sont étudiés à 923 K sont les mêmes que ceux étudiés à 1273 K. Dans cette partie, l'évolution des équilibres obtenus à 923 K ainsi que les caractérisations structurales et chimiques sont présentées.

La Figure 69 présente les observations en électrons rétrodiffusés des échantillons du « premier cercle » vieillis à 923 K. Pour rappel, à 1273 K, toutes ces compositions sont monophasées. On constate que tous les échantillons, excepté celui de composition nominale

$\text{Fe}_{60}\text{Al}_{15}\text{V}_{25}$ , présentent une composition homogène. Dans ce dernier, la taille moyenne des précipités de seconde phase est  $100 \text{ nm} \pm 20\text{nm}$ . Le Tableau 10 présente les compositions nominales et mesurées pour ces échantillons. Pour l'échantillon  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{15}\text{V}_{25}$ , la composition mesurée est une composition moyenne tandis que pour les autres échantillons, c'est la composition de la seule phase présente et elle est égale à celle obtenue à 1273 K. Ainsi, pour ces cinq échantillons, il n'y a pas de changement d'équilibre de phases. Les résultats des affinements des diagrammes de diffractions sont aussi donnés dans le Tableau 10. Les échantillons de compositions nominales  $\text{Fe}_{40}\text{Al}_{35}\text{V}_{25}$ ,  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}\text{V}_{15}$  et  $\text{Fe}_{40}\text{Al}_{25}\text{V}_{35}$  ont un groupe d'espace  $Fm\text{-}3m$  et ceux de compositions nominales  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{35}\text{V}_{15}$ ,  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{15}\text{V}_{35}$  et  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{15}\text{V}_{25}$  un groupe d'espace  $Pm\text{-}3m$ . Par rapport à 1273 K, seules les compositions  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{15}\text{V}_{35}$  et  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{35}\text{V}_{15}$  présentent une structure cristalline différente : elles cristallisent dans la structure  $\text{L}2_1$  et elles cristallisent désormais probablement dans la structure  $\text{B}2$ . Dans le cas de  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{15}\text{V}_{25}$ , la matrice conserve sa structure  $\text{B}2$  et la phase précipitée qui forment le nouvel équilibre biphasé n'est pas détectée aux rayons X.

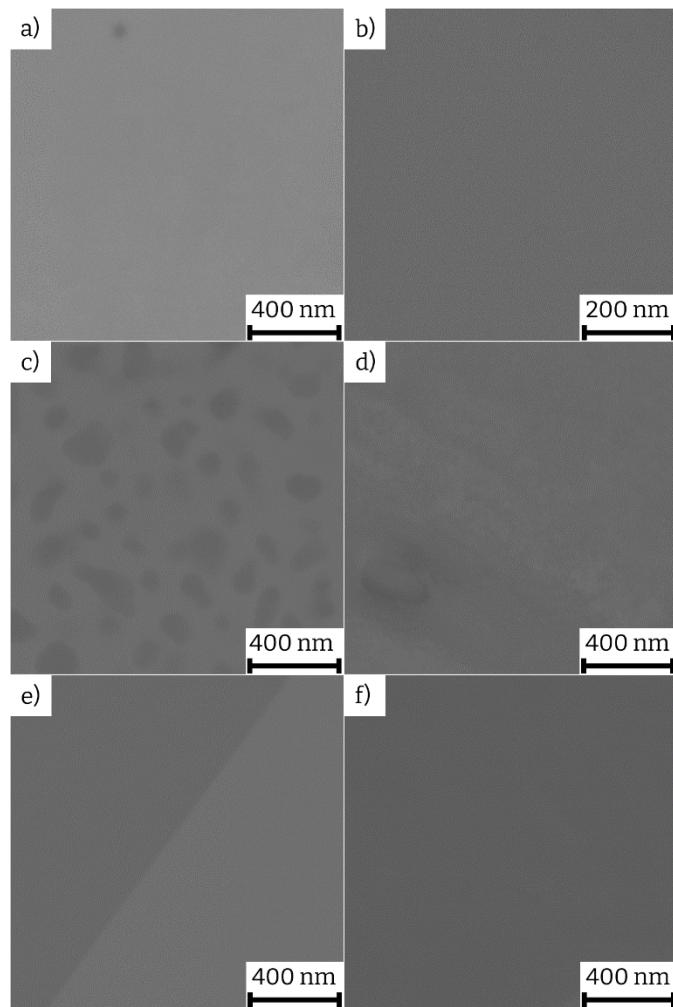


Figure 69: Images MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de compositions nominales (a) Fe<sub>50</sub>Al<sub>35</sub>V<sub>15</sub> (b) Fe<sub>50</sub>Al<sub>15</sub>V<sub>35</sub> (c) Fe<sub>60</sub>Al<sub>15</sub>V<sub>25</sub> (d) Fe<sub>40</sub>Al<sub>35</sub>V<sub>25</sub> (e) Fe<sub>60</sub>Al<sub>25</sub>V<sub>15</sub> (f) Fe<sub>40</sub>Al<sub>25</sub>V<sub>35</sub> (« premier cercle ») vieillis à 923 K pendant 30 jours.

Tableau 10: Récapitulatif des compositions nominales, EPMA, phases, groupe d'espace et paramètre de maille pour les échantillons du « premier cercle » vieillis à 923 K pendant 30 jours.

| Compositions nominales                            | Phases                 | Groupes d'espace | Paramètres de maille (Å) | Compositions mesurées   |
|---|------------------------|------------------|--------------------------|---|
| Fe <sub>50</sub> Al <sub>35</sub> V <sub>15</sub> | B2                     | P m -3 m         | 2,8943                   | Fe <sub>51,7(1)</sub> Al <sub>33,4(1)</sub> V <sub>14,9(1)</sub>    |
| Fe <sub>50</sub> Al <sub>15</sub> V <sub>35</sub> | B2                     | P m -3 m         | 2,8955                   | Fe <sub>51,2(3)</sub> Al <sub>14,3(1)</sub> V <sub>34,5(4)</sub>    |
| Fe <sub>60</sub> Al <sub>15</sub> V <sub>25</sub> | Matrice B2<br>Globules | P m -3 m<br>-    | 2,8867<br>-              | -<br>-  |
| Fe <sub>40</sub> Al <sub>35</sub> V <sub>25</sub> | L <sub>21</sub>        | F m -3 m         | 5,7973                   | Fe <sub>43,7(2)</sub> Al <sub>35,4(3)</sub> V <sub>21,0(1)</sub>    |
| Fe <sub>60</sub> Al <sub>25</sub> V <sub>15</sub> | L <sub>21</sub>        | F m -3 m         | 5,7708                   | Fe <sub>61,0(1)</sub> Al <sub>11,23,6(1)</sub> V <sub>15,4(1)</sub> |
| Fe <sub>40</sub> Al <sub>25</sub> V <sub>35</sub> | L <sub>21</sub>        | F m -3 m         | 5,8250                   | Fe <sub>42,3(2)</sub> Al <sub>24,5(2)</sub> V <sub>33,2(3)</sub>    |

La Figure 70 présente les images en électrons rétrodiffusés des échantillons du second cercle. Les équilibres polyphasés dans les échantillons de compositions nominales Fe<sub>75</sub>Al<sub>12,5</sub>V<sub>12,5</sub> (Figure 70.a), Fe<sub>50</sub>Al<sub>42,5</sub>V<sub>7,5</sub> (Figure 70.c) Fe<sub>25</sub>Al<sub>50</sub>V<sub>25</sub> (Figure 70.d) et Fe<sub>25</sub>Al<sub>25</sub>V<sub>50</sub> (Figure 70.e) sont facilement observables. Dans le cas de Fe<sub>50</sub>Al<sub>7,5</sub>V<sub>42,5</sub> (Figure 70.b), une seule phase est désormais observée.

L'alliage de composition nominale Fe<sub>75</sub>Al<sub>12,5</sub>V<sub>12,5</sub> (Figure 70.a) présente des précipités de phase secondaire de taille plus grande ( $140 \pm 25$  nm) par rapport aux observations faites lorsque l'échantillon est vieilli à 1273 K ( $65 \pm 15$  nm). Une observation similaire de l'augmentation de la taille des précipités dans le ternaire Fe-Al-V en fonction de la température de recuit est faite par Ferreiros et al. [11]. En analysant les résultats des affinements des raies de rayons X (Figure 71) et de composition mesurées (Tableau 11) on observe de faibles variations des proportions atomiques et du paramètre de maille. On peut ainsi considérer que pour cet alliage, un équilibre thermodynamique est atteint à chaque température et qu'il appartient au domaine biphasé A2 + L<sub>21</sub>.

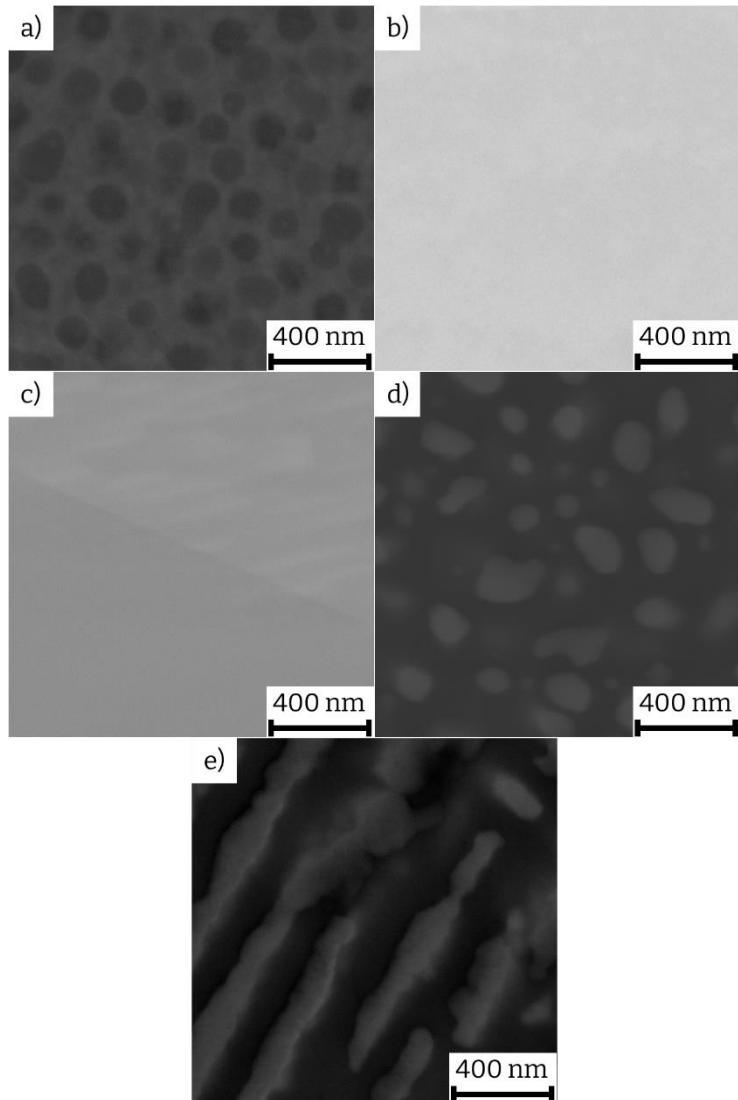


Figure 70: Images MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de compositions nominales (a)  $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{12,5}\text{V}_{12,5}$  (b)  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{7,5}\text{V}_{42,5}$  (c)  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{42,5}\text{V}_{7,5}$  (d)  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{50}\text{V}_{25}$  (e)  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{25}\text{V}_{50}$  vieillis à 923 K pendant 30 jours.

L'alliage de composition nominale  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{7,5}\text{V}_{42,5}$  (Figure 70.b) présente désormais une seule phase au MEB et à la microsonde, de composition  $\text{Fe}_{49,4(1)}\text{Al}_{7,8(1)}\text{V}_{42,9(1)}$ . Du point de vue microstructural, on note la disparition à 923 K de la phase  $\sigma$  et une diminution du paramètre de maille de la phase A2. La composition varie légèrement par rapport à celle obtenue pour le même alliage ( $\text{Fe}_{49,0(1)}\text{Al}_{7,8(2)}\text{V}_{43,2(2)}$ ) vieilli à 1273 K. Ainsi, pour cet alliage on peut considérer qu'à 1273 K, l'équilibre est biphasé A2 +  $\sigma$  et qu'à plus basse température, seule la phase A2 est stable.

L'alliage de composition nominale  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{42,5}\text{V}_{7,5}$  (Figure 70.c) présente à nouveau à la microsonde et aux rayons X les caractéristiques d'un échantillon monophasé. En revanche, l'observation sur les images en électrons rétrodiffusés indiquent la présence d'une seconde phase, toujours sous forme d'aiguilles « allongées ». Une composition moyenne  $\text{Fe}_{49,1(2)}\text{Al}_{43,4(1)}\text{V}_{7,6(1)}$  est mesurée et le groupe d'espace  $Pm\text{-}3m$  est déduit de ces analyses pour la matrice qui cristallise vraisemblablement dans la structure B2. Par rapport à la microstructure observée à 1273 K, il y a peu de changements puisque dans les deux situations, la matrice B2 coexiste avec une autre phase de même morphologie. La composition et le paramètre de maille de la matrice varient eux aussi très peu sous l'effet du changement de température de recuit.

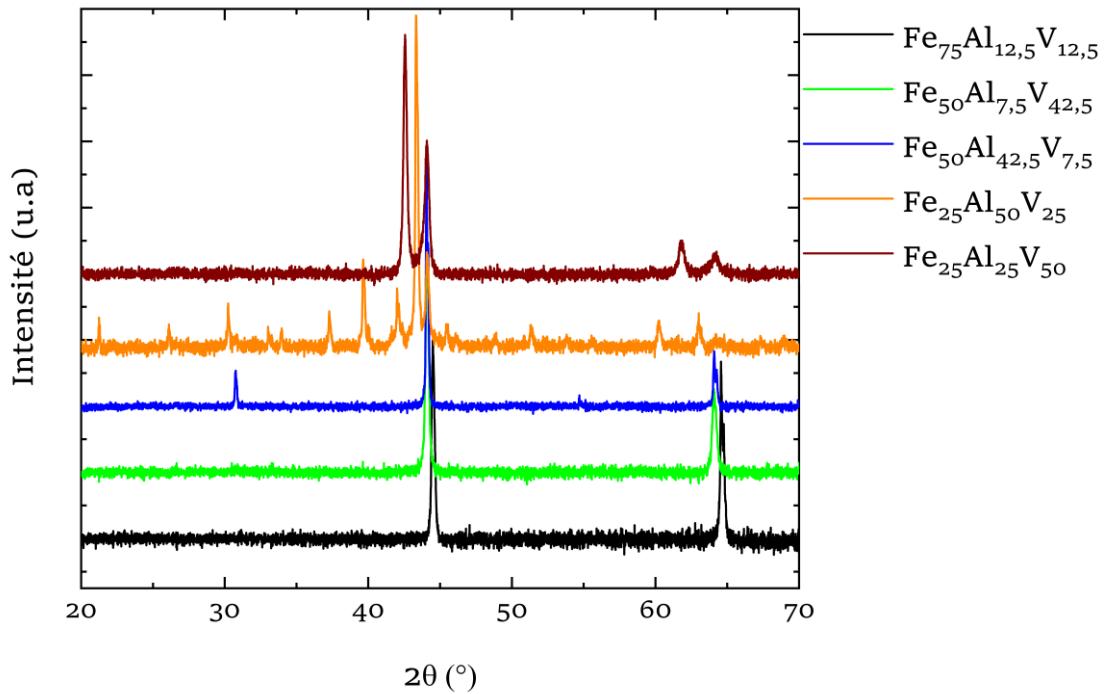


Figure 71: Diffractogrammes de poudre pour les échantillons du second cercle. Les échantillons sont mis sous forme de poudre et recuits à 923 K pendant 6 h avant diffraction.

Tableau 11: Récapitulatif des compositions nominales, phases en présence, groupe d'espace, paramètres de maille et compositions mesurées pour les alliages du second cercle vieillis à 923 K pendant 30 jours.

| Compositions nominales                                | Phases   | Groupes d'espace                 | Paramètres de maille (Å)                   | Compositions mesurées   |
|---|--|----------------------------------|--|---|
| Fe <sub>75</sub> Al <sub>12,5</sub> V <sub>12,5</sub> | A2   | I m -3 m                         | 2,888                                      | Fe <sub>78</sub> Al <sub>11</sub> V <sub>11</sub>   |
|   | L <sub>21</sub>  | F m -3 m                         | -  | Fe <sub>60</sub> Al <sub>20</sub> V <sub>20</sub>   |
| Fe <sub>50</sub> Al <sub>7,5</sub> V <sub>42,5</sub>  | A2   | I m -3 m                         | 2,905                                      | Fe <sub>49,4(1)</sub> Al <sub>7,8(1)</sub> V <sub>42,9(1)</sub>   |
| Fe <sub>50</sub> Al <sub>42,5</sub> V <sub>7,5</sub>  | B2<br>Aiguilles  | P m -3 m                         | 2,903                                      | Fe <sub>49,1(2)</sub> Al <sub>43,4(1)</sub> V <sub>7,6(1)</sub><br>(moyenne)  |
| Fe <sub>25</sub> Al <sub>50</sub> V <sub>25</sub>     | Mn <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Si<br>« Al <sub>8</sub> Fe <sub>5</sub> »<br>L <sub>21</sub> | F d -3 m<br>quadratique<br>Fm-3m | 11,788<br>$a = 8,997, c = 19,295$<br>5,797 | Fe <sub>23</sub> Al <sub>49</sub> V <sub>28</sub><br>Fe <sub>22,3</sub> Al <sub>67,3</sub> V <sub>10,4</sub><br>Fe <sub>37</sub> Al <sub>40</sub> V <sub>23</sub> |
| Fe <sub>25</sub> Al <sub>25</sub> V <sub>50</sub>     | A2   | I m -3 m                         | 2,901                                      | Fe <sub>27,8(5)</sub> Al <sub>28,8(1)</sub> V <sub>43,4(5)</sub>  |
|   | A2   | I m -3 m                         | 2,998                                      | (moyenne)   |

Sur les micrographies présentées à la Figure 72, on peut à nouveau observer que l'alliage de composition nominale Fe<sub>25</sub>Al<sub>50</sub>V<sub>25</sub> présente un équilibre entre trois phases. La phase « gris foncé » qui était la phase principale à 1273 K est désormais une phase secondaire. La phase « gris moyen » est désormais la phase principale. La phase « gris clair » est toujours présente. L'analyse au MEB-EDS donne comme composition Fe<sub>22,3(3)</sub>Al<sub>67,3(3)</sub>V<sub>10,4(3)</sub> pour la phase secondaire « gris foncée », Fe<sub>23</sub>Al<sub>49</sub>V<sub>28</sub> pour la phase principale « gris moyen » et Fe<sub>37</sub>Al<sub>40</sub>V<sub>23</sub> pour la phase « gris clair ». Le diffractogramme (Figure 71) confirme la présence de trois phases. Les raies sont indexées par les mêmes mailles et groupe d'espace qu'à 1273 K, à savoir : une maille quadratique de paramètres  $a = 8,997 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,295 \text{ \AA}$ , un groupe d'espace *Fd-3m* avec un paramètre de maille  $a = 11,788 \text{ \AA}$  et un groupe d'espace *Fm-3m* de paramètre de maille  $a = 5,797 \text{ \AA}$ . L'intensité relative des raies de la phase quadratique a diminué par rapport à 1273 K, tandis que l'intensité relative de la phase « *Fd-3m* » a augmenté. La phase principale (gris moyen), de composition Fe<sub>23</sub>Al<sub>49</sub>V<sub>28</sub> cristallise donc dans la structure type Mn<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si de groupe d'espace *Fd-3m* et sa fraction augmente après recuit à 923 K. La phase secondaire (gris foncé), de composition Fe<sub>22,3(3)</sub>Al<sub>67,3(3)</sub>V<sub>10,4(3)</sub> cristallise dans une maille quadratique. La troisième phase (gris clair) de composition Fe<sub>37</sub>Al<sub>40</sub>V<sub>23</sub> cristallise dans la structure L<sub>21</sub> de groupe d'espace *Fm-3m*. Donc, entre 1273 K et 923 K, la fraction de phase « Mn<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si »

augmente et elle s'enrichi en aluminium ; la fraction de phase quadratique diminue et s'enrichi aussi en aluminium ; enfin la fraction de la phase L<sub>2</sub> semble peu changer et sa composition ne varie pas.

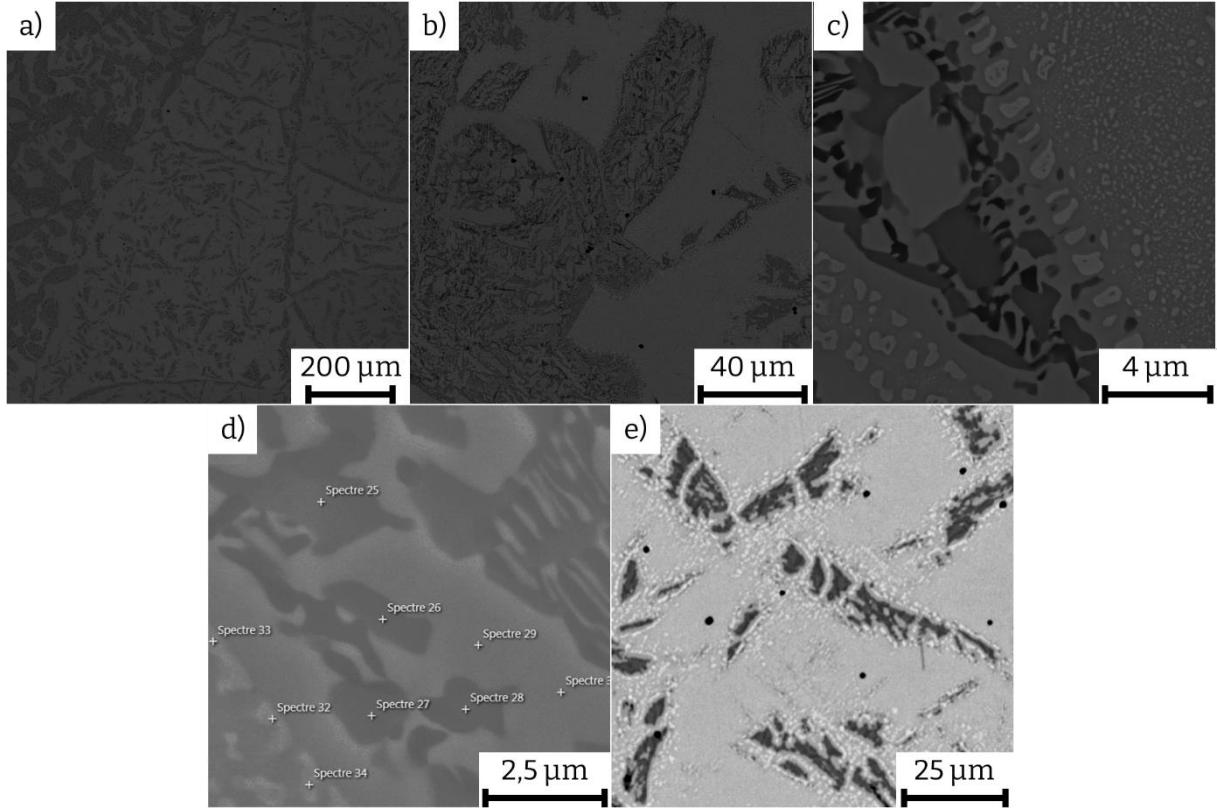


Figure 72: Images complémentaires en électrons rétrodiffusés de l'échantillon de compositions nominale Fe<sub>25</sub>Al<sub>50</sub>V<sub>25</sub> à différentes échelles : a, b, c et d) réalisées au MEB et e) réalisée à la microsonde.

L'alliage de composition nominale Fe<sub>25</sub>Al<sub>50</sub>V<sub>25</sub> présente également un équilibre de phases. La microstructure de cet alliage présente une phase principale dans laquelle la phase secondaire est sous forme de larges aiguilles et dont la fraction a augmenté par rapport à 1273 K. Comme énoncé plus haut, cet alliage contient un infondu de vanadium qui perturbe peu la composition et la distribution des nanoprécipités à son voisinage. A nouveau, nous pouvons donc considérer que l'équilibre est malgré cela atteint. Les analyses de microsonde indiquent une faible variation de la composition moyenne (< 1% at.) par rapport à 1273 K, qui reste égale à Fe<sub>27,8(5)</sub>Al<sub>28,8(1)</sub>V<sub>43,4(5)</sub> (Figure 73). La diffraction des rayons X indique la cristallisation de deux phases de groupe d'espace *Im-3m* et de paramètre de maille proches (2,901 Å et 2,998 Å). En s'intéressant à la position des pics de diffraction, on peut noter que les raies observées à

923 K sont situées de part et d'autre des raies obtenues à 1273 K. Ceci correspond à une séparation en deux phases qui s'accentue lorsque la température de mise à l'équilibre est abaissée à 923 K. Les compositions de ces deux phases A2 restent à déterminer.

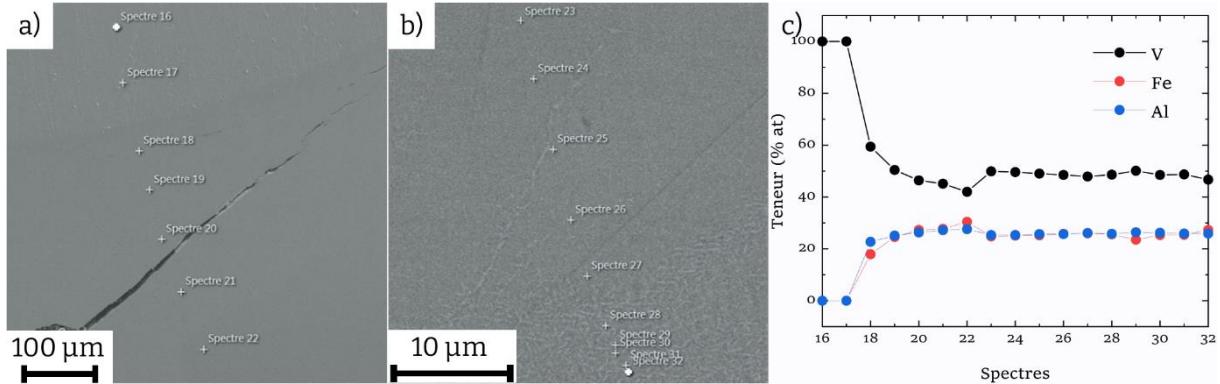


Figure 73: Analyse MEB-EDS pour l'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{25}\text{V}_{50}$  lorsque l'on s'éloigne de l'infoudu de vanadium : (a, b) spectres EDS et (c) évolution de la composition de la matrice à partir des données de l'EDS.

Nous venons de décrire les équilibres observés à 923 K et leur évolution par rapport à 1273 K. La Figure 74 représente sur le même diagramme ternaire, les compositions et les groupes d'espace des alliages présentés. Dans la suite, nous discuterons des échantillons dans le binaire Fe-V et de leur extension dans le diagramme ternaire.

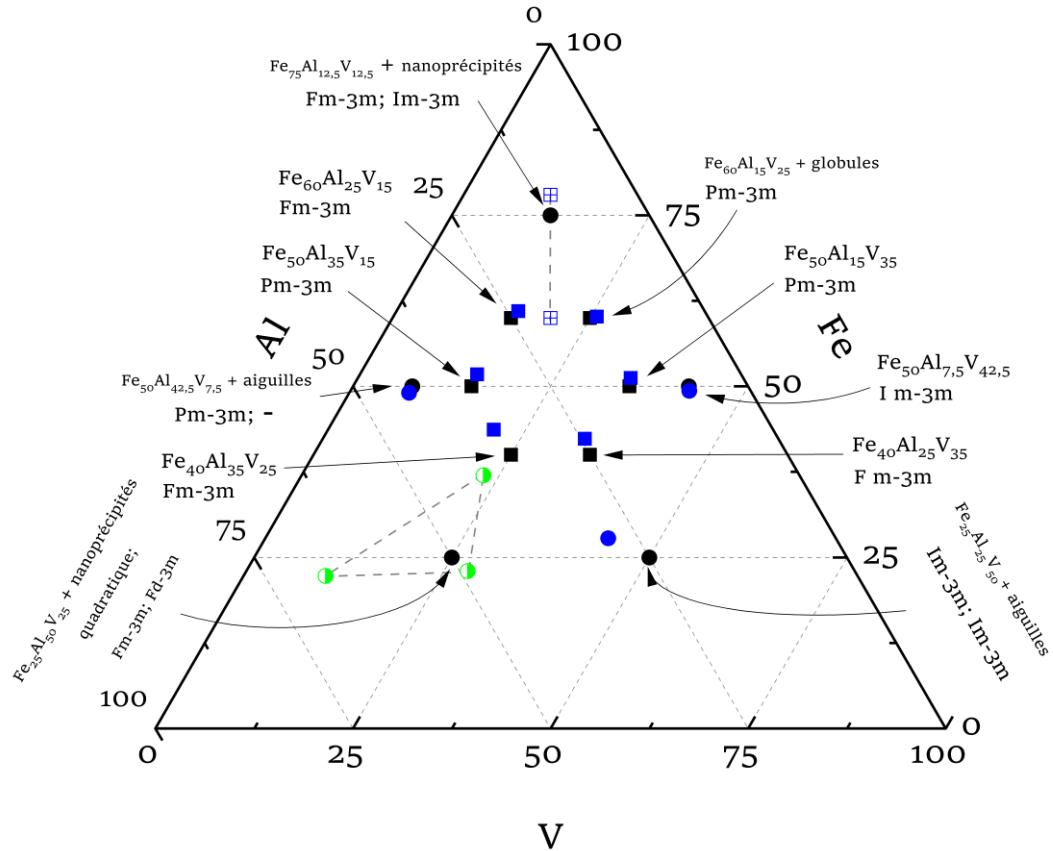


Figure 74: Récapitulatif des compositions nominales et mesurées, ainsi que les groupes d'espaces pour les échantillons vieillis à 923 K. Les demi-cercles en vert correspondent aux compositions mesurées au MEB-EDS de l'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{50}\text{V}_{25}$ . Les carrés bleus correspondent aux compositions tirées de la littérature [2].

La Figure 75, présente les données d'équilibre déterminées dans ce travail ainsi que les limites des phases aux températures 1273 K et 923 K.

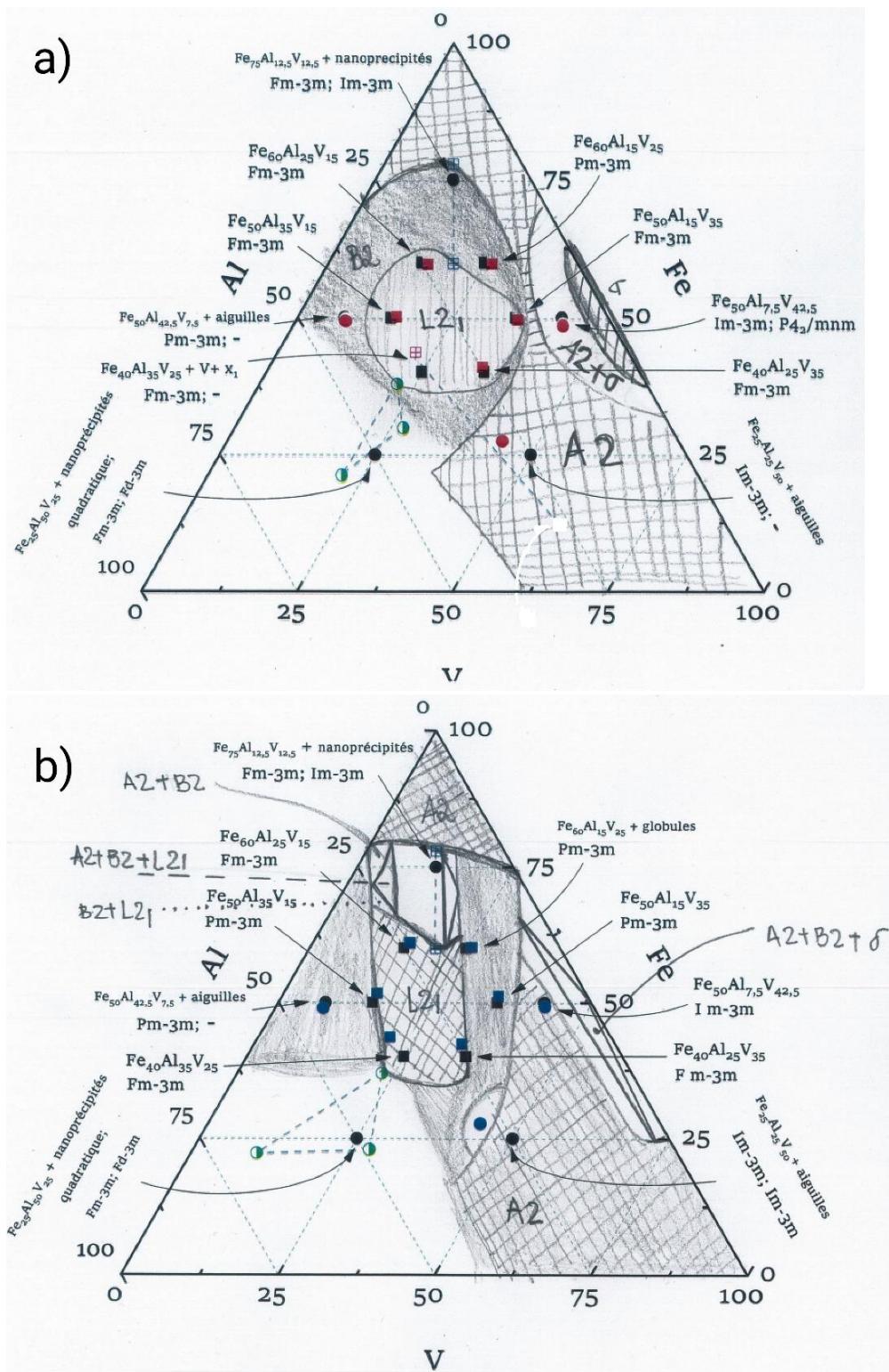


Figure 75: Diagramme de phases dans le ternaire Fe-Al-V à (a) 1273 K et (b) 923 K à partir des données d'équilibre présentées dans cette étude.

#### IV.5.3 Etude des phases dans le binaire Fe-V et leur extension dans le ternaire

La Figure 76 présente le diagramme de phases binaire Fe-V calculé empiriquement [12]. Les calculs d'optimisation ont été réalisés à l'aide de la méthode CALPHAD et des données thermodynamiques et chimiques des phases répertoriées. Les calculs CALPHAD consistent à optimiser les paramètres d'un modèle mathématique afin de décrire les variables thermodynamiques connues et les phases en équilibre. Il est ensuite possible d'étendre ce modèle aux températures et aux zones du diagramme de phase pour lesquelles aucune donnée n'est disponible. Dans le diagramme Fe-V, on observe un domaine étroit d'existence pour la structure cristalline cubiques face centrées (*fcc*) ou A1, un large domaine d'existence pour la phase A2, la phase  $\sigma$  centrée sur  $x = 0,55$  et la phase liquide à haute température. D'après ce diagramme binaire, il y a vers  $x = 0,25$  et  $0,75$  deux domaines diphasés A2 +  $\sigma$ . Au laboratoire, des calculs récents ont été réalisés par *Jean-Claude Crivello*, chercheur CNRS, en utilisant le formalisme de la DFT. Ces calculs également qualifiés de « premier principe », permettent d'obtenir l'enthalpie de formation à 0 K à partir d'une structure cristallographique hypothétique ou préalablement déterminée par l'expérience et donc extraite le plus souvent de bases de données de structures. Ensuite, ces enthalpies de formations sont comparées entre elles et permettent de déterminer une "ligne de stabilité" entre toutes les structures les plus stables. Cette ligne de stabilité, encore appelée « convex hull » est une ligne convexe reliant entre les différentes compositions, la structure la plus stable, pour une composition donnée. Enfin, il est possible de définir pour chaque composition dans le système, la stabilité relative de cette composition par rapport aux compositions voisines les plus stables.

La Figure 77 présente les résultats de ces calculs DFT, comparés aux expériences et aux calculs CALPHAD. On remarque notamment que les enthalpies calculées sont plus basses que les enthalpies expérimentales [13] et les calculs CALPHAD [12] basés sur ces données expérimentales. Pour la composition Fe<sub>75</sub>V<sub>25</sub>, on note que la phase ordonnée D<sub>03</sub> est selon les calculs DFT, la plus stable. Pour la composition Fe<sub>25</sub>V<sub>75</sub>, bien que la phase D<sub>03</sub> présente une enthalpie de formation fortement négative et très proche de celle de la phase  $\sigma$ , la phase A<sub>15</sub> serait encore plus stable que ces deux précédentes phases. Ainsi, les compositions comprises entre 25%at. V et 75%at. V présenteraient un équilibre biphasé entre les phases A<sub>15</sub> et D<sub>03</sub> à la place des phases A2 et  $\sigma$  déterminées expérimentalement. Tous ces résultats calculés par *Jean-*

*Claude Crivello* sont en très bon accord avec d'autres résultats calculés déjà publiés [14, 15]. Mise à part la phase  $\sigma$ , aucune de ces structures ordonnées n'a été observée expérimentalement mais pour les phases  $D0_3$ , elles ne peuvent être distinguées de la phase A2 par diffraction des rayons X à cause de la proximité des numéros atomiques du fer ( $Z = 26$ ) et du vanadium ( $Z = 23$ ), ce qui pourrait expliquer l'absence de mise en évidence dans la littérature.

Pour affirmer ou infirmer les équilibres calculés, de nouveaux échantillons ont été élaborés. Ce travail de synthèse, réalisé par *Valérie Lalanne*, ingénierie au laboratoire, comprend les échantillons  $Fe_{75}V_{25}$ ,  $Fe_{25}V_{75}$ ,  $Fe_{70}V_{25}Al_{15}$  et  $Fe_{20}V_{75}Al_{15}$ . Les deux premiers sont élaborés pour vérifier la stabilité des phases  $D0_3$  et  $A15$ , le troisième pour obtenir les équilibres liés à l'extension dans le ternaire vers la phase  $L2_1$  et le dernier pour vérifier la stabilité de la phase  $A15$  avec  $V_3Al$ , elle aussi rapportée dans la structure  $A15$ . Les échantillons de l'étude sont synthétisés à l'aide d'un four à induction puis vieillis dans un tube scellé (sous atmosphère d'argon) pendant 96 h à 1273 K puis 30 jours à 773 K. Cette température a été choisie pour comparer avec la littérature expérimentale, qui indique dans ces conditions un domaine diphasé  $A2 + \sigma$ .

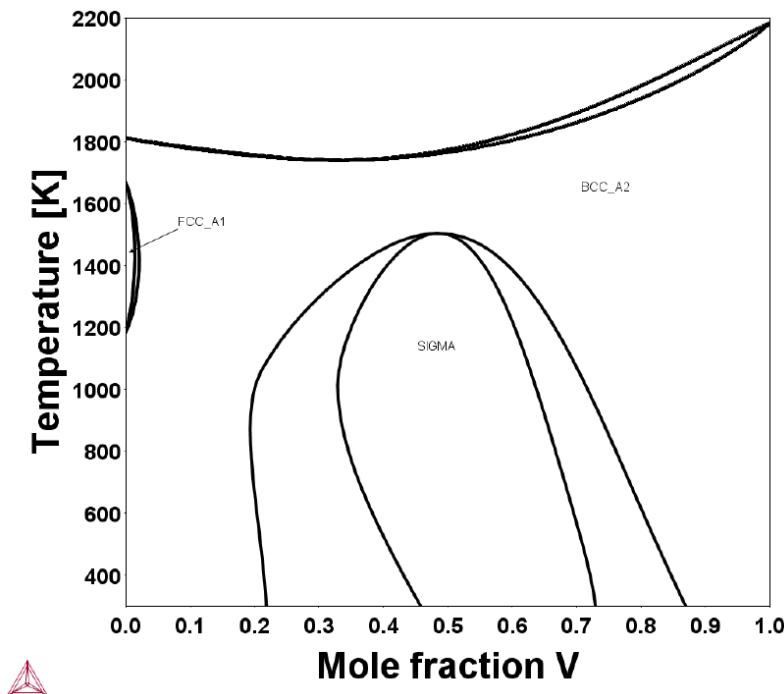


Figure 76: Optimisation CALPHAD du diagramme binaire Fe-V réalisée par Huang [12].

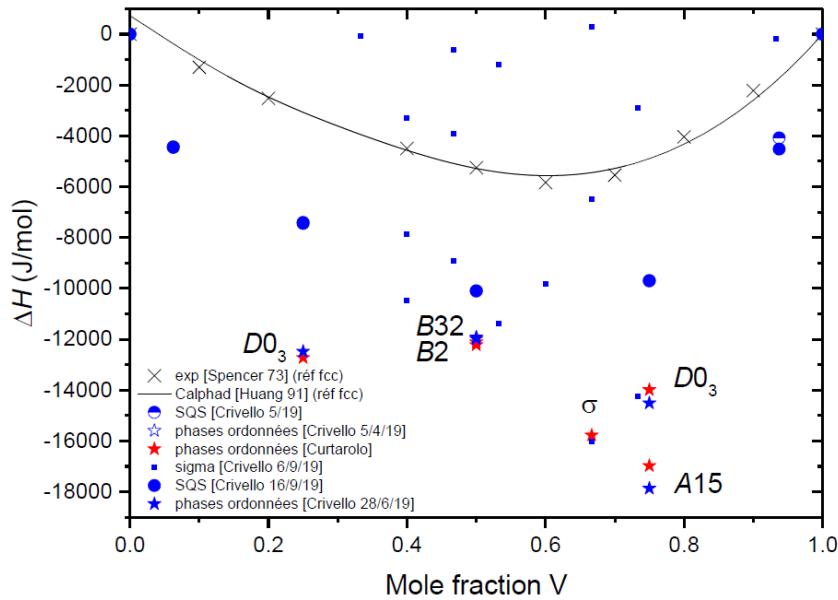


Figure 77: Enthalpies de formation dans le diagramme binaire Fe-V en fonction de la fraction molaire de V. (X) fait référence aux points expérimentaux réalisés par Spencer et al. [13] et la courbe convexe correspond aux calculs CALPHAD réalisés par Huang [12] sur la base de ces expériences. Les symboles rouges et bleus correspondent aux résultats des calculs obtenus respectivement par Curtarolo et al. [14] et ceux de cette étude (Jean-Claude Crivello)

Pour ces échantillons, les caractérisations structurales sont menées à l'aide de la diffraction des rayons X ou des neutrons et les compositions analysées à l'aide la microsonde. Parmi les quatre échantillons synthétisés, trois ( $\text{Fe}_{75}\text{V}_{25}$ ,  $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_{20}\text{V}_{75}$ ) ont pu avoir leur diagramme de diffraction des neutrons mesuré sur la ligne D1B à l'*Institut Laue-Langevin* (ILL).

#### IV.5.3.1 Intérêt de l'utilisation de la diffraction des neutrons

L'intérêt de la diffraction des neutrons est de mesurer avec précision l'intensité des raies. Les structures ordonnées dérivant de la structure A2 peuvent être effectivement mises en évidence par diffraction à travers la visualisation de raies appelées « raies de sur-structure ». La Figure 78 présente des raies obtenues par simulation de la diffraction des neutrons sur  $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$  dans les structures A15, A2, B2, D0<sub>3</sub> et de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  dans la structure L2<sub>1</sub>. L'intensité de ces raies est proportionnelle au carré de la différence du pouvoir diffusant  $f$  entre les atomes placés en

position *1a* et *1b* dans la structure B2 (*Pm-3m*) : I est proportionnel à  $(f_{1a} - f_{1b})^2 / (f_{1a} + f_{1b})^2$ . Dans le cas des rayons X, dépendant du nuage électronique des atomes, le facteur *f* est proportionnel au nombre d'électrons ( $Z = 26$  pour Fe et  $Z = 23$  pour V). En prenant le cas hypothétique d'une structure B2 de composition FeV et complètement ordonnée, l'intensité des raies de sur-structure serait, malgré l'ordre cristallin, de l'ordre de 0,1 %. En revanche, en diffraction de neutrons, le facteur de diffusion atomique *f* à prendre en compte dépend de l'interaction des neutrons avec le noyau de l'atome quasi ponctuel. Les longueurs de diffusion du Fe (9,4) et le V (-0,4) obtenues étant très différentes l'une de l'autre, un contraste entre les deux éléments est obtenu. Ainsi, dans le cas hypothétique d'une structure B2 de composition FeV et complètement ordonnée, les intensités des raies de sur-structure sont désormais aussi grandes que celle des raies principales. Pour cette étude, la diffraction des neutrons permet de mettre en évidence la présence d'un ordre cristallin et de déterminer par affinement structural les taux d'occupation de chaque site cristallin.

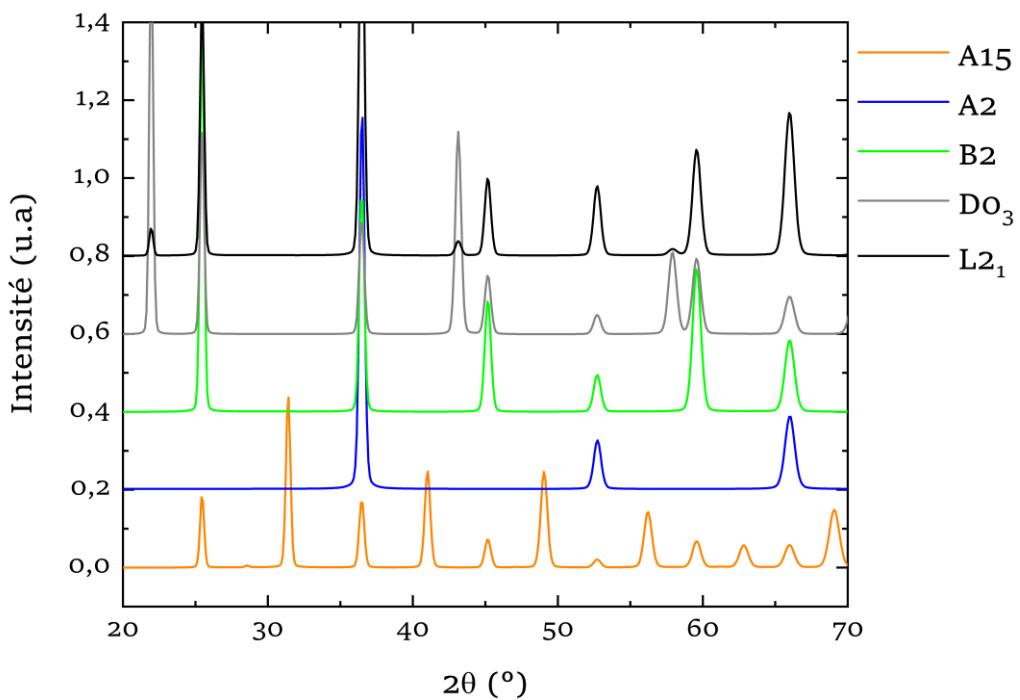


Figure 78: Diffractogrammes des neutrons simulés à partir des groupes d'espace A15 (pour  $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$  et  $a = 5,7674 \text{ \AA}$ ), A2 (pour  $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$  et  $a = 2,8835 \text{ \AA}$ ), B2 (pour  $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$  et  $a = 2,8835 \text{ \AA}$ ), D0<sub>3</sub> (pour  $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$  et  $a = 5,7674 \text{ \AA}$ ), et L2<sub>1</sub> ( $\text{Fe}_2\text{VAl}$  et  $a = 5,7674 \text{ \AA}$ ).

#### IV.5.3.2 Résultats de l'étude

Le Tableau 12 donne les résultats de analyses de composition par microsonde. Les échantillons de compositions nominale  $\text{Fe}_{75}\text{V}_{25}$  et  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{15}\text{V}_{25}$  présentent des compositions mesurées homogènes et proches de la composition nominale. L'échantillon  $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$  présente une composition relativement homogène autour de  $\text{Fe}_{30}\text{V}_{70}$  avec une dispersion importante autour de la valeur moyenne. Il en est de même pour l'échantillon  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{15}\text{V}_{75}$  qui présente en plus un équilibre avec une phase de composition proche de  $\text{Fe}_{75}\text{V}_{25}$ .

La Figure 79 présente les diffractogrammes des neutrons et des rayons X. On note une mise en ordre B2 pour  $\text{Fe}_{75}\text{V}_{25}$  (et non D0<sub>3</sub> comme attendu d'après les calculs DFT). Les taux d'occupation obtenus dans ce cas sont à comparer avec les structures désordonnées. Cette structure est à comparer Fe 0,75/V 0,25 sur les deux sites (A2) ou sont totalement ordonnées et présentent Fe 0,5/V 0,5 sur un site et Fe uniquement sur l'autre (B2).

L'échantillon  $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$  présente une structure désordonnée (absence de raies de sous-structure). L'observation d'une "bosse" autour de  $2\theta = 25^\circ$  s'explique par le fait que l'échantillon possède un ordre à courte distance. Le temps de recuit étant de 30 jours, cet ordre à courte distance peut indiquer que l'on se situe juste au-dessus de la température d'ordre.

A l'instar des analyses de diffractions, l'échantillon  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{15}\text{V}_{75}$  présente deux phases : une A2 et l'autre B2 avec pour chacune un paramètre de maille proche de celui de  $\text{Fe}_{75}\text{V}_{25}$ . Pour l'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{15}\text{V}_{25}$ , seul un diffractogramme obtenu aux rayons X est disponible. On observe pour cet échantillon une phase de structure A2.

Tableau 12: Récapitulatif des compositions nominales et mesurées des échantillons préparés dans le diagramme binaire Fe-V et de leur extension dans le ternaire Fe-Al-V.

| Compositions nominales                      | Compositions mesurées  |
|---|--|
| $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$               | $\text{Fe}_{29,58(1,83)}\text{V}_{70,41(1,83)}$                        |
| $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{15}\text{V}_{25}$ | $\text{Fe}_{70,29(0,51)}\text{Al}_{3,91(0,68)}\text{V}_{25,79(0,19)}$  |
| $\text{Fe}_{75}\text{V}_{25}$               | $\text{Fe}_{73,96(0,23)}\text{V}_{26,03(0,23)}$                        |
| $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{15}\text{V}_{75}$ | $\text{Fe}_{20,96(1,76)}\text{Al}_{4,741(0,34)}\text{V}_{74,29(1,74)}$ |

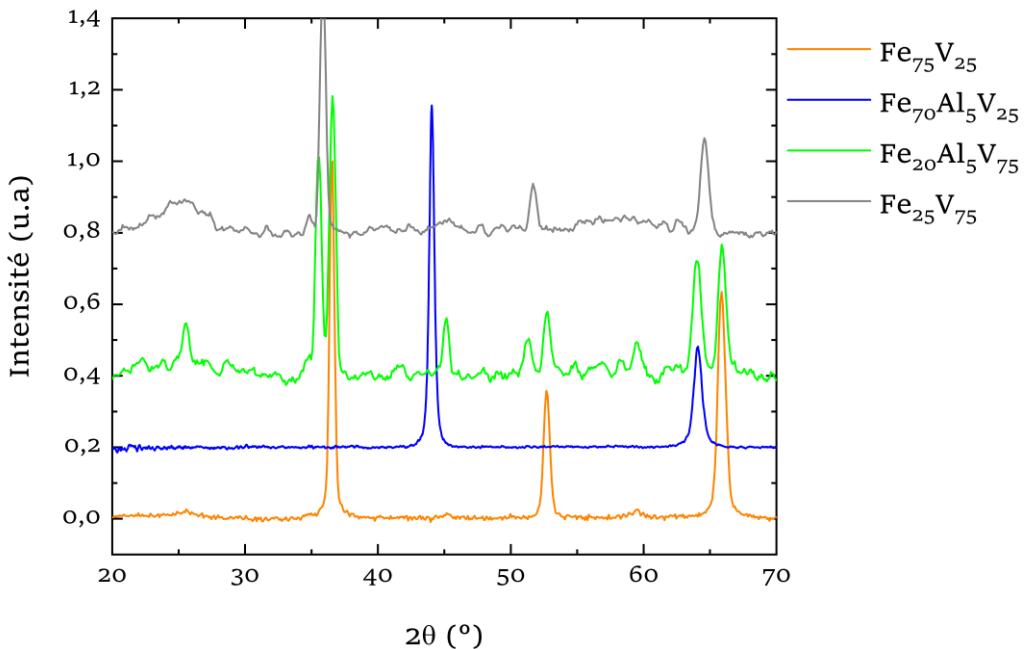


Figure 79: Diffractogrammes de neutrons pour  $\text{Fe}_{75}\text{V}_{25}$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{V}_{25}$  et  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_5\text{V}_{75}$  et diffractogramme des rayons et pour  $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$ .

Dans cette partie, une mise en ordre partielle de la solution solide A2 dans le système Fe-V est mise en évidence. Il est cependant important de rappeler que cette mise en ordre a déjà été rapportée dans la littérature [16-18] mais n'a pas été confirmée depuis. De ce fait, elle n'est pas retenue dans les calculs de diagrammes de phases. La mise en ordre observée est partiellement en accord avec les calculs DFT. En effet, une phase B2 est observée à la place de la D0<sub>3</sub> prédictive. On peut cependant imaginer que la phase s'ordonne vers la phase D0<sub>3</sub> à encore plus basse température, après des recuits de plus longue durée.

#### IV.6 Etude de la précipitation sur l'isoplèthe $\text{Fe}_{1-2x}\text{V}_x\text{Al}_x$

Des échantillons ont été élaborés sur l'isoplèthe  $\text{Fe}_{1-2x}\text{V}_x\text{Al}_x$  ( $= \text{Fe}_{2+2y}\text{V}_{1-y}\text{Al}_{1-y}$ ,  $y = 1 - 4x$ ), conformément au travail de Ferreiros [4]. Les compositions étudiées sont  $\text{Fe}_{2,32}\text{V}_{0,84}\text{Al}_{0,84}$  ( $x = 0,21$ ),  $\text{Fe}_{2,24}\text{V}_{0,88}\text{Al}_{0,88}$  ( $x = 0,22$ ) et  $\text{Fe}_{2,16}\text{V}_{0,92}\text{Al}_{0,92}$  ( $x = 0,23$ ), comme indiqué sur la Figure 80. L'objectif dans cette étude est de partir des compositions pour lesquelles l'existence d'une seconde phase est vérifiée et de se rapprocher de la composition stœchiométrique  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ .

L'intérêt de cette étude pour la thermoélectricité est la recherche de nanoprécipités dans un alliage proche de la composition stœchiométrique  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . En effet, l'obtention de nanoprécipités, agissant comme centre de diffusion des phonons permettrait de diminuer la conductivité thermique de réseau et in-fine, la conductivité thermique totale. Les échantillons sont préparés au four à arc, et ensuite vieillis. Les températures de recuit des échantillons sont 1073 K, pour réaliser un recuit d'homogénéisation et un vieillissement pour des temps variables à 923 K. Les temps variables sont utilisés pour être sûr d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Lorsque nous avons conduit cette étude, nous ignorions l'extension dans le diagramme ternaire du domaine monophasé de la phase  $\text{L}_1$  à 1273 K et à 923 K. Les deux études de ce chapitre ont été menées en même temps.

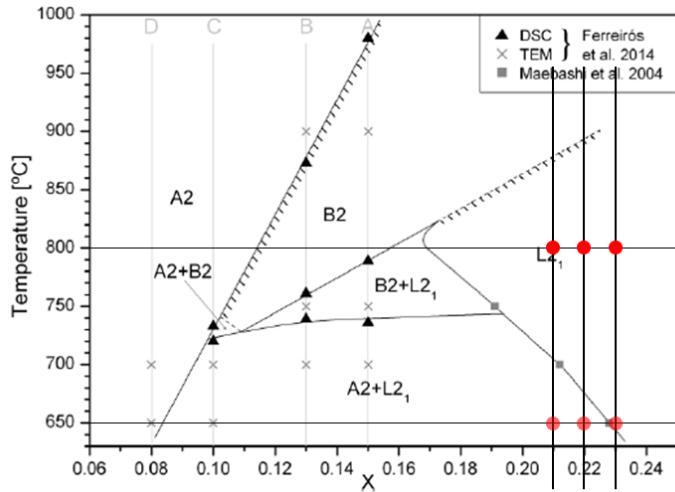


Figure 80: Isoplèthe  $\text{Fe}_{1-2x}\text{V}_x\text{Al}_x$  réalisée par Ferreiros et al. [4]. Les lignes verticales passant par les points rouges représentent les compositions réalisées sur l'isoplèthe. Les points rouges représentent les températures du recuit d'homogénéisation ( $T = 1073$  K) et celle du vieillissement ( $T = 923$  K).

La Figure 81 présente les images MEB d'électrons rétrodiffusés des alliages recuit à 923 K. On observe que l'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_{2,32}\text{V}_{0,84}\text{Al}_{0,84}$  ( $x = 0,21$ ) présente un équilibre entre deux phases au bout de 21 jours de recuit. Pour confirmer ce résultat, un alliage de même composition est recuit aux mêmes températures. On observe également dans ce dernier une précipitation d'une seconde phase et cela à partir de 15 jours de recuit. Les précipités font, comme espéré, une taille de 20 nm environ. Les échantillons de compositions  $\text{Fe}_{2,24}\text{V}_{0,88}\text{Al}_{0,88}$  ( $x = 0,22$ ) et  $\text{Fe}_{2,16}\text{V}_{0,92}\text{Al}_{0,92}$  ( $x = 0,23$ ) ne présentent quant à eux qu'une seule

phase après le vieillissement à 923 K. Les 2 échantillons  $\text{Fe}_{2,32}\text{V}_{0,84}\text{Al}_{0,84}$  ( $x = 0,21$ )  $\text{Fe}_{2,16}\text{V}_{0,92}\text{Al}_{0,92}$  ( $x = 0,23$ ) présentent un équilibre de phases conforme aux données de Ferreiros et al. [4]. Mais l'échantillon  $\text{Fe}_{2,24}\text{V}_{0,88}\text{Al}_{0,88}$  ( $x = 0,22$ ) devrait selon Ferreiros et al. être diphasé. Or il ne l'est pas. Donc la ligne de séparation des domaines diphasés ( $\text{L2}_1 + \text{A}2$ ) et monophasés ( $\text{L2}_1$ ) ne passe pas entre  $x = 0,23$  et  $x = 0,22$  mais entre  $x = 0,22$  et  $0,21$ . On verra plus loin que cette ligne de séparation est trop éloignée de la composition  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  pour donner des échantillons diphasés aux propriétés thermoélectriques intéressantes.

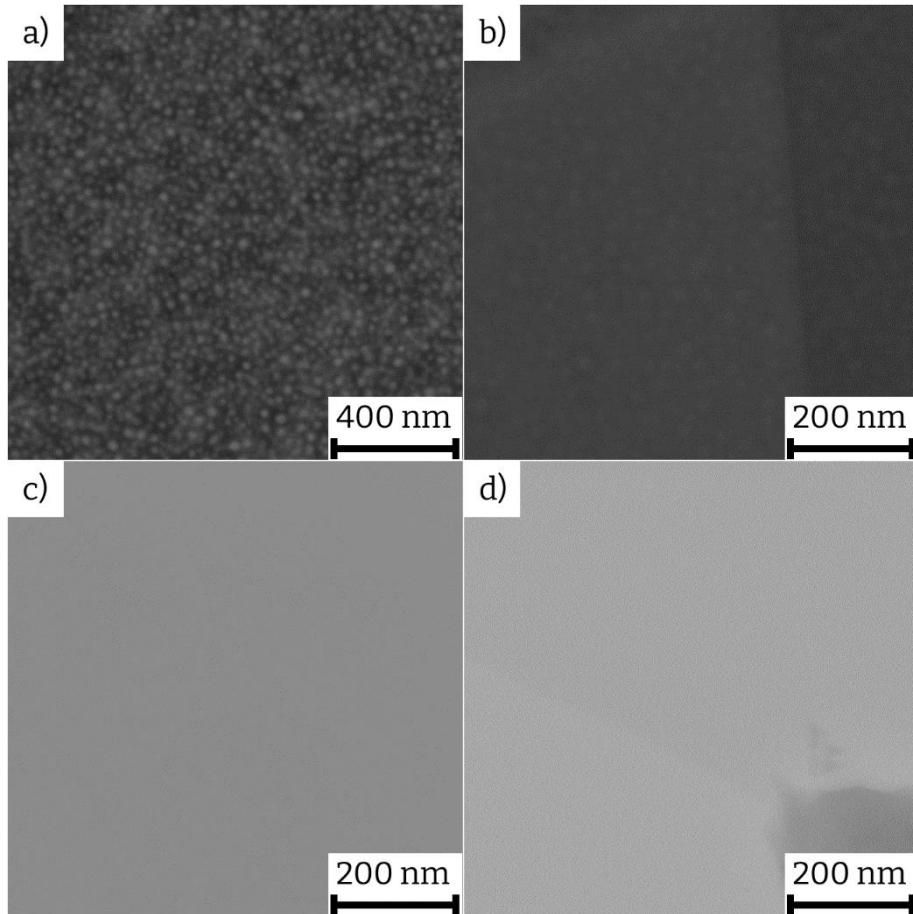


Figure 81: Images MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de compositions nominales : (a)  $\text{Fe}_{2,32}\text{Al}_{0,84}\text{V}_{0,84}$  vieillis à 1073 K puis 923 K pendant 21 jours ; (b)  $\text{Fe}_{2,32}\text{Al}_{0,84}\text{V}_{0,84}$  vieillis à 1073 K puis 923 K pendant 15 jours, (c)  $\text{Fe}_{2,24}\text{Al}_{0,88}\text{V}_{0,88}$ , et (d)  $\text{Fe}_{2,16}\text{Al}_{0,92}\text{V}_{0,92}$  vieillis à 1073 K puis 923 K pendant 21 jours.

Afin de déterminer l'influence de la précipitation sur les propriétés de transports,  $\alpha$  et  $\lambda$  ont été mesurés sur un nouvel alliage de composition  $\text{Fe}_{2,32}\text{V}_{0,84}\text{Al}_{0,84}$  ( $x = 0,21$ ), avant et après

recuit. La Figure 82 présente les valeurs obtenues sur la gamme 300 - 600 K. On observe des valeurs de  $\alpha$  proches de  $+1 \mu\text{V/K}$  et une faible augmentation de  $|\alpha|$  après le recuit de précipitation. Cela s'explique par le fait que l'optimum de concentration de porteurs est obtenu à proximité de la composition  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . D'après le Chapitre III., dans  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  le facteur de puissance maximum est obtenu en type  $p$  et  $n$  respectivement pour  $x = -0,04$  et  $x = +0,08$  tandis que dans  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ , c'est pour  $x = \pm 0,08$ . Au-delà, la concentration de porteurs croît et le coefficient Seebeck diminue, sans être compensé par l'augmentation de la conductivité électrique. En ce qui concerne la conductivité thermique de réseau  $\lambda_r$ , on constate une forte diminution de cette grandeur dans l'échantillon monophasé (recuit à 1073 K) de composition  $\text{Fe}_{2,32}\text{V}_{0,84}\text{Al}_{0,84}$  par rapport à l'échantillon  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Elle est due aux fluctuations de masses sur les sites cristallographiques V et Al engendrées par les défauts d'antisite  $\text{Fe}_\text{V}$  et  $\text{Fe}_\text{Al}$ . Après « nanoprecipitation » à 923 K,  $\lambda_r$  augmente. Comme les nanoprecipités sont constitués par une phase A2, très riche en fer, on peut attendre une diminution de la concentration en fer de la matrice et donc moins de défauts d'antisite  $\text{Fe}_\text{V}$  et  $\text{Fe}_\text{Al}$ . Cet effet donne lieu à une augmentation de  $\lambda_r$ . L'effet des nanoprecipités sur  $\lambda_r$ , s'il y en a un, ne compense visiblement pas la diminution du nombre de défauts d'antisite.

Ainsi, pour ces compositions vieillies à 923 K, bien que certaines contiennent des nanoprecipités, leurs propriétés de transport ne présentent pas d'intérêt pour la thermoélectricité. Des recuits à plus basse température pourraient être envisagés pour rapprocher la composition de la matrice de celle de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Cependant, la cinétique de nanoprecipitation est très lente puisqu'il faut au moins 15 jours à 923 K. A plus basse température, des recuits de 30 jours sont à prévoir et ces durées sont difficilement compatibles avec la durée d'une thèse sur un matériau thermoélectrique ou avec une éventuelle industrialisation. On pourrait aussi imaginer qu'on puisse se rapprocher un peu plus de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  avec des compositions présentant des équilibres biphasés selon d'autres isoplèthes. Mais compte-tenu de l'extension dans le diagramme ternaire de la phase  $\text{L2}_1$  (voir Figure 75), c'est peu probable.

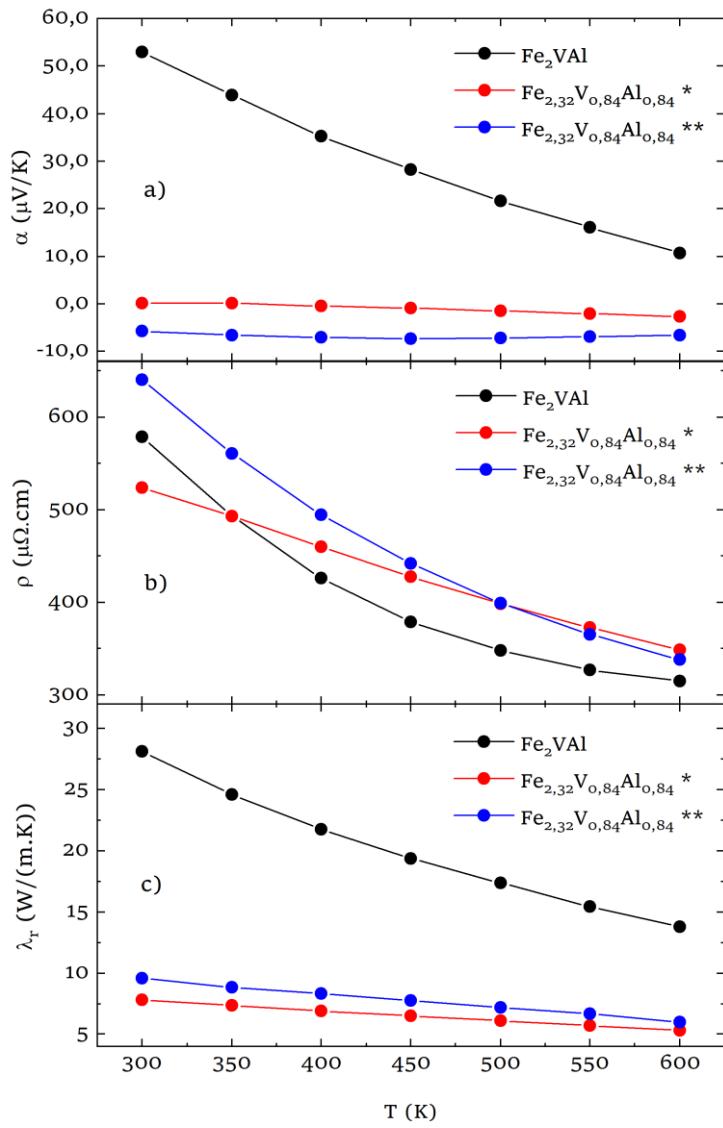


Figure 82: Propriétés thermoélectriques obtenues pour les échantillons de compositions nominales  $\text{Fe}_2\text{VAL}$  et  $\text{Fe}_{2,32}\text{V}_{0,84}\text{Al}_{0,84}$  : (a) coefficient Seebeck, (b) résistivité électrique et (c) conductivité thermique de réseau. (\*) et (\*\*) désignent l'échantillon recuit à  $800^\circ\text{C}$  et celui recuit à  $800^\circ\text{C}$  puis  $650^\circ\text{C}$  respectivement. La référence  $\text{Fe}_2\text{VAL}$  correspond à l'échantillon présenté au Chapitre III. .

## IV.7 Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude des équilibres de phases dans le diagramme ternaire Fe-Al-V. Dans cette étude, l'accent est mis sur les compositions autour de la composition nominale  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  ainsi que sur le binaire Fe-V. En fin de chapitre, une brève étude des propriétés thermoélectriques est présentée sur l'isoplèthe  $\text{Fe}_{1-2x}\text{V}_x\text{Al}_x$ . Le travail de synthèse des échantillons à requis la fusion au four à arc ou au four à induction ainsi que des vieillissements successifs à 1273 K et 923 K. Pour les échantillons du binaire Fe-V, le vieillissement des échantillons est réalisé successivement à 1273 K et à 773 K. Pour les échantillons de l'isoplèthe  $\text{Fe}_{1-2x}\text{V}_x\text{Al}_x$ , deux recuits successifs à 1073 K et 923 K sont réalisés. Le travail d'analyse de compositions et des phases en équilibres a nécessité l'utilisation de la diffraction des rayons X ou des neutrons, de la microsonde et de la microscopie électronique à balayage. Ces méthodes d'analyses complémentaires ont permis de sonder la matière avec différentes résolutions spatiales. Les mesures de transport électronique ou thermique sont réalisées par plusieurs équipements, comme indiqué dans la partie d'expérimentale (Chapitre II.).

Les équilibres observés à 1273 K et à 923 K indiquent que la phase  $\text{L}2_1$  est stable pour les compositions  $\text{Fe}_{2\pm x}\text{Al}_{1\pm x}\text{V}_{1\pm x}$  avec au moins  $-0,1 < x < 0,1$ . Pour ces compositions, la précipitation d'une seconde phase dans la matrice principale n'est pas possible. Dans le chapitre précédent, nous avons discuté des propriétés thermoélectriques des alliages des séries  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ . Dans ce dernier, la décroissance des coefficients Seebeck est observée pour les « grands » écarts à la stœchiométrie ( $x > 0,05$ ). Ces observations sont en accord avec les propriétés de transport de l'alliage de composition nominale  $\text{Fe}_{2,32}\text{V}_{0,84}\text{Al}_{0,84}$  présentées dans ce chapitre. Malgré une conductivité thermique de réseau  $\lambda_r \sim 10\text{W}/(\text{m K}^2)$  à l'ambiente, le coefficient Seebeck  $\alpha \sim 0 \mu\text{V/K}$  est trop faible pour pouvoir considérer cette composition pour des applications thermoélectriques.

L'étude des équilibres sur le binaire Fe-V par diffraction des neutrons a permis de déterminer les structures dans lesquelles cristallisent les compositions  $\text{Fe}_{75}\text{V}_{25}$ ,  $\text{Fe}_{25}\text{V}_{75}$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{V}_{25}\text{Al}_5$  et  $\text{Fe}_{20}\text{V}_{75}\text{Al}_5$ . La première cristallise dans une structure  $\text{B}2$  et non  $\text{D}0_3$  comme indiqué dans les calculs DFT. La seconde présente une structure désordonnée  $\text{A}2$  et une « bosse » autour de  $2\theta = 25^\circ$ . Cette dernière laisse penser que la température de recuit de l'échantillon est juste au-dessus de la température de transition vers la structure  $\text{L}2_1$ . Cette structure est également différente de la structure  $\text{A}15$  prédicta par les calculs DFT. La troisième, seulement diffractée au rayons X, présente une structure cristalline  $\text{A}2$ . La dernière, présente

deux phases en équilibre. La première de structure A2 et la seconde B2, de paramètre de maille proche de celui de  $\text{Fe}_{75}\text{V}_{25}$ . Cet équilibre de phases est confirmé par les données de la microsonde.

## Références

1. P. Zhao, T. Kozakai, T. Miyazaki, *Phase Separations into A2+D0<sub>3</sub> Two Phases in Fe-Al-V Ternary Ordering Alloys*, Nippon Kinzoku Gakkai-si **53** (1989).
2. T. Maebashi, T. Kozakai, M. Doi, *Phase equilibria in iron-rich Fe-Al-V ternary alloy system*, Zeitschrift für Metallkunde **95** (11) (2004).
3. G.Y. Gao, K.-L. Yao, *Antiferromagnetic half-metals, gapless half-metals, and spin gapless semiconductors: The D0<sub>3</sub>-type Heusler alloys*, Applied Physics Letters **103** (23) (2013).
4. P.A. Ferreiros, P.R. Alonso, P.H. Gargano, P.B. Bozzano, *et al.*, *Characterization of microstructures and age hardening of Fe<sub>1-2x</sub>Al<sub>x</sub>V<sub>x</sub> alloys*, Intermetallics **50** (2014).
5. P.R. Alonso, P.H. Gargano, P.B. Bozzano, G.E. Ramirez-Caballero, *et al.*, *Combined ab-initio and experimental study of A2 + L2<sub>1</sub> coherent equilibria in the Fe-Al-X (X = Ti, Nb, V) systems*, Intermetallics **19** (8) (2011).
6. A. Berche, P. Jund, *Ab initio description of the different phases in the Al-Fe-V system: Structure, magnetism and thermodynamics*, Computational Materials Science **149** (2018).
7. S. Maier, S. Denis, S. Adam, J.-C. Crivello, *et al.*, *Order-disorder transitions in the Fe<sub>2</sub>VAL Heusler alloy*, Acta Materialia **121** (2016).
8. A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction*, Materials Research Bulletin **23** (3) (1988).
9. S.M. Dubiel, J. Cieślak, *Sigma-Phase in Fe-Cr and Fe-V Alloy Systems and its Physical Properties*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **36** (4) (2011).
10. P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *TREOR, A Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries*, Journal of Applied Crystallography **18** (1985).
11. P.A. Ferreiros, P.R. Alonso, G.H. Rubiolo, *Hardening and Coherent Precipitates Size Evolution with Aging Fe<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>V Alloy*, Procedia Materials Science, International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM-CONAMET 2014 **9** (2015).
12. W. Huang, *A Thermodynamic Analysis of the Mn-V And Fe-Mn-V Systems*, Calphad **15** (2) (1991).
13. P.J. Spencer, F.H. Putland, *Thermodynamic Properties and Equilibrium Diagram of the System Iron-Vanadium*, J Iron Steel Inst (London) **211** (1973).
14. S. Curtarolo, W. Setyawan, S. Wang, J. Xue, *et al.*, *A distributed materials properties repository from high-throughput ab initio calculations*, Computational Materials Science **58** (2012).
15. A.N. Ladines, T. Hammerschmidt, R. Drautz, *Structural stability of Fe-based topologically close-packed phases*, Intermetallics **59** (2015).
16. P.A. Beck, J.B. Darby, O.P. Arora, *Occurrence of CsCl-Type Ordered Structures in Certain Binary Systems of Transition Elements*, JOM **8** (2) (1956).
17. T.V. Philip, P.A. Beck, *CsCl-type ordered structures in binary alloys of transition elements*, JOM **9** (10) (1957).
18. A. Dwight, *CsCl-type equiatomic phases in binary alloys of transition elements*, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers **215** (2) (1959).



## Chapitre V. Réduction de la taille des grains de Fe<sub>2</sub>VAL

|   |            |
|---|------------|
| <b>V.1 Vue d'ensemble .....</b>   | <b>186</b> |
| <b>V.2 Etude bibliographique .....</b>  | <b>187</b> |
| <b>V.3 Synthèses, mise en forme et microstructures.....</b>                     | <b>192</b> |
| V.3.1 Broyage à l'aide de jarres en acier.....                                  | 192        |
| V.3.2 Broyages à l'aide de jarres en zirconium .....                            | 196        |
| V.3.3 Broyage à l'aide de jarres en carbure de tungstène .....                  | 202        |
| <b>V.4 Propriétés thermoélectriques .....</b>                                   | <b>215</b> |
| V.4.1 Compositions sans additif nanométrique .....                              | 215        |
| V.4.2 Compositions avec additif nanométrique.....                               | 217        |
| V.4.2.1 Propriétés de transport électronique à température ambiante.....        | 217        |
| V.4.2.2 Propriétés de transport électronique en fonction de la température..... | 220        |
| V.4.3 Conductivité thermique en fonction de la température .....                | 221        |
| V.4.4 Facteur de mérite en fonction de la température .....                     | 223        |
| <b>V.5 Conclusion.....</b>  | <b>225</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>227</b> |



## V.1 Vue d'ensemble

Nous venons de voir les propriétés thermoélectriques obtenues dans les échantillons préparés au four à arc. Ces alliages présentent une taille de grain de plusieurs centaines de micromètres. La nanostructuration que nous souhaitons développer ici consiste à diminuer la taille des grains de ces alliages par mise en œuvre de la métallurgie des poudres. Pour la thermoélectricité, cette nanostructuration permet d'augmenter le nombre d'interfaces (joints de grains, domaines d'antiphase, etc ...) dans l'alliage, afin d'augmenter le nombre de phénomènes de diffusion des phonons par ces derniers. Lorsqu'elle est bien conduite, la nanostructuration permet ainsi une diminution de la conductivité thermique et in-fine, une augmentation du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$ . Cependant, l'augmentation du nombre d'interfaces conduit également à une diffusion accrue des électrons et éventuellement à une diminution de la mobilité électronique et de  $ZT$ . La réduction de la conductivité thermique et de la mobilité électronique sont deux effets contraires qui sont, en théorie, facile à maîtriser. En effet, le libre parcours moyen des phonons est dans la plupart des matériaux, de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs à celui des électrons [1]. Pour des tailles de grains inférieures au libre parcours moyen des phonons et supérieures au libre parcours moyen des électrons, la conductivité thermique sera réduite, tandis que la mobilité électronique ne devrait pas être affectée. Dans Fe<sub>2</sub>VAL, grâce à l'ajustement d'un modèle de Debye-Callaway [2] sur des mesures de conductivité thermique, le libre parcours moyen des phonons a été estimé à 2,5 μm environ à 300 K (E. Alleno et al., non publié). Le libre parcours moyen des électrons ( $\Lambda_e^0$ ) peut être estimé de façon empirique grâce à la formule de Sondheimer [3] :  $\Lambda_e^0 = \frac{\mu_e \hbar}{e} (3\pi^2 p)^{1/3}$ , avec  $\mu_e$  la mobilité électronique et  $p$  la concentration de porteurs. En prenant  $\mu_e = 25,8 \text{ cm}^2/(\text{V s})$  et  $p = 3,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour Fe<sub>2</sub>VAL (voir Chapitre III. ), on obtient  $\Lambda_e^0 = 4 \text{ nm}$  à 300 K. Il y a donc près de 3 ordres de grandeur de différence entre les libres parcours moyens électroniques et phononiques, ce qui légitime cette approche de réduction de la taille des grains dans Fe<sub>2</sub>VAL. Dans la suite de cette partie, nous présenterons donc le travail mené au cours de cette thèse sur la nanostructuration de l'alliage Fe<sub>2</sub>VAL et ses dérivés. Nous rappellerons les résultats publiés récemment sur cet alliage, détaillerons le mode de synthèse ainsi que l'optimisation des paramètres mis en œuvre. Nous finirons ensuite cette partie par une présentation des principaux résultats obtenus pour nos alliages et des pistes potentielles pour l'amélioration de ce travail.

## V.2 Etude bibliographique

Dans cette partie, nous parlerons des principaux travaux sur la nanostructuration de l'alliage Fe<sub>2</sub>VAL et des propriétés de transports obtenues. Pour une revue détaillée de la littérature sur ce sujet, le lecteur intéressé pourra se référer au travail de E. Alleno [4].

Une diminution de la conductivité thermique de réseau dans Fe<sub>2</sub>VAL a été premièrement publiée par Nishino et al. [5] par la substitution de Al par Si ou le Ge. Les valeurs de conductivité thermique de réseau passent de  $\lambda_r = 27 \text{ W/(m K)}$  à 300 K dans Fe<sub>2</sub>VAL à  $\lambda_r = 15 \text{ W/(m K)}$  dans Fe<sub>2</sub>VAL<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub> et  $\lambda_r = 11 \text{ W/(m K)}$  dans Fe<sub>2</sub>VAL<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub> à 300 K. Dans ces cas, la réduction de conductivité thermique résulte de la diffusion des phonons par les fluctuations de masses Al – Si ou Al – Ge sur le site de l'aluminium. Par la suite, plusieurs substitutions par d'autres éléments chimiques ont été réalisées. Ces substitutions sont d'autant plus efficaces que l'élément substitué présente une masse atomique élevée [4] :  $\lambda_r = 5 \text{ W/(m K)}$  dans Fe<sub>2</sub>V<sub>0,9</sub>Ta<sub>0,1</sub>Al<sub>0,9</sub>V<sub>0,1</sub> et  $\lambda_r = 6 \text{ W/(m K)}$  dans Fe<sub>2</sub>V<sub>0,9</sub>Re<sub>0,1</sub>Al à 300 K. Cela reste cependant insuffisant pour atteindre des facteurs de mérite supérieurs à  $ZT = 0,2$  à 300 – 400 K.

Pour diffuser plus efficacement les phonons, d'autres voies de mise en forme conduisant à la nanostructuration, ont également été explorées. En effet, dans la littérature, de nombreux exemples [6, 7] indiquent une amélioration des propriétés thermoélectriques pour des alliages ayant de faibles tailles de grains. Pour nanostructurer Fe<sub>2</sub>VAL, les méthodes telles que le broyage mécanique combiné au frittage flash (SPS pour Spark Plasma Sintering), la trempe sur roue (MS pour Melt Spinning) ou la torsion à haute pression (HPT pour High Pressure Torsion) ont été utilisées. Le broyage mécanique permet, par l'action conjointe des collisions du matériau avec les billes de broyage et les parois des jarres, de diminuer la taille des cristallites constituant la poudre. En fin de broyage, cette poudre présentant des grains de taille nanométrique est ensuite mise en forme, soit par un frittage flash, soit par compaction à chaud, ou encore par frittage micro-ondes [8-10]. La trempe sur roue permet par le refroidissement rapide au moment de l'impact entre la roue et la solution d'alliage, de limiter la croissance cristalline des grains : les « pétales » ou rubans d'alliages ainsi formés possèdent une population de grains homogènes de taille nanométrique [11, 12] ou bien dans le travail de Gomell et al. [13], des domaines d'antiphase de taille nanométriques. La torsion à haute pression est un type de déformation plastique sévère utilisé pour la production de matériaux massifs à grains ultrafins et nanocristallins. Elle permet l'introduction de nombreux joints de grains ainsi que des dislocations et des défauts ponctuels [14, 15]. Dans la pratique, les méthodes de synthèse

peuvent être combinées, telles qu'une trempe sur roue couplée à un frittage flash ultérieur [12] ou un broyage mécanique couplé à de la densification et à une torsion à haute pression [15]. L'intérêt de ces combinaisons est d'augmenter plus encore le nombre d'interfaces dans l'alliage. Cependant, le facteur de mérite adimensionnel est amélioré seulement dans certains cas. Cette observation vient du fait que les interfaces créées au cours de la nanostructuration contribuent également à une diffusion des électrons et donc à une augmentation de la résistivité électrique.

Le premier travail de nanostructuration pour  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  a été réalisé dans l'alliage substitué de composition  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$  [16]. Dans ce dernier, des poudres de Fe, V, Si, ainsi qu'un pré-alliage du binaire Fe-Al sont broyés mécaniquement dans un broyeur planétaire puis frittés par frittage SPS. Les températures de frittages sont variées de 900°C à 1000°C et en fin de frittage, les tailles moyennes de grain ( $D$ ) des pastilles densifiées varient entre  $D \sim 100$  nm à  $D \sim 400$  nm (images MEB) et les densités obtenues entre ~ 80 % et ~ 90 % respectivement. Dans la pratique, la température de frittage est un paramètre permettant le contrôle de la croissance cristalline et de la densité au moment du frittage : généralement la taille des grains et la densité augmentent avec la température de frittage. Dans le travail de Mikami et al., les valeurs de conductivités thermiques varient de  $\lambda_r = 16,5$  W/(m K) à  $\lambda_r = 13,4$  W/(m K) ( $D \sim 400$  nm) à  $\lambda_r = 7,9$  W/(m K) ( $D \sim 100$  nm). Ces diminutions de la conductivité thermique sont obtenues sur des grains de tailles mésoscopiques. On note ainsi une amélioration de ~ 12 % entre l'échantillon préparé au four à arc et le plus densifié ( $D \sim 400$  nm). Par la suite, l'utilisation d'une énergie de broyage plus grande a permis l'obtention d'une taille de grains  $D \sim 300$  nm [8] pour une pastille densifiée à 90 %. Cela se traduit par une valeur plus faible de  $\lambda_r = 9,2$  W/(m K), et démontre la corrélation entre taille de grains et conductivité thermique.

Cette voie de la métallurgie des poudres a été également employée pour la nanostructuration d'alliages substitués par des éléments différents du Si. Cela est notamment le cas pour  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,9}\text{Si}_{0,07}\text{Sb}_{0,03}$  [17] et  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-y}\text{W}_y\text{Al}$  ( $0 \leq y \leq 0,1$ ) [8], dont les tailles de grains sont de l'ordre de ( $D \sim 400$  nm) et ( $D \sim 300$  nm) respectivement.

La Figure 83 présente les variations de conductivités thermiques de réseau en fonction du taux de substitution de W et de Si. On observe facilement qu'une substitution par un atome plus lourd (W) conduit à une diminution supplémentaire de  $\lambda_r$  d'environ -6 W/(m K). Ainsi pour des mêmes valeurs de densités relatives et de tailles de grains ( $d > 98$  % et  $D \sim 300$  nm), une valeur de  $\lambda_r = 3,3$  W/(m K) à 300 K et un  $ZT = 0,2$  à 400 K sont obtenus pour  $x = 0,1$ .

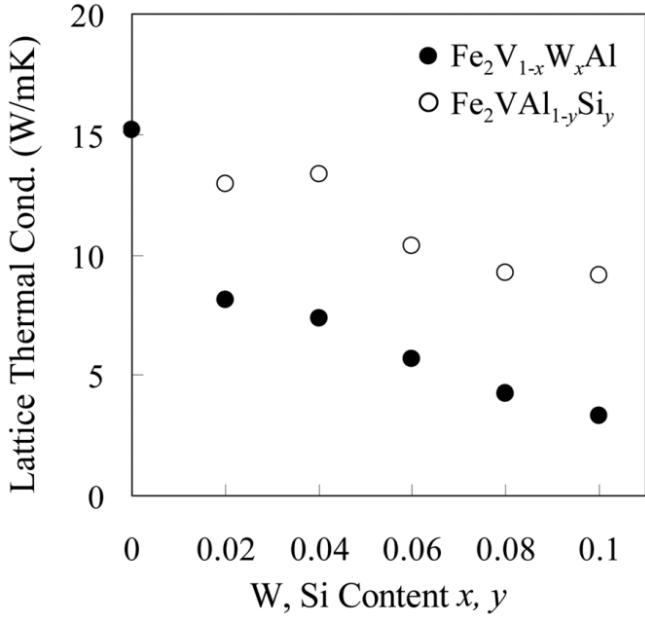


Figure 83: Conductivité thermique de réseau à 300 K en fonction de la concentration nominale en W (et Si) dans l'alliage fritté  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{Al}$  (et  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-y}\text{Si}_y$ ) [8].

Hormis cette voie, la nanostructuration peut être également réalisée à l'aide de la torsion à haute pression suivie d'un recuit [18]. Cela a notamment été le cas dans les alliages substitués  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,05}\text{Al}_{0,95}$  et  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}$  pour lesquels les valeurs estimées de tailles de grains sont respectivement  $D \sim 400$  nm et  $D \sim 100$  nm [14]. Selon les auteurs, cette différence de tailles de grains est attribuée au fait que la migration des joints de grains est ralentie lors du recuit par l'excès de Ta situé aux joints de grains. En plus de diminuer la taille de grains, cette déformation sévère conduirait à l'augmentation des micro-contraintes dans le matériau et donc, à des diffusions de phonons et d'électrons. Le recuit permet de relâcher les micro-contraintes et de limiter leur influence sur la résistivité électrique. La conductivité thermique de réseau vaut  $\lambda_r = 3,2$  W/(m K), une valeur presque 10 fois inférieure à celle de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  à grains micrométriques.

Cependant, comme évoqué précédemment, l'augmentation du nombre d'interfaces conduit également à la diffusion des électrons. Dans les études citées précédemment, une augmentation de la résistivité est observée par rapport aux échantillons préparés au four à arc qui présentent des tailles de grains micrométriques (Tableau 13). Dans la plupart des cas, cette augmentation compense le gain lié à la réduction de la conductivité thermique totale  $\lambda$ , et  $ZT$  est marginalement augmenté lorsque  $D \sim 400$  nm.

Tableau 13: Taille moyenne des grains (D), propriétés thermiques et de transport électronique dans divers alliages  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  nanostructurés et substitués à 300 K,  $ZT_{max}$  est la valeur maximale du facteur de mérite adimensionnel en fonction de la température. "AM" signifie "arc melted" (préparé au four à arc) [4]. Les références indiquées correspondent à celles de l'article.

| Composition   | D (nm) | $\lambda_L$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) | $\lambda$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) | $\rho$ ( $\mu\Omega\cdot\text{m}$ ) | $ZT_{max}$ | Reference |
|---|--------|---|---|-------------------------------------|------------|-----------|
| $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$                  | AM     | 15  | 18  | 2.5                                 | 0.10       | [7]       |
| $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$                  | ~400   | 13.2  | 14.8  | 4.7                                 | 0.08       | [23]      |
| $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$                  | ~300   | 9.2   | 11  | 4.1                                 | 0.12       | [27]      |
| $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0.9}\text{Sb}_{0.03}\text{Si}_{0.07}$ | ~400   | 7.4   | 10.2  | 2.7                                 | 0.15       | [28]      |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1.05}\text{Al}_{0.95}$                  | AM     | 12.7  | 15.5  | 2.6                                 | 0.18       | [30]      |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{1.05}\text{Al}_{0.95}$                  | ~400   | 10.3  | 12.5  | 3.4                                 | 0.14       | [30]      |
| $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}$                | AM     | 7   | 9.5   | 3.0                                 | 0.21       | [12]      |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{Al}$            | ~300   | 3.3   | 5   | 4.5                                 | 0.20       | [27]      |
| $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}$                | ~100   | 3.2   | 5   | 4.1                                 | 0.30       | [30]      |

Néanmoins, dans le cas de l'alliage de composition  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}$  sévèrement déformé puis recuit [14], une amélioration importante (~ +50 % à 500 K) de  $ZT$  est observée. En effet, l'influence sur  $\lambda_r$  et donc sur  $ZT$  provenant de la faible taille de grains ( $D \sim 100$  nm) dépasse celle liée à l'augmentation de la résistance. La Figure 84 présente les facteurs de mérite adimensionnels obtenus dans cette étude [14].

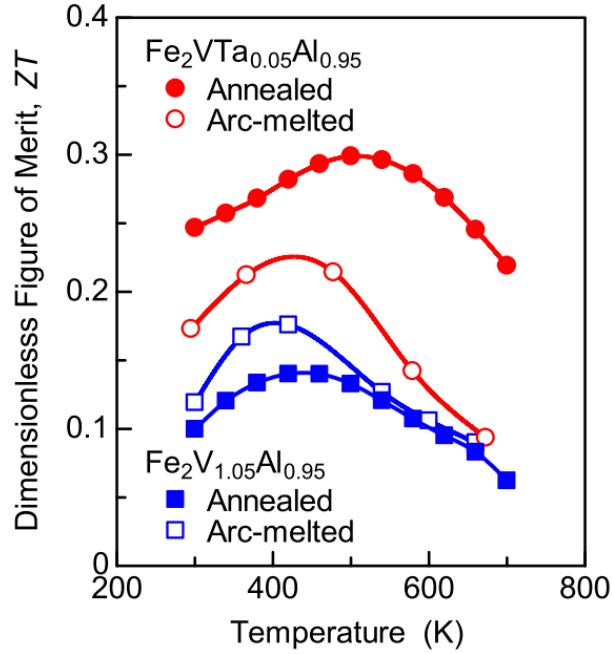


Figure 84: L'évolution de  $ZT$  en fonction de la température pour des échantillons soumis à la HPT (« annealed ») et fondus à l'arc de  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,05}\text{Al}_{0,95}$  et  $\text{Fe}_2\text{V}\text{Ta}_{0,05}\text{Al}_{0,95}$  [14].

Pour résumer, ces études montrent l'importance de la nanostructuration pour l'amélioration des propriétés thermoélectriques de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . L'utilisation du broyage mécanique ou de la torsion à haute pression conduit à une taille de grains mésoscopique ( $D \sim 400$  nm). En plus de la diffusion des phonons engendrée par les fluctuations de masse dans le réseau, le transport thermique est également perturbé par la multiplication des interfaces. Pour une amélioration de  $ZT$ , l'influence de la diminution de la taille des grains sur la conductivité thermique doit être supérieure à l'influence sur la résistivité électrique. Une valeur de  $ZT = 0,3$  à 500 K est obtenue pour l'alliage  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{Al}_{0,95}\text{V}_{0,05}$  sévèrement déformé puis recuit et présentant une taille de grain  $D \sim 100$  nm [14], au lieu de  $ZT = 0,2$  dans l'alliage non nanostructuré.

Dans la suite, nous présenterons les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse. La méthode de mise en forme utilisée est une combinaison du broyage mécanique et de frittage flash. Les compositions des alliages nanostructurés sont  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  et  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,93}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}\text{V}_{0,03}$ . La première est la composition présentant le plus grand facteur de puissance des alliages auto-substitués à 300 K ; la seconde composition correspond à une substitution du V par Ta, un atome iso-électronique de plus grande masse atomique et donnant lieu à une diminution significative de la conductivité thermique par rapport à  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ .

## V.3 Synthèses, mise en forme et microstructures

Le travail de synthèse et de mise en forme pour la nanostructuration consiste à rechercher à la fois, les paramètres de broyages, ainsi que les paramètres de densification optimaux. Au cours de cette thèse, plusieurs types de broyeurs ainsi que de types de jarres ont été utilisés. Dans la suite, nous présenterons les travaux sur les différents types de jarres et indiquerons les motivations liées aux changements de paramètres de broyages.

### V.3.1 Broyage à l'aide de jarres en acier

Les jarres en acier, de par leur faible coût, sont les premières utilisées pour broyer les précurseurs des binaires Fe-Al et Fe-V. Comme indiqué dans la partie expérimentale, ces jarres sont mises en œuvre dans un broyeur planétaire. Dans ce cas, le broyage permet non seulement la réduction de la taille des grains, mais aussi la réaction chimique des précurseurs pour former  $Fe_2VAL$  : il s'agit donc d'une mécanosynthèse. Dans une étude réalisée préalablement au laboratoire, ces jarres en acier ont permis de broyer les premières poudres de  $Fe_2VAL$  [19]. Dans la pratique, des pré-alliages de binaires Fe-Al et Fe-V sont préparés au four à arc pour palier à la ductilité de l'aluminium. En effet, cette dernière empêche un mélange homogène avec les autres précurseurs. Dans certains cas, malgré l'utilisation de précurseurs, cet effet subsiste à faible échelle (< mm) en fin de broyage : des morceaux d'alliage de taille de l'ordre de 1 mm de diamètre sont retrouvés dans la jarre et l'échantillon est alors laissé de côté.

La Figure 85 présente les diffractogrammes des précurseurs concassés de compositions  $Fe_xAl_y$  et  $Fe_nV_m$  avant broyage et des poudres obtenues en fin de broyage à des durées croissantes. Afin de réduire le bruit présent sur les diffractogrammes, ces derniers ont été systématiquement « lissés » avec la fonction « Adjacent-Averaging », du programme OriginLab, en utilisant 5 points voisins afin de déterminer une valeur moyenne. Sur ces diffractogrammes, on observe l'absence systématique des raies 111 vers  $2\theta \sim 26^\circ$  et 200 vers  $2\theta \sim 31^\circ$ . Les raies des précurseurs  $Fe_xAl_y$  et  $Fe_nV_m$  et de la poudre broyée s'indexent dans le groupe d'espace  $Im\text{-}3m$  et donc  $Fe_2VAL$  broyé cristallise dans la structure A2. Ce résultat est en plein accord avec le fait que Maier et al. [20] avaient observé que le broyage à la main dans un mortier d'agate entraînait la disparition de la raie 111 et l'affaiblissement de la raie 200.  $Fe_2VAL$

cristallisant à 300 K dans la structure ordonnée L<sub>2</sub>₁, cette structure désordonnée A<sub>2</sub> est métastable. Un recuit ou un frittage devrait restaurer la structure ordonnée.

En fin de broyage, on observe un élargissement du pic situé autour de  $2\theta = 45^\circ$ . L’élargissement des pics de diffraction s’explique par deux contributions simultanées : la diminution de la taille de grains ou cristallites  $D$  et l’augmentation du taux de microdéformations  $\varepsilon$  dans les grains. En effet, au cours du broyage, les collisions répétées entre les billes et la poudre entraînent non seulement une diminution de la taille des cristallites, mais aussi l’introduction de microdéformations dans leur réseau cristallin. Pour séparer les deux contributions et déterminer la taille des cristallites, nous avons effectué un tracé de Williamson-Hall [21]. Ce tracé suppose que la largeur intégrale de chaque raie ( $\beta_e$ ) peut se décomposer directement en une contribution liée à la taille de grains et l’autre aux microdéformations :  $\frac{\beta_e \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda}$ . La Figure 86 présente le tracé de Williamson-Hall  $\frac{\beta_e \cos \theta}{\lambda} = f\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)$  de la poudre broyée de composition nominale Fe<sub>2</sub>V<sub>1,03</sub>Al<sub>0,97</sub> décrite précédemment. La régression linéaire des points de ce tracé, donne en théorie, à l’origine, la taille des cristallites ou « taille de Scherrer » et une pente égale à  $2\varepsilon$ . Cependant, dans le cas de la poudre décrite précédemment, l’utilisation de ce tracé est difficile. En effet, le diagramme obtenu en fin de broyage présente seulement 5 raies exploitables et à cause de la dispersion des points du tracé, plusieurs régressions linéaires sont possibles. Cela donne lieu à plusieurs valeurs de tailles de grains, variant entre 100 nm et l’infini. En considérant les 4 premiers points de ce tracé, une valeur de pente d’environ  $2,3 \times 10^{-2}$  est obtenue, et correspond à  $\varepsilon = 110 \text{ \%}$ . Dans le cas de Fe<sub>2</sub>VAI broyé, le tracé de Williamson-Hall est inutilisable pour déterminer la taille des cristallites. On verra dans la partie suivante (« Broyage en jarres de zircone ») que malgré l’utilisation de la microscopie électronique en transmission, il est difficile de déterminer une taille moyenne pour ces cristallites ou grains.

La diffraction des rayons X a précédemment montré que la poudre broyée cristallise dans la structure A<sub>2</sub> métastable. Or les « bonnes propriétés » thermoélectriques sont obtenues pour Fe<sub>2</sub>VAI cristallisant dans la structure L<sub>2</sub>₁. Il est donc nécessaire de vérifier que le frittage restaure la structure ordonnée. Une étude par diffraction des neutrons à haute température a ainsi été réalisée à l’ILL (pour Institut Laue-Langevin) sur la ligne D1B. Son objectif était la détermination des températures de mise en ordre pour une poudre broyée. La Figure 87 présente l’évolution des aires normalisées des raies de diffraction 220, 200 et 111 en fonction de l’élévation de la température avec une vitesse de 1°C/min. L’apparition des raies 200 et 111

indiquent les mises en ordre  $A2 \rightarrow B2$  et  $B2 \rightarrow L2_1$  respectivement [20]. Ces mises en ordre non réversibles  $A2 \rightarrow B2$  et  $B2 \rightarrow L2_1$  ont lieu à  $\sim 350^\circ\text{C}$  et à  $\sim 550^\circ\text{C}$  respectivement. Le frittage des poudres se faisant entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , cette étude montre donc que les pastilles frittées par SPS possèdent une structure cristalline ordonnée  $L2_1$ .

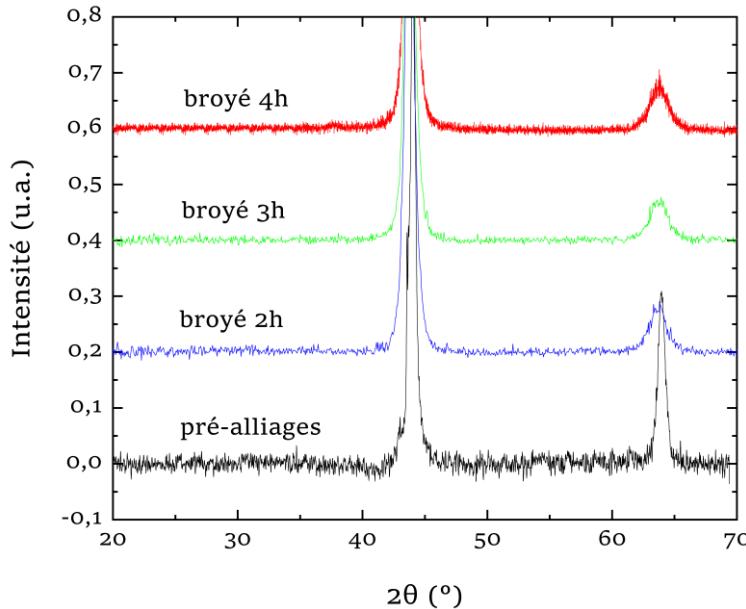


Figure 85: Diffractogramme de poudre des échantillons de composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ . En noir, les pré-alliages concassés, en bleu, vert et rouge, les diffractogrammes des poudres récoltées après 2h, 3h et 4h de broyage respectivement.

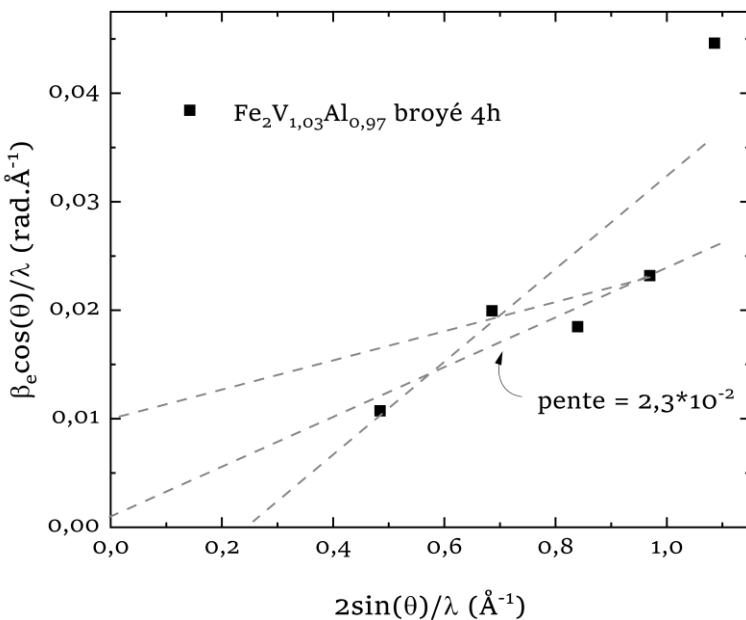


Figure 86: Tracé de Williamson-Hall de l'échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  broyé pendant 4h. Les lignes discontinues représentent les pentes possibles entre les points.

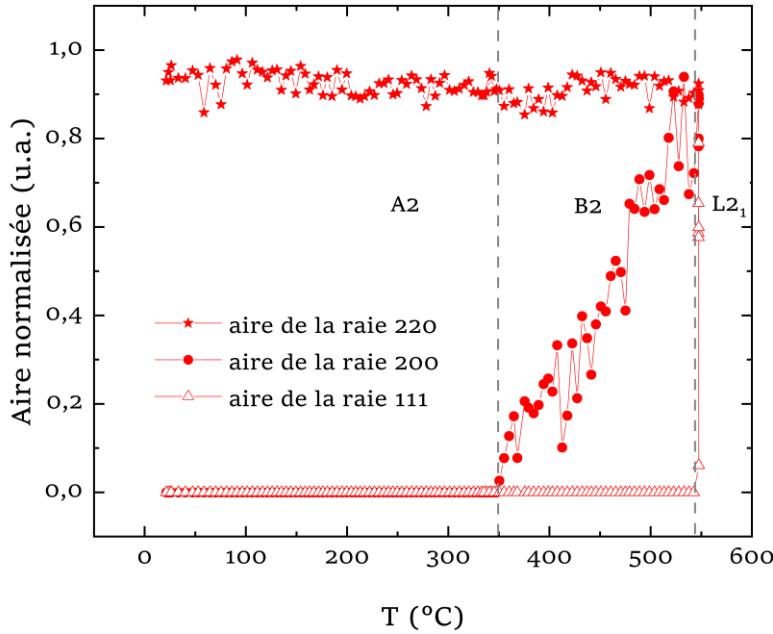


Figure 87: Evolution des aires normalisées des raies 220, 200 et 111 en fonction de la température pour la poudre de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  broyée à l'aide d'une jarre en acier.

La Figure 88 présente les valeurs de coefficient Seebeck obtenues pour une pastille frittée à 1000°C pendant 5 minutes, et une autre, recuite en plus à 900°C pendant 5 heures. Dans les deux cas, une valeur faible et décevante de  $\alpha$  est obtenue après frittage (-6 et +4  $\mu\text{V/K}$  à 300 K), en contradiction avec le Chapitre III. sur  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  préparé au four à arc et celles trouvées dans la littérature [22]. Bien que l'étude à l'ILL ait montré que la restauration de la structure  $\text{L}2_1$  a lieu à 550 °C, le recuit supplémentaire à 900°C avait pour objectif d'éliminer le scénario d'une restauration partielle de l'ordre cristallin après SPS. Ce recuit n'a pas changé la situation et une autre cause pour ce faible coefficient Seebeck a été recherchée. Nous avons ainsi remarqué par pesée en fin de broyage que les poudres broyées ont une masse supérieure d'environ 15 % à la masse introduite de précurseurs. La seule hypothèse plausible pour expliquer cet accroissement de masse est une contamination provenant des billes de broyage, dont il est apparu ensuite que la masse avait décru. L'examen attentif des diffractogrammes de rayons X et de neutrons n'indiquent cependant aucun pic de phase secondaire. Nous avons donc supposé que du fer élémentaire, venant des billes en acier, était introduit dans le réseau cristallin de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  et modifiait sa composition. Une analyse par microsonde électronique d'une pastille frittée donne effectivement une composition moyenne  $\text{Fe}_{2,2(2)}\text{V}_{0,9(2)}\text{Al}_{0,9(3)}$ , qui confirme bien la contamination au moment du broyage. Cette analyse chimique permet également d'expliquer les valeurs faibles de  $\alpha$  obtenues. En effet, comme présenté au chapitre précédent, le coefficient

Seebeck décroît globalement lorsque l'on s'éloigne de la composition  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Afin de s'affranchir de cette limite et de « retrouver » les valeurs de  $\alpha$  des échantillons préparés au four à arc, des jarres et des billes en zircone  $\text{ZrO}_2$  sont ensuite utilisées.

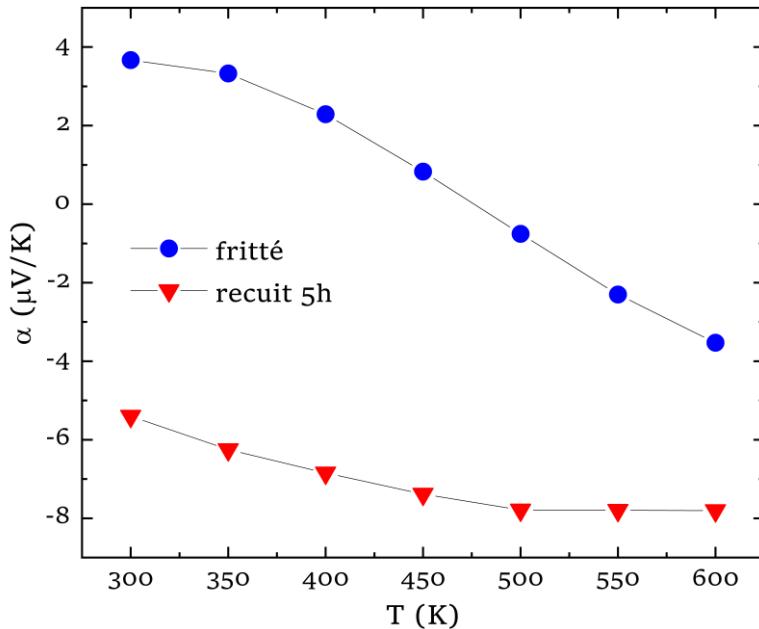


Figure 88: Coefficient Seebeck en fonction de la température d'une pastille frittée de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  et les variations après un recuit à  $900^\circ\text{C}$  pendant 5h. Cette pastille frittée est issue d'une poudre broyée en jarres d'acier.

### V.3.2 Broyages à l'aide de jarres en zircone

Le travail de nanostructuration a continué en utilisant des jarres et des billes en zircone  $\text{ZrO}_2$ . Les jarres en zircone sont utilisées dans un broyeur, de type Emax, fonctionnant un peu différemment d'un broyeur planétaire. Dans ce dernier, chaque jarre de broyage possède un axe de rotation qui lui est propre [23]. Ce broyeur étant refroidi par l'eau, il peut être introduit dans une boite à gants sous argon sans craindre une surchauffe. Pour éviter une contamination comme dans le cas précédent, une optimisation des conditions de broyage est nécessaire. En plus de la vitesse, du temps de broyage, la proportion relative en masse des billes de broyage par rapport à la poudre introduite est désormais un paramètre étudié. Dans la suite, ce rapport portera la dénomination *bpr* (pour ball-to-powder ratio en anglais). Afin d'étudier ces paramètres indépendamment, nous avons utilisé, pour commencer, la valeur de *bpr* = 16,

recommandée par le fabricant des jarres de broyage. Aussi, à la place de précurseurs de binaires Fe-V et Fe-Al, des masses homogènes de composition nominale  $Fe_2V_{1,03}Al_{0,97}$  sont préparées au four à arc puis concassées pour le broyage. Il n'y a plus de mécanosynthèse, mais ceci est doublement compensé par deux éléments favorables pour la nanostructuration. D'une part, nous avons observé macroscopiquement que l'alliage ternaire  $Fe_2V_{1,03}Al_{0,97}$  est plus fragile qu'un alliage binaire Fe-V. Ainsi, moins d'énergie cinétique est nécessaire pendant le processus de broyage pour obtenir une poudre. D'autre part, en supposant qu'il n'y ait pas de contamination au cours du broyage, la poudre récoltée en fin de broyage devrait être de composition connue et homogène. La Figure 89 présente des diffractogrammes du précurseur et des poudres broyées de composition  $Fe_2V_{1,03}Al_{0,97}$ . Lors de ce premier essai, les poudres d'alliages sont obtenues par des broyages en utilisant successivement les vitesses de broyage  $v = 600$  rpm et  $v = 800$  rpm. Le précurseur possède une structure cristallographique de groupe d'espace  $Fm\text{-}3m$ . Au cours des broyages, on observe la disparition des raies 111 et 200 situées respectivement vers  $2\theta = 26^\circ$  et  $2\theta = 31^\circ$  à partir de 3h de broyage à  $v = 600$  rpm. Ceci a déjà été observé avec les jarres en acier et est caractéristique d'une poudre broyée qui prend la structure désordonnée A2. La croissance de quatre pics de diffraction caractéristique de la zircone monoclinique (identification par comparaison avec la base de données PDF-4, N° 01-081-1550) est ensuite observée au bout de 3 heures supplémentaires de broyage à  $v = 800$  rpm. Cette observation peut être attribuée soit à l'allongement de la durée de broyage, soit à l'augmentation de la vitesse de broyage.

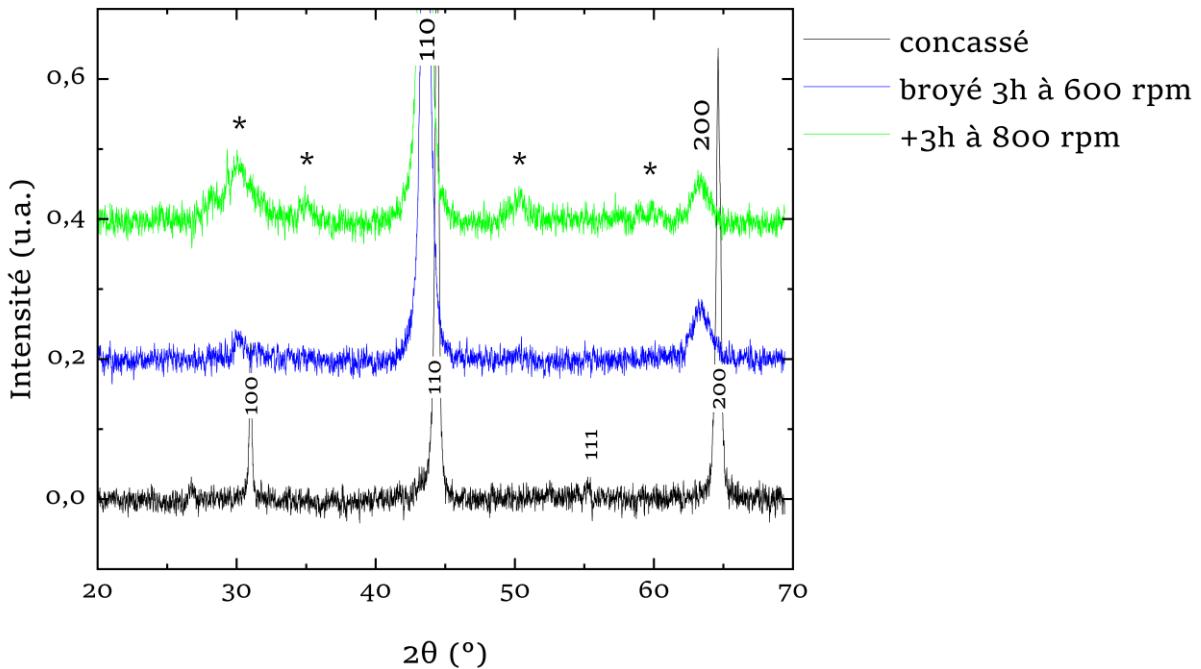


Figure 89: Diffractogrammes de poudre d'un échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  réalisés à  $t = 0$  h, puis au cours du temps, après des broyages successifs à  $v = 600$  rpm,  $v = 800$  rpm. Les \* indiquent les raies de la zircone et les indices de Miller correspondent à la structure B2.

Pour séparer ces effets, une étude en fonction du temps de broyage avec la vitesse  $v = 600$  rpm constante est nécessaire. La Figure 90 représente l'évolution en fonction de la durée totale –  $t = 1$  h, 3 h, 6 h, 9 h, 15 h et 20 h – des diffractogrammes de poudres. Comme indiqué dans la partie expérimentale, ces poudres sont prélevées au cours de pauses pendant le broyage. On observe que les raies de la poudre de  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  n'évoluent plus en largeur et en intensité au-delà de  $t = 6$  h. On remarque aussi qu'à partir de  $t = 3$  h, les raies associées à  $\text{ZrO}_2$  sont visibles et leurs intensités augmentent avec  $t$ . A  $t = 6$  h, la raie principale de  $\text{ZrO}_2$  représente 6 % de la raie 220 de  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ . Par ailleurs, des analyses semi-quantitatives de la composition de pastilles frittées ont également été réalisées à l'aide du microscope électronique en transmission (MET). Elles indiquent la présence de zircone nanométrique aux joints de grains et dans les grains. Pour la suite, une durée de broyage de  $t = 6$  h est choisie comme compromis entre la fraction de contamination par les billes de broyage et la réduction de la taille de grains de la poudre, même si la diffraction des rayons X n'apporte qu'une information très incertaine sur la taille des grains.

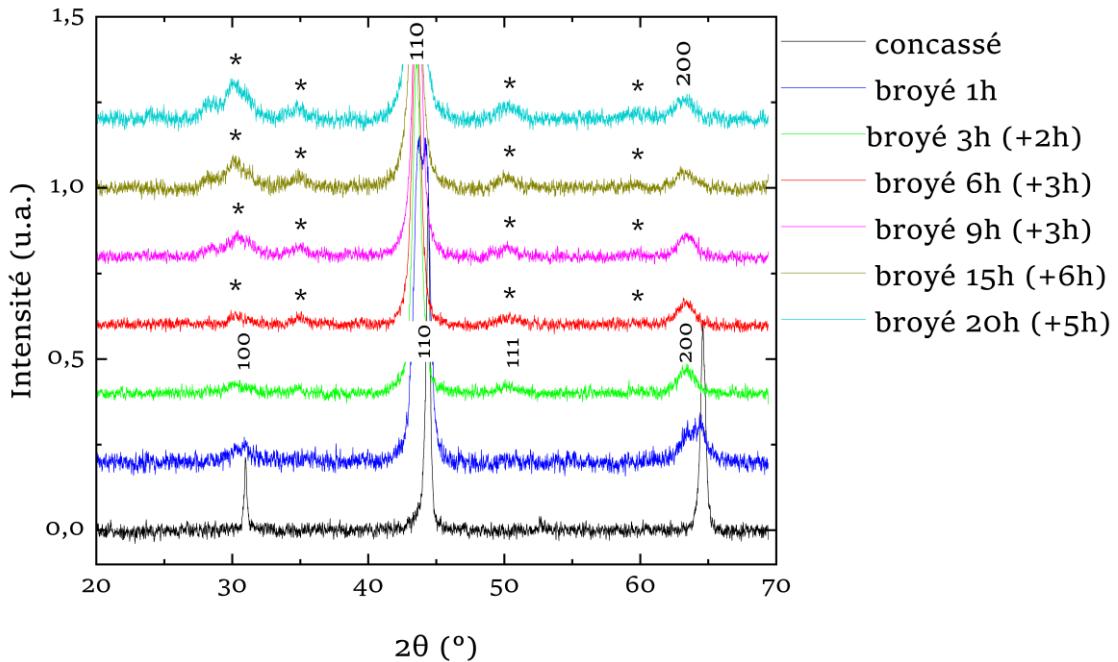


Figure 90: Diffractogrammes de poudre d'un échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  réalisés au cours du temps après des broyages à  $v = 600$  rpm. Les \* indiquent les raies de la zircone et les indices de Miller correspondent aux structures B2 et A2.

L'optimisation du *bpr* intervient après celles de la vitesse et du temps de broyage. Pour rappel, un *bpr* = 16 est initialement utilisé, conformément aux recommandations du fabricant des jarres de broyage. De nouvelles poudres sont broyées en faisant varier les paramètres de broyage : un broyage avec un *bpr* = 17 et  $v = 600$  rpm et un broyage avec un *bpr* = 17 et  $v = 700$  rpm. La Figure 91 présente les diffractogrammes correspondant à ces conditions de broyages. La raie supplémentaire observée autour de  $2\theta = 25^\circ$  avec ces paramètres de broyage est aussi indexée par ZrO<sub>2</sub> monoclinique. De plus, comme l'intensité des raies de ZrO<sub>2</sub> est maximale pour ces paramètres, on peut ainsi considérer que la combinaison *bpr* = 17 et  $v = 700$  rpm conduit à une plus grande contamination pour une durée de broyage donnée. La comparaison de l'intensité des raies ZrO<sub>2</sub> obtenues avec les paramètres *bpr* = 16 et  $v = 600$  rpm et *bpr* = 16 et  $v = 700$  rpm, est délicate et il est difficile de distinguer la fraction de contaminant pour ces deux couples de paramètres.

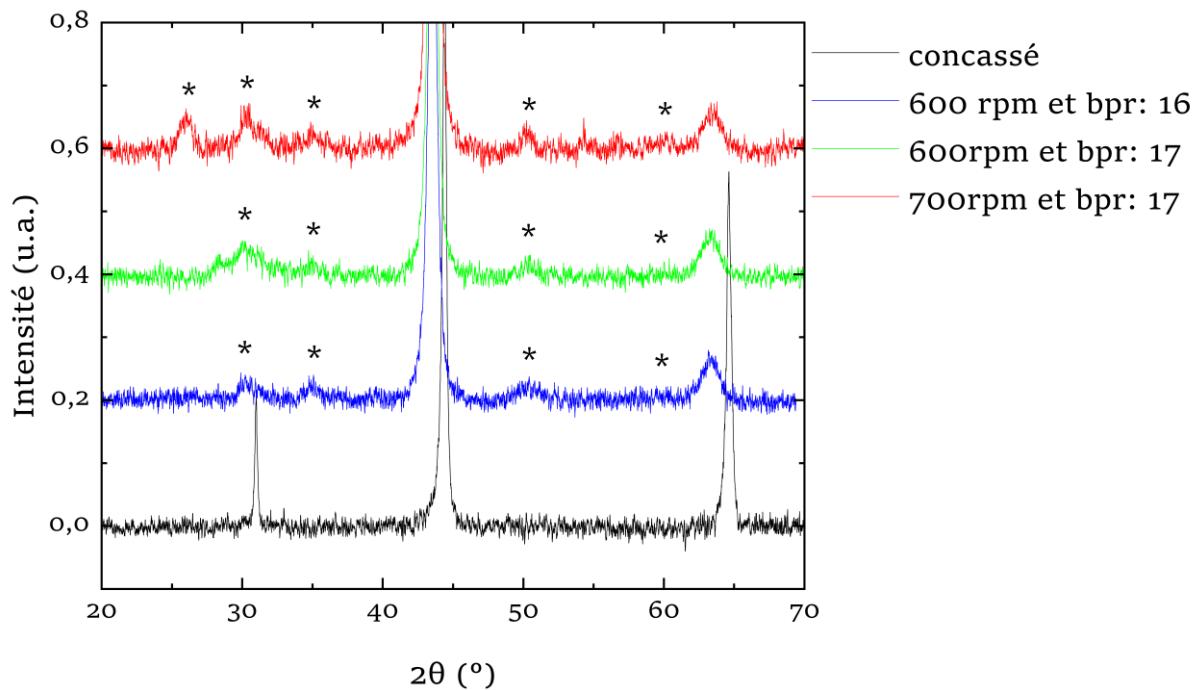


Figure 91: Diffractogrammes de poudres de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  broyées en jarres de zircone en faisant varier le *bpr* et la vitesse de broyage *v*. Les \* indiquent les raies de la zircone.

Etant donné qu'il est difficile de choisir les paramètres de broyage à partir de la caractérisation par diffraction des rayons X, leurs effets sur le frittage ont été étudiés. La Figure 92 présente les vitesses de déplacements relatifs des pistons en fonction de la température pour les poudres broyées avec les paramètres  $bpr = 16$  et  $bpr = 17$  et une vitesse  $v = 600$  rpm.

Les températures de frittage tirées des déplacements relatifs des pistons indiquent des valeurs de  $1000^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$  pour les poudres broyées avec un *bpr* de 16 et 17 respectivement. Nous avons donc finalement retenu la combinaison de paramètres de broyage suivant :  $v = 600$  rpm et  $bpr = 17$  et  $t = 6\text{h}$ . Pour chaque échantillon fritté, des mesures de densités relatives sont systématiquement réalisées et sont supérieures à 97 %.

Afin de déterminer la taille moyenne des grains pour ces poudres, des analyses MET sont réalisées. La Figure 93 présente les images des poudres à différents grossissements. Sur les Figures 93.b et 93.c, on constate que la poudre est constituée d'agglomérats de quelques centaines de nanomètres à quelques microns de diamètre. Sur la Figure 93.a, on peut distinguer des cristallites de 20 nm environ. Cependant, du fait de la forte agglomération des cristallites, il est très difficile de les distinguer sur beaucoup d'agglomérats et de déterminer une distribution de tailles de grains et une taille moyenne.

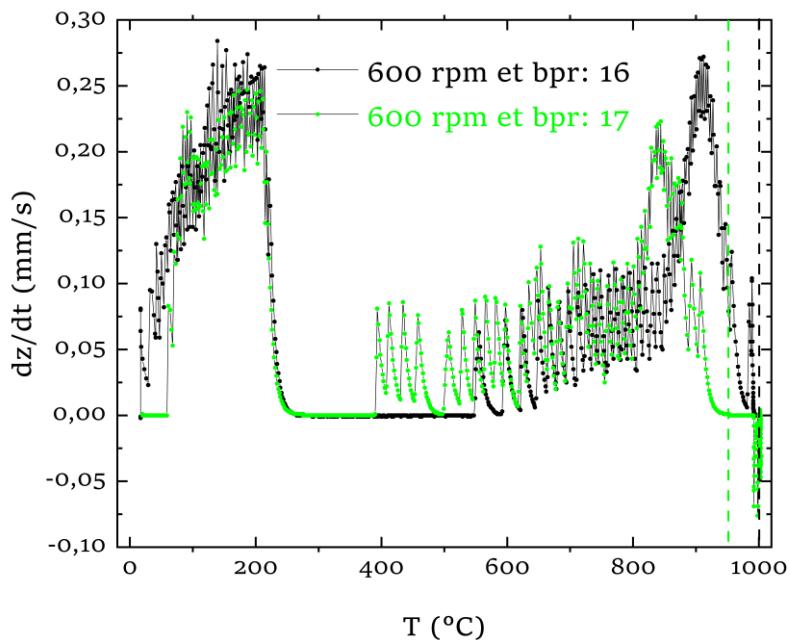


Figure 92: Comparaison de la vitesse de déplacement des pistons entre des poudres broyées à 600rpm et à des bpr de 16 et 17 respectivement. Les traits discontinus verticaux indiquent les températures de fin de frittage.

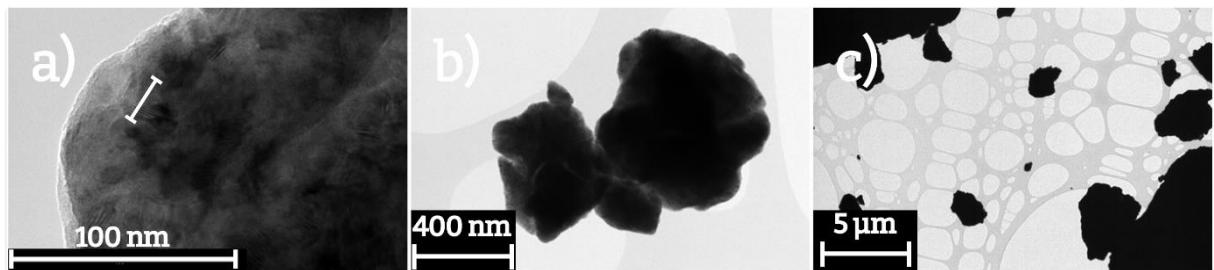


Figure 93: Images MET de poudres de compositions nominales  $\text{Fe}_2\text{V}_{1.03}\text{Al}_{0.97}$  broyées avec les paramètres : (a)  $bpr = 16$  et  $v = 600$  rpm, (b)  $bpr = 17$  et  $v = 600$  rpm et (c)  $bpr = 17$  et  $v = 700$  rpm. Dans la figure (a), la barre de mesure indique une cristallite de taille 20 nm.

Pour résumer, le broyage dans des jarres en zircone conduit à l'obtention de cristallites de 20 nm environ, ce qui correspond à ce que nous attendions. Cependant, les billes de zircone contaminent la poudre. Dans le but de minimiser cette contamination, nous avons décidé de poursuivre ces expériences de broyage avec des jarres en carbure de tungstène (WC). En effet,

la dureté Vickers du WC - 2600 HV [24] - est environ le double de celle de  $\text{ZrO}_2$  - 1000 HV [25] -. On peut donc espérer une abrasion moindre des billes de WC lors du broyage de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ .

### V.3.3 Broyage à l'aide de jarres en carbure de tungstène

Le travail de broyage est poursuivi à l'aide de jarres en carbure de tungstène. En revanche, bien que le diamètre des billes soit différent -  $8\text{ mm}$  pour le WC et  $12\text{ mm}$  pour la  $\text{ZrO}_2$  -, les paramètres de broyages pour les billes en  $\text{ZrO}_2$  sont conservés. Nous considérons ici que le paramètre pertinent pour les billes est le *bpr*.

Pour avancer dans l'étude des propriétés thermoélectriques, la nanostructuration des alliages de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  a été amorcée. La Figure 94 présente une comparaison des diffractogrammes de poudres de composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  broyées à l'aide de jarres en WC et d'une poudre de composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  broyée à l'aide de jarres en zircone. Comme sur la Figure 91, une contamination est observée en utilisant les paramètres  $v = 600\text{ rpm}$  et  $bpr = 17$  pour la poudre de composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ . Le diffractogramme de poudre de  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  quant à lui présente deux pics d'une phase secondaire de très faible intensité (4 %), qui rend l'identification très incertaine (WC ?). Dans les deux cas, les poudres sont bien de structure A2 avec des raies de même largeur. On peut ainsi considérer que les paramètres de broyage  $v = 600\text{ rpm}$  et  $bpr = 17$  en jarres de WC permettent d'obtenir une réduction de la taille des grains de la poudre similaire à celle broyée dans les jarres en  $\text{ZrO}_2$ , avec une quantité bien moindre de phases secondaires. La Figure 95 présente les comparaisons des vitesses de déplacements des pistons au cours du frittage dans le cas des deux poudres décrites précédemment. Les deux poudres présentent des températures de frittages proches :  $900^\circ\text{C}$  pour  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  et  $920^\circ\text{C}$  pour  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ . Les paramètres de broyage précédemment choisis pour les jarres en zircone sont donc applicables pour les jarres en carbure de tungstène.

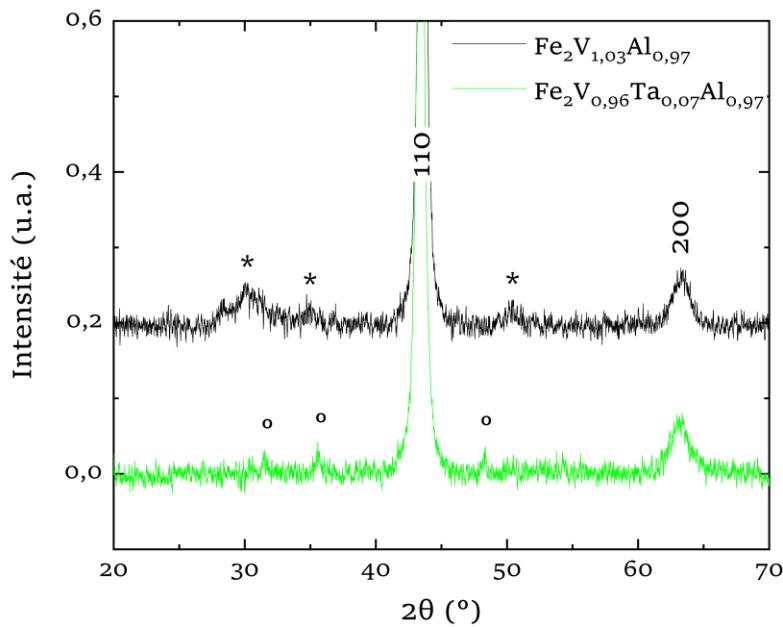


Figure 94: Diffractogrammes de poudres de composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,07}\text{Al}_{0,93}$  broyé à l'aide d'une jarre en  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  broyé à l'aide d'une jarre en WC. Pour chaque poudre, les paramètres  $v = 600$  rpm et  $bpr = 17$  sont utilisés. \* et ° indiquent les positions des raies de  $\text{ZrO}_2$  et de WC (?) respectivement.

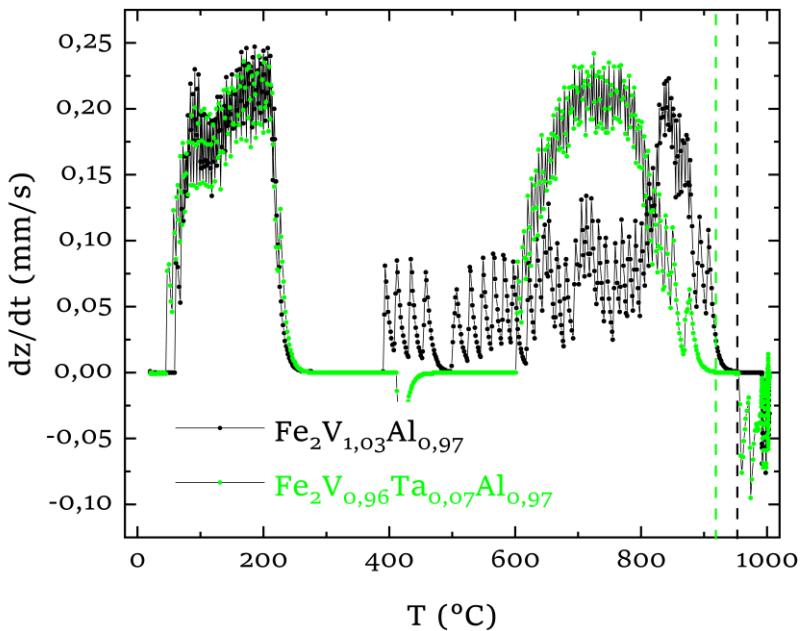


Figure 95: Comparaison de la vitesse de déplacement des pistons  $dz/dt$  en fonction du temps pendant le frittage pour deux poudres de masses égales. En noir et en vert, des poudres broyées à l'aide d'une jarre en  $\text{ZrO}_2$  et en WC respectivement. Les traits discontinus verticaux indiquent les températures de fin de frittage.

Pendant le processus de densification, la taille moyenne de grains augmente et comme déjà discuté précédemment, une mise en ordre  $A_2 \rightarrow B_2 \rightarrow L_{21}$  à lieu. Cette augmentation de la taille des grains est favorisée par l'abaissement de l'énergie libre totale des joints de grains de la poudre nanocristalline [26]. La Figure 96 présente les diffractogrammes obtenus sur une poudre broyée de composition  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  et sur une pastille obtenue par frittage à  $1000^{\circ}C$  et polie avant l'analyse de diffraction. On peut noter la présence des raies 111 et 200 qui démontre la mise en ordre  $L_{21}$ . Cependant, du fait de l'écrouissage de la surface pendant le polissage, l'intensité de ces raies ne peut être interprétée. On remarque aussi une diminution de la largeur des raies qui est due très probablement à la diminution des microdéformations et à une augmentation de la taille moyenne des grains. Une analyse de type Williamson-Hall [21] sera effectuée plus loin dans ce texte.

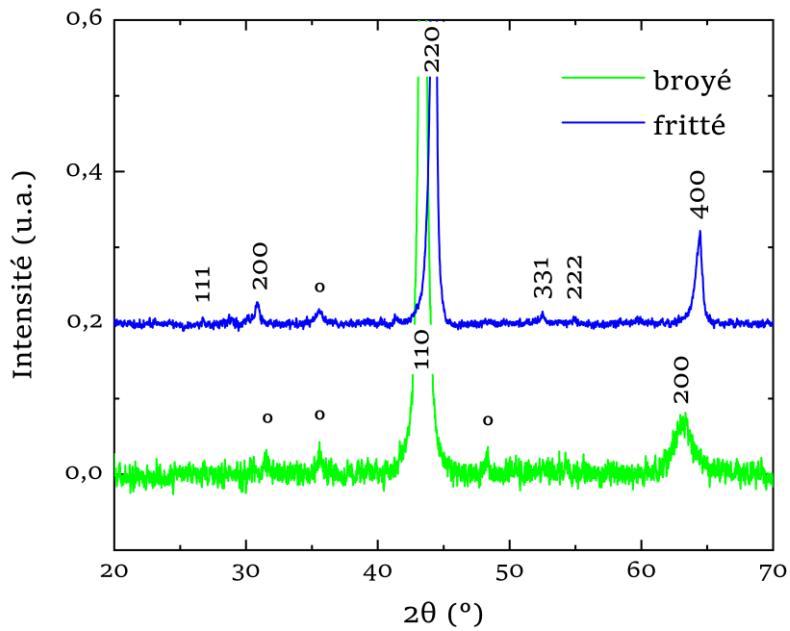


Figure 96: Diffractogrammes des alliages de composition nominale  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  d'une poudre broyée 6 h en jarre de WC et une pastille frittée à  $1000^{\circ}C$ .

Des faciès de rupture frais sont imagés au microscope électronique à balayage (MEB) à différents grossissements et sont présentés à la Figure 97. On peut noter la présence de grains de tailles comprise entre 300 nm – 400 nm. Sur la Figure 97.b), on peut également distinguer des nanoinclusions de tailles allant de 50 à 150 nm. Ces nanoinclusions sont localisées entre les différents grains et sont présentes sur toutes les zones du faciès de rupture. Bien que leur faible

taille ne permette pas des analyses de composition à l'aide du MEB, on peut penser qu'elles proviennent vraisemblablement des billes en WC. On peut aussi penser que leur proportion en volume est inférieure à quelques %, du fait de leur quasi non-détection par la diffraction des rayons X. Comme indiqué dans la partie expérimentale et théorisé par Zener [27], ces nanoinclusions pourraient contribuer à ralentir ou à accélérer la croissance des grains au moment du frittage (voir aussi ci-dessous). Des ajouts intentionnels d'autres nanoinclusions seront discutées plus bas.

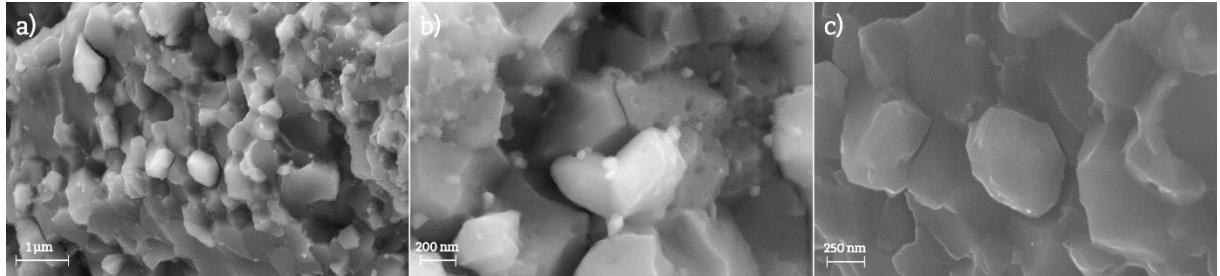


Figure 97: Images d'un faciès de rupture d'un échantillon fritté de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  obtenues en utilisant (a) et (b) un détecteur d'électrons secondaires et (c) un détecteur « Inlens ».

Nous souhaitons obtenir un matériau densifié à grains très fin. L'ajout de nanoparticules d'une seconde phase à la matrice « Fe<sub>2</sub>VAL » sous forme de poudre, conduit à la mise en forme d'un nanocomposite. Les nanoparticules de ce nanocomposite peuvent diffuser les phonons et contribuer à réduire la conductivité thermique. Cependant, ce n'est pas le rôle principal que nous souhaitons leur assigner. L'objectif principal de l'utilisation des nanoparticules est de permettre d'inhiber la croissance des grains pendant le processus de frittage. Cet effet dénommé « Zener » [27], résulte de la force de trainée exercée par les nanoparticules de faible diamètre sur les joints de grains au moment du frittage :  $F_t = 3f_V \times \frac{\gamma_{GB}}{2r}$  avec  $f_V$  la fraction volumique de nanoparticules,  $\gamma_{GB}$  la tension de surface des joints de grains et  $r$  le rayon des nanoparticules. Cette force vient équilibrer la force motrice de réduction de l'énergie de surface des joints de grains qui conduit à l'augmentation de la taille des grains ( $D$ ) de la matrice :  $F_m = \frac{2\gamma_{GB}}{D}$ . A l'équilibre,  $D = \frac{4}{3} \frac{r}{f_V}$ . D'après cette formule, pour être efficaces, les nanoparticules devraient être petites et nombreuses. Cependant, cette théorie ne décrit pas toutes les situations pratiques. En effet, dans le cas du frittage de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  joue effectivement le rôle d'inhibiteur de

croissance de grains comme attendu tandis que MgO joue le rôle d'accélérateur [28]. Ainsi, l'affinité chimique entre la poudre broyée et les nanoinclusions introduites jouent un rôle important sur leur efficacité : pour des nanoinclusions présentant des tailles de grains similaires et introduites en même quantité, l'influence sur la croissance des grains peut varier. Il est donc nécessaire de tester plusieurs types de nanoparticules, de façon à obtenir l'effet « Zener » recherché. De plus, il ne faut pas oublier le rôle inconnu des nanoparticules (WC ?) détectées aux joints de grains de l'alliage présentés sur la Figure 97. Nous nous attendons à ce que les nanoparticules ajoutées délibérément compensent ou amplifient le rôle des nanoparticules présentes accidentellement, si ces dernières sont accélératrices ou inhibitrices, respectivement.

Dans les alliages substitués au tantale et nanostructurés, la phase secondaire potentiellement inhibitrice est introduite sous forme de poudre au moment du broyage pour permettre une homogénéisation avec la poudre principale. L'introduction dans la jarre de broyage s'effectue 1h avant la fin du temps de broyage, c'est-à-dire à 5/6 du temps total. Le Tableau 14 présente les détails des poudres commerciales utilisées, avec des tailles de cristallites nanométriques, tirées des informations des fournisseurs. Il faut noter ici que ces tailles ne sont pas les tailles de particules qui se trouveront in-fine aux joints de grains. Ces nanoparticules sont en effet des agglomérats de cristallites et présenteront donc des tailles supérieures. Enfin, nous avons choisi d'ajouter une fraction volumique de nanoparticules de 1 %. Ce choix est basé sur des résultats précédents obtenus au laboratoire lors de la nanostructuration de skuttérudites [29].

Tableau 14: Compositions chimiques et tailles moyennes de cristallites des nanopoudres utilisées comme additifs pendant le broyage.

| Composition chimique | Taille moyenne (nm) |
|----------------------|---------------------|
| Diamant C            | 4 - 7               |
| TiN                  | 14                  |
| CeO <sub>2</sub>     | 8                   |
| SiO <sub>2</sub>     | 5 - 15              |
| TiO <sub>2</sub>     | < 25                |

La Figure 98 présente l'évolution de la vitesse de déplacement des pistons au moment du frittage pour les poudres contenant des nanoinclusions. On observe comme dans les cas précédents que les températures de frittage varient entre 900°C et 1000°C. Il n'est donc pas possible d'extraire une tendance sur l'influence de chaque nanoinclusion sur ce paramètre.

La Figure 99.a présente les diffractogrammes de poudres broyées 6 h contenant les nanoinclusions ajoutées. L'identification met en évidence la phase de composition nominale  $Fe_2V_{0,93}Ta_{0,07}Al_{0,97}V_{0,03}$  de structure A2 de façon systématique et une fraction variable, selon la nature de l'additif, de phase WC (groupe d'espace  $P-6m2$ ,  $a = 2,90 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,83 \text{ \AA}$ ). En présence de +1 % volumique de C, TiN et CeO<sub>2</sub>, trois raies de WC sont clairement identifiables. L'origine de cette seconde phase est évidente : les billes et jarres de broyage sont en WC. En l'absence d'additif ou en présence de +1 % volumique de TiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>, les raies de WC sont difficilement identifiables : la fraction de WC, si elle est présente, est plus faible. C'est un effet inattendu de la présence de certains des additifs : accentuer l'abrasion des jarres et des billes. Enfin, l'additif n'est jamais détecté par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des pastilles frittées sont présentés sur la Figure 99.b. Après frittage, la phase L<sub>2</sub><sub>1</sub> est restaurée et la présence accrue de phases secondaires est confirmée pour +1 % volumique de C, TiN et CeO<sub>2</sub>. Pour ces trois additifs, une phase de composition de type  $WM_xC_2$  avec  $M = Ta$  comme possible substituant, de structure différente de WC, est identifiée (groupe d'espace  $Fm-3m$ ,  $a = 4,41 \text{ \AA}$ ). Dans le cas +1 % volumique de SiO<sub>2</sub> et en l'absence d'additifs une phase du type «  $WTa_xC_2$  » est aussi très probablement présente, tandis que pour +1 % volumique de TiO<sub>2</sub>, aucune raie correspondante n'est détectée. Enfin, dès qu'un additif est ajouté, on détecte aussi la présence d'une troisième phase, identifiée comme Ta élémentaire (groupe d'espace  $Im-3m$ ,  $a = 3,30 \text{ \AA}$ ).

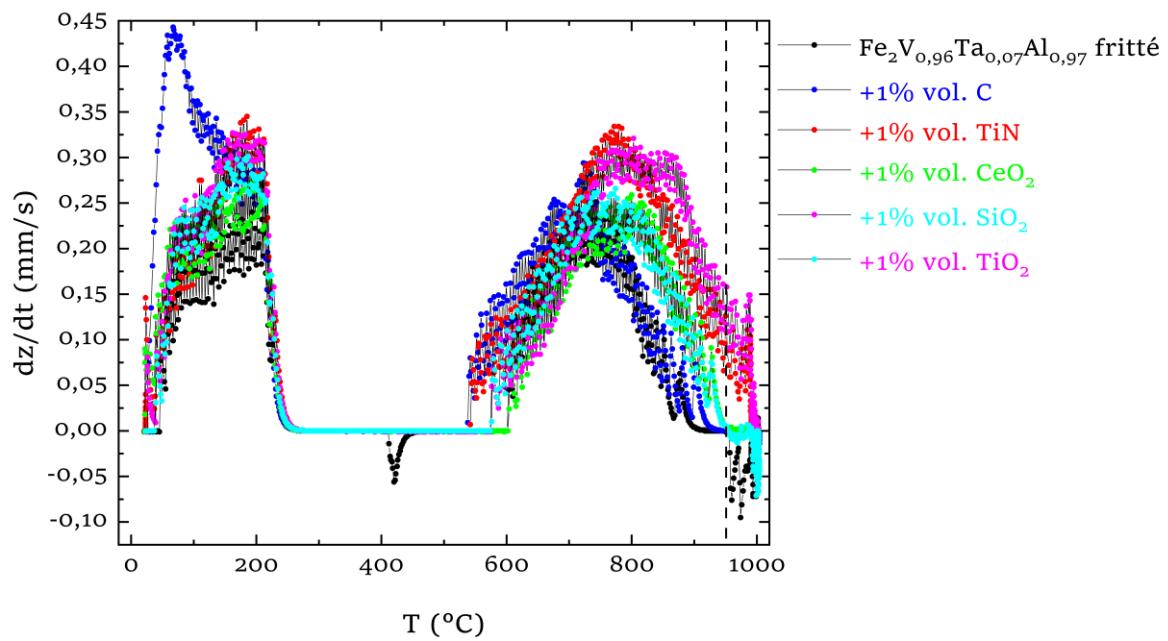


Figure 98: Comparaisons des vitesses de déplacements des pistons pendant le frittage à 1000°C pour les poudres de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  avec et sans nanoinclusions. La ligne verticale discontinue correspond à  $T = 950^\circ\text{C}$ .

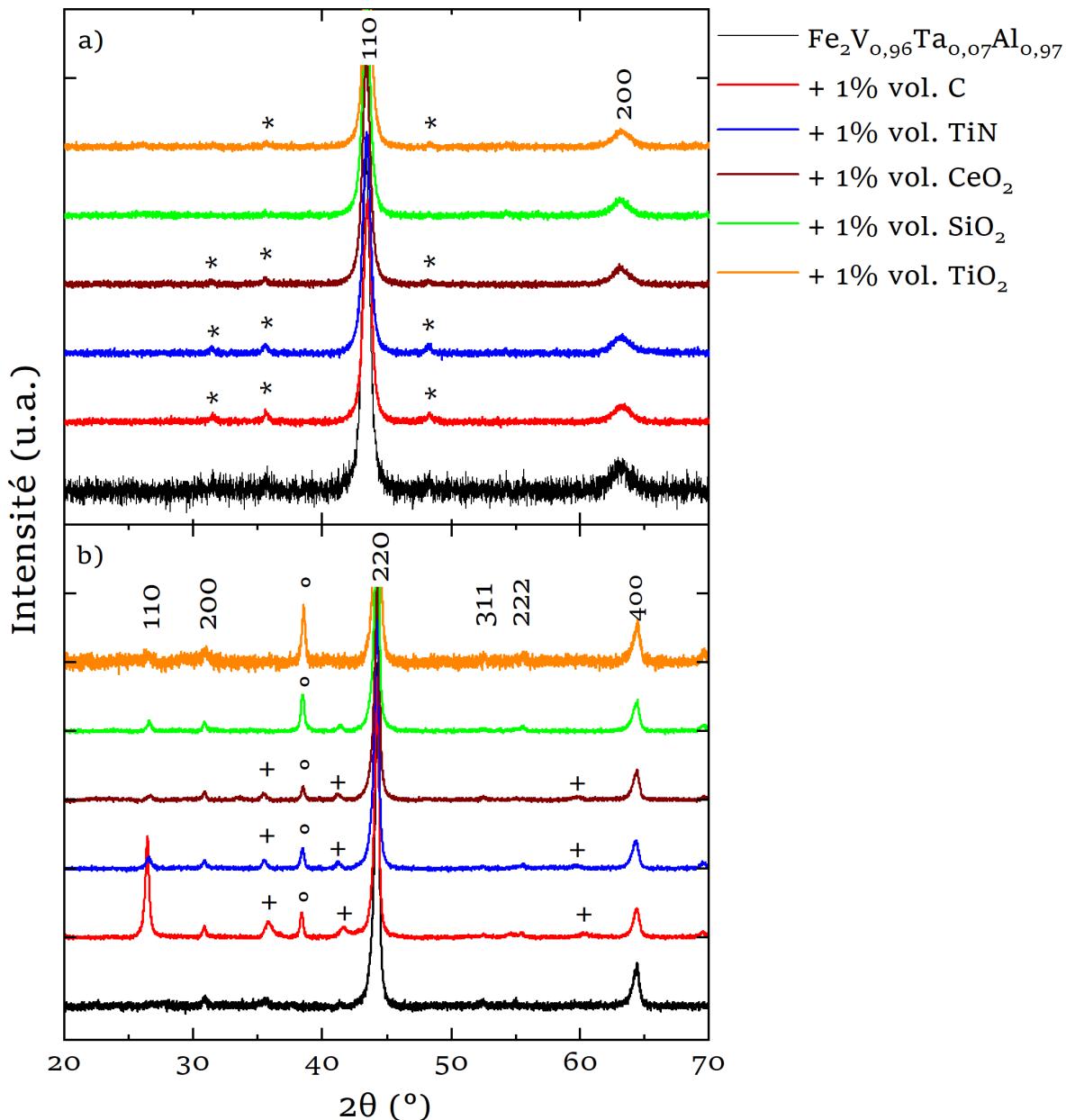


Figure 99: Diffractogrammes de rayons X pour les (a) poudres broyées (b) pastilles densifiées de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.96}\text{Ta}_{0.07}\text{Al}_{0.97}$  avec et sans nanoinclusions. \*, ° et + indiquent les raies correspondant à WC, Ta et  $\text{WTa}_x\text{C}_2$  respectivement. Les indices de Miller correspondent aux structures cristallines (a) A2 ou (b) L2<sub>1</sub>.

Les diffractogrammes des pastilles frittées sont affectés par l'écrouissage de la matrice lors du polissage des pastilles (obtention de raies asymétriques notamment) et il est difficile d'aller au-delà de la simple identification de phases. Il est cependant possible d'extraire le paramètre de maille des phases secondaires identifiées en utilisant le programme Fullprof en mode « Le Bail ». Les valeurs affinées sont regroupées dans le Tableau 15.

Tableau 15: Composition nominale, et paramètre de maille des phases secondaires dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  broyé et fritté par SPS

| Composition nominale   | Echantillon broyé<br>WC (Å) | Echantillon fritté<br>$\text{WMC}_2$ (Å) | Echantillon fritté<br>Ta (Å) |
|--|-----------------------------|--|------------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$ | -                           | -  | -                            |
| +1 % vol C   | $a = 2,906 ; c = 2,838$     | 4,329                                    | 3,305                        |
| +1 % vol TiN   | $a = 2,906 ; c = 2,837$     | 4,376                                    | 3,308                        |
| +1 % vol $\text{CeO}_2$                                      | $a = 2,906 ; c = 2,836$     | 4,379                                    | 3,305                        |
| +1 % vol $\text{SiO}_2$                                      | -                           | 4,363                                    | 3,305                        |
| +1 % vol $\text{TiO}_2$                                      | -                           | -  | 3,305                        |

Ce tableau confirme la transformation de WC en  $\text{WMC}_2$  par réaction avec la matrice au cours du frittage SPS. Compte-tenu de la structure cristalline du carbure formé, le métal  $M$  est très probablement du tantalum. On remarque enfin que le paramètre de maille de la phase  $\text{WTa}_x\text{C}_2$  dans le cas où l'additif est du diamant est notablement différent des autres cas. Ceci suggère une composition différente pour cette phase secondaire lorsque +1 % C a été ajouté.

Pour déterminer une taille moyenne de grains post-frittage, certaines pastilles sont analysées aux MET. En effet, la taille tirée des analyses de MET est un diamètre moyen mesuré directement sur les grains imaginés. Les échantillons analysés sont  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$ , ainsi que des compositions possédant 1 % volumique de nanoparticules de diamant, de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$ . Les figures 100 et 101 présentent les images STEM (pour Scanning Transmission Electron Microscopy) ainsi que les distributions des tailles de grains de la matrice pour chaque composition. Dans ce mode d'image du MET, le contraste varie selon l'inverse de nombre électronique Z : les phases avec un Z moyen élevé apparaissent comme les plus claires. Pour tous les échantillons, on note la présence d'au moins deux phases : la matrice « gris moyen » constituée de grains polygonaux de tailles voisines du micromètre ; des inclusions « blanche » de tailles comprises entre 50 et 150 nm, principalement aux joints de grains. La matrice est bien évidemment de composition proche de  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$ , tandis que les inclusions sont probablement  $\text{WTa}_x\text{C}_2$  ou Ta, identifiés en DRX dans certains échantillons. L'analyse TEM-EDS (pour energy-dispersive X-ray spectroscopy) n'est pas actuellement disponible au laboratoire pour réaliser des analyses de compositions et il est donc impossible d'avoir une certitude absolue sur la nature des nanoinclusions. Cependant, dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97} + 1 \% \text{ C}$ ,

les nanoinclusions sont plus nombreuses et larges (Figure 100.b) que dans les 3 autres échantillons, en corrélation avec la fraction accrue de  $WM_xC_2$  détectée par DRX. Il y a donc de fortes chances pour que les inclusions « blanches » imagées au MET soient  $WTa_xC_2$ . La fraction de cette phase est la plus faible dans les cas +1 %  $SiO_2$  et +1 %  $TiO_2$  et elle est intermédiaire dans l'échantillon sans additif. Ces images MET confirme ce qui a déjà été observé en DRX, à savoir que par rapport à  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  sans additif, +1 % C accroît la fraction de  $WTa_xC_2$  tandis que +1 %  $SiO_2$  et +1 %  $TiO_2$  la réduise. Enfin, à cette échelle, les nanoinclusions ajoutées intentionnellement ne sont pas détectées.

L'analyse de la taille des grains est réalisée à l'aide du logiciel « ImageJ » à partir de plusieurs images par échantillon et le diamètre de Feret [30] est utilisé pour la détermination de la taille moyenne des grains. Dans les cas de  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  sans additif et avec +1 % C, la distribution de tailles est comprise entre 0 et 3  $\mu m$  tandis que pour +1 %  $SiO_2$  et +1 %  $TiO_2$ , la distribution de tailles est plus « étalée », avec des tailles allant de 0 à 4 ou 7  $\mu m$  respectivement. On ne peut pas exclure la possibilité d'une distribution bimodale de tailles de grains dans ces deux derniers cas. Les valeurs moyennes des tailles de grains et les valeurs moyennes de tailles au pic de la distribution sont regroupées dans le Tableau 16.

Tableau 16: Tailles moyennes des grains et valeur de la taille au pic de la distribution

| Echantillon                        | Sans additif | +1 % C | +1 % $SiO_2$ | +1 % $TiO_2$ |
|------------------------------------|--------------|--------|--------------|--------------|
| Taille moyenne ( $\mu m$ )         | 1,10         | 1,19   | 1,15         | 1,48         |
| Pic de la distribution ( $\mu m$ ) | 0,88         | 0,93   | 0,86         | 0,84         |

On constate que toutes les tailles moyennes sont supérieures à 1  $\mu m$ . Bien que ces tailles soient dans le domaine « mésométrique » plutôt que nanométrique, nous allons continuer à utiliser le mot « nanostructuration » dans le sens d'une réduction de la taille d'un objet dans le but de modifier ses propriétés. Aussi, il n'y a pas de corrélation entre taille moyenne et fraction de  $WTa_xC_2$ . Il est aussi difficile d'attribuer un rôle accélérateur ou inhibiteur de croissance pour ces nanoinclusions. Il est tout aussi délicat d'attribuer un effet direct sur la distribution des tailles de grains aux nanoinclusions ajoutées intentionnellement : on ne peut conclure quant à leur rôle « inhibiteur » ou « accélérateur » de la croissance des grains de la matrice.

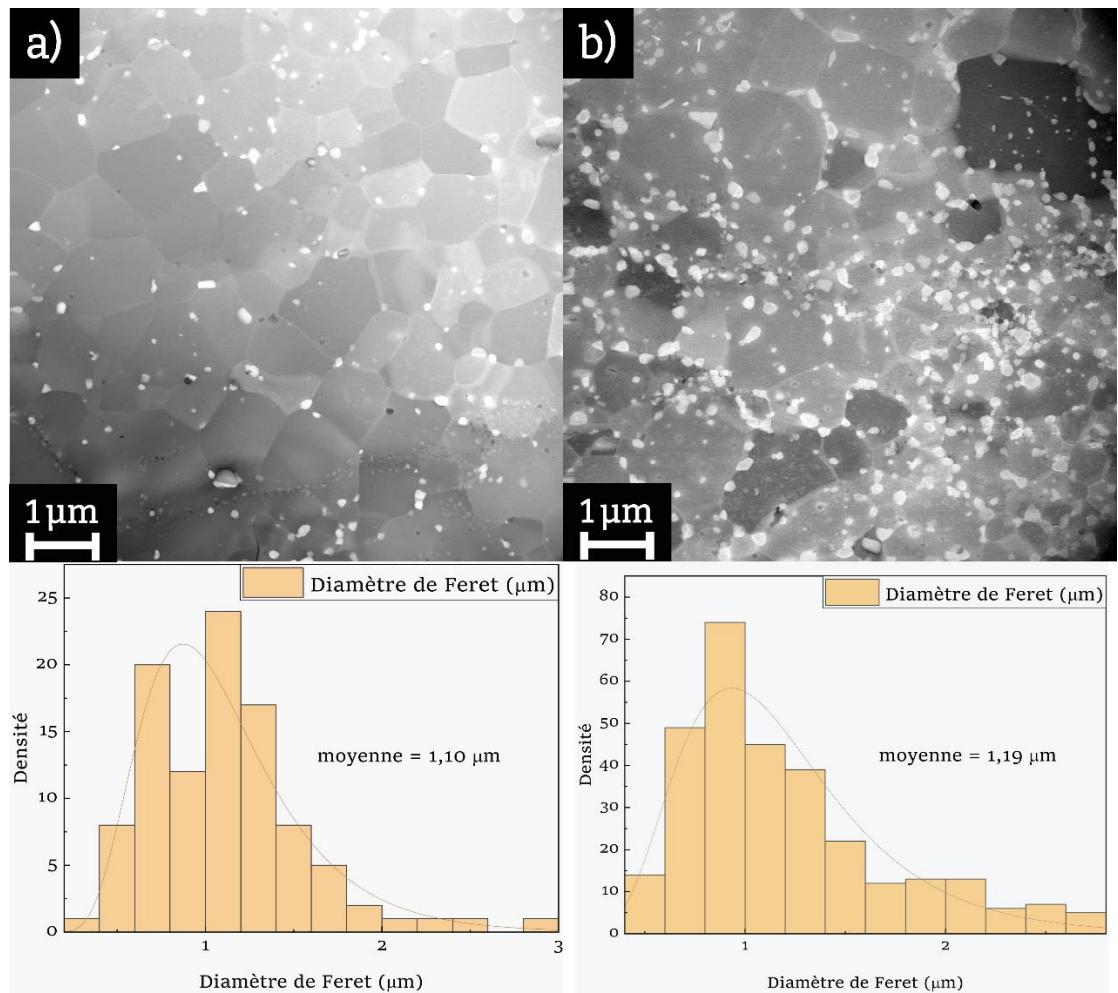


Figure 100: Image MET-STEM (a) d'un échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  fritté, (b) d'un échantillon fritté de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97} + 1\%$  volumique de nanoparticules de diamant et les distributions de tailles de grains correspondantes.

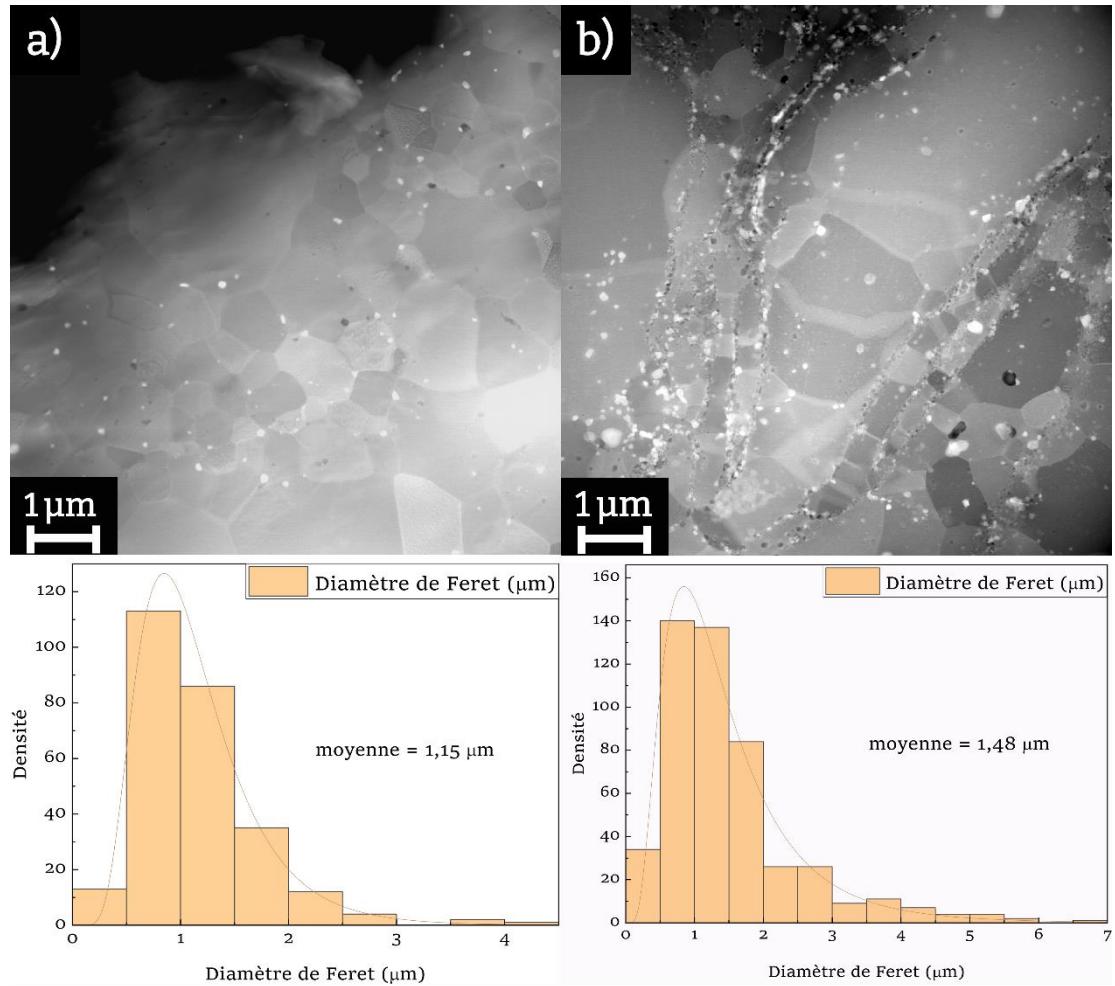


Figure 101: Image MET-STEM (a) d'un échantillon de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97} + 1\%$  volumique de  $\text{SiO}_2$  fritté, (b) d'un échantillon composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97} + 1\%$  volumique de  $\text{TiO}_2$  fritté et les distributions de tailles de grains.

En l'absence d'analyses TEM-EDS, nous avons procédé à des analyses chimiques des échantillons à  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  sans additif et  $+1\%$   $\text{TiO}_2$ , à l'échelle du micromètre avec la microsonde électronique. Les images en électrons rétrodiffusés et élémentaires sont présentées Figure 102. Dans les deux échantillons, Fe et V sont uniformément répartis. On remarque la présence, très probablement aux joints de grains, d'inclusions de  $(\text{W-Ta})(\text{C})$  (points blancs sur l'image en électrons rétrodiffusés) et d'inclusions de  $\text{AlO}_x$  (corrélation Al – O visible), sans doute  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En ce qui concerne les premières inclusions, ces analyses confortent les résultats déjà obtenus par DRX et MET. Et pour la première fois, la présence de  $\text{AlO}_x$  est mise en évidence, produit d'une oxydation parasite de l'aluminium de la matrice, malgré les précautions prises à cet égard et décrite dans la partie expérimentale. Ceci implique que la concentration

réelle de Al dans la matrice est inférieure à la concentration nominale. Enfin,  $\text{TiO}_2$  apparaît dans le second échantillon sous forme de trainées diffuses aux joints de grains, sans doute à cause du manque de résolution latérale de la microsonde, tandis que cet additif est sous forme nanométrique.

Pour résumer cette partie sur la microstructure des échantillons obtenus par métallurgie des poudres,  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  a été broyé et fritté sous la forme de grains d'environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen. Nous avons donc réussi à diminuer la taille des grains comme planifié initialement. Mais plusieurs évènements parasites ont eu lieu au cours de la mise en forme : la contamination au cours du broyage par des nanoparticules de WC provenant des jarres et des billes ; la réaction préférentielle de ces nanoparticules avec le tantalé de la matrice au cours du frittage SPS ; l'oxydation préférentielle de l'aluminium de la matrice. Mais on ne peut conclure à un effet des additifs sur la taille des grains de la matrice après frittage. L'intensité de la contamination par WC est modulée par la présence ou non d'additifs et par leur nature.

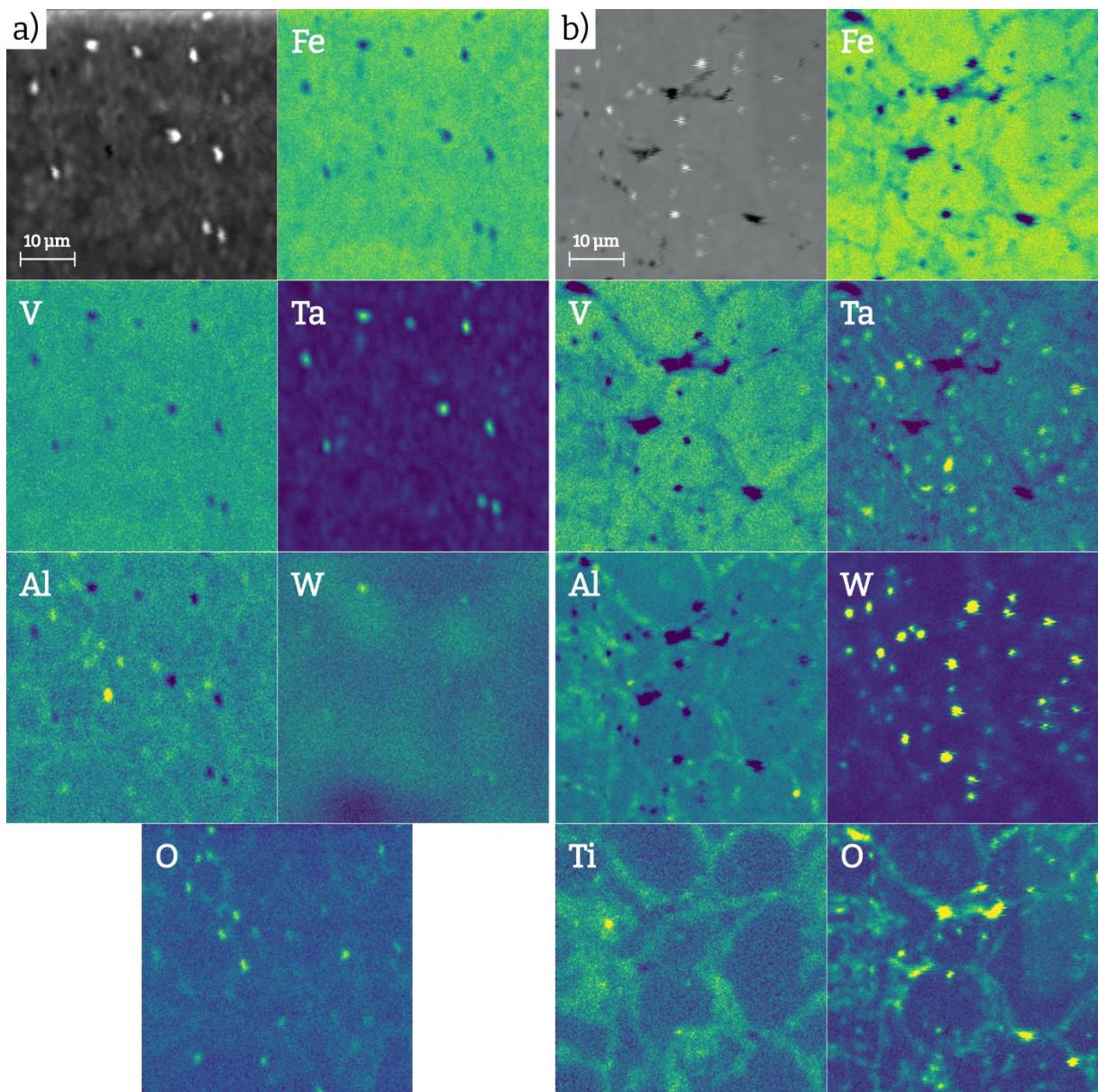


Figure 102: Cartographies élémentaires obtenues à la microsonde des alliages broyés de compositions nominales (a)  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.96}\text{Ta}_{0.07}\text{Al}_{0.97}$  et (b)  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.96}\text{Ta}_{0.07}\text{Al}_{0.97} + 1\% \text{ volumique de } \text{TiO}_2$ .

## V.4 Propriétés thermoélectriques

### V.4.1 Compositions sans additif nanométrique

La Figure 103 présente les évolutions avec la température des coefficients Seebeck, de la résistivité et des facteurs de puissance des échantillons sans ajout de nanoinclusions. Les échantillons comparés sont de compositions nominales  $\text{Fe}_2\text{V}_{1.03}\text{Al}_{0.97}$  et  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.96}\text{Ta}_{0.07}\text{Al}_{0.97}$

préparées par four-à-arc (AM pour arc-melted) ou broyés - frittés (SPS). On constate tout d'abord que tous les échantillons présentent une valeur de coefficient Seebeck d'environ  $\alpha \sim -150 \mu\text{V/K}$  à température ambiante. En fonction de la température, les valeurs des échantillons SPS et celles des échantillons AM restent proches entre elles. De façon assez inattendue, le coefficient Seebeck de  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  SPS est supérieur en valeur absolue à celui de  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  AM à haute température. Les valeurs de résistivité sont quant à elles systématiquement supérieures dans les deux échantillons SPS, comparés aux échantillons AM : +13 % pour la composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  et +5 % pour la composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$ . Même si une variation de la concentration de porteurs de charge est probable, cela reflète très probablement une diminution de la mobilité électronique dans les échantillons SPS. Cependant, compte-tenu de la présence dans ces échantillons d'inclusions de  $\text{AlO}_x$  qui sont isolantes électriques, il est difficile d'imputer cette baisse de mobilité électronique à un effet de la taille des grains dont les joints de grains joueraient le rôle de diffuseurs d'électrons. En conséquence, à l'ambiente, l'échantillon  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  SPS a un facteur de puissance inférieur d'environ 20 % à  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  SPS tandis que  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  SPS a un facteur de puissance inférieur d'environ 9 % à celui de  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  AM.

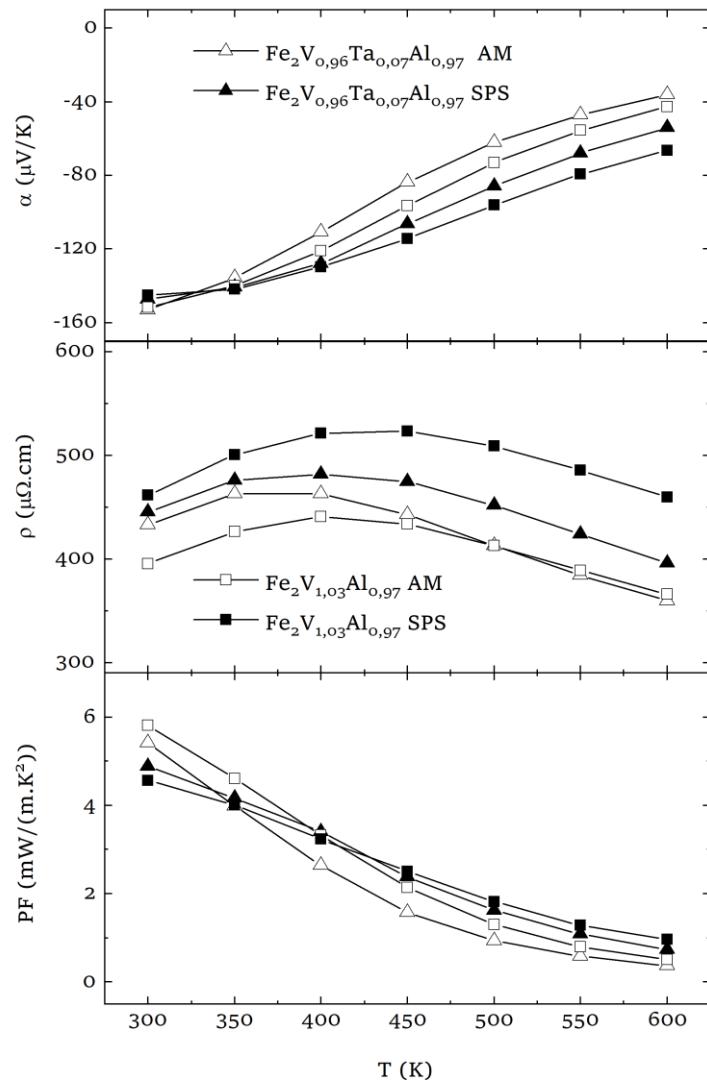


Figure 103: Coefficient Seebeck  $\alpha$ , résistivité électrique  $\rho$  et facteur de puissance PF des échantillons de compositions nominales  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  et  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  préparés au four à arc (AM) et par broyage puis frittage (SPS).

#### V.4.2 Compositions avec additif nanométrique

Les échantillons analysés précédemment sont des échantillons dans lesquels aucune nanoinclusion n'est introduite intentionnellement pendant le processus de broyage. Dans cette partie, seront présentées les propriétés électriques des échantillons possédant des nanoinclusions ajoutées intentionnellement.

##### V.4.2.1 Propriétés de transport électronique à température ambiante

Le Tableau 17 présente les valeurs de  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $n$ ,  $\mu$  et de  $PF$  des échantillons de composition nominale  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  avec et sans nanoinclusions ajoutées. Le type des porteurs majoritaires, tiré de l'effet Hall, est en accord avec le signe du coefficient Seebeck. Les porteurs de charges majoritaires à l'ambiante sont des électrons pour tous les échantillons sauf pour  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97} + 1\% \text{ volumique de C}$ . Son coefficient Seebeck est très faible ( $2 \mu\text{V/K}$ ) ce qui conduit à un faible facteur de puissance. Pour cet échantillon, il est surprenant de constater que seulement 1 % volumique de diamant modifie si drastiquement ses propriétés de transport électronique. L'origine de ces modifications est difficile à clarifier en l'absence d'analyses précises de la composition de la matrice. Pour les autres échantillons de type  $n$ , leurs valeurs de  $\alpha \sim -130 - 149 \mu\text{V/K}$  sont proches de celle de l'échantillon préparé au four à arc et présentant  $\alpha = -153 \mu\text{V/K}$ . Elle est aussi en accord avec celle de la littérature sur l'alliage substitué  $Fe_2VTa_{0,05}Al_{0,95}$  [14, 31]. Par contre, les « échantillons SPS », quel que soit l'additif, présentent une concentration en électrons 2 à 3 fois supérieure à  $n = 1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  attendue et effectivement mesurée dans  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  AM. Ceci a très probablement pour origine l'oxydation préférentielle de l'aluminium de la matrice en  $AlO_x$ , qui augmente la concentration de défauts d'antisite  $V_{Al}$  et  $Fe_{Al}$ . Cette augmentation très forte de la concentration électronique conduit à une diminution de la résistivité de quasiment un facteur 2, sans que le coefficient Seebeck ne soit très affecté. Ceci conduit à un facteur de puissance  $PF$  de 6,8 à 7,9  $\text{mW}/(\text{m K}^2)$  dans  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97} + 1\% \text{ CeO}_2, +1\% \text{ SiO}_2, +1\% \text{ TiO}_2$ , soit près de 50 % d'augmentation par rapport à  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  AM. Pour expliquer cette augmentation du facteur de puissance inattendue, il faut se rappeler que  $PF$  a été optimisé à 300 K pour  $Fe_2V_{1,03}Al_{0,97}$  ( $PF = 5,8 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  ;  $n = -1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Cette même concentration de porteurs a été aussi utilisée pour  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  en considérant que la substitution par le tantale ne modifiait ni la structure électronique de  $Fe_2VAl$ , ni ses propriétés de transport électronique. Or très récemment, comme déjà discuté au Chapitre III. , Garmroudi et al. [32] ont rapporté une augmentation importante de la masse effective des électrons et du facteur de puissance dans  $Fe_2V_{0,95}Ta_{0,05}Al_{0,9}Si_{0,1}$  :  $PF = 9 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  pour  $n = -2,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . On peut ainsi considérer que la composition  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  AM n'est tout simplement pas optimisée pour  $n = -1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et l'augmentation de la concentration électronique permet de se rapprocher de l'optimum de concentration qui maximise le facteur de puissance. Le tantale substitué joue donc un double rôle dans  $Fe_2VAl$  : par sa masse et par effet de solution solide, il diminue la conductivité thermique et par sa configuration électronique, il induit une augmentation de la

masse effective des porteurs, de la concentration électronique et du facteur de puissance optimum. Enfin, on constate dans le Tableau 17 une diminution systématique de la mobilité électronique (entre -57 % et -15 %) dans les échantillons nanostructurés par rapport à  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  AM. Il est difficile d'établir une relation simple entre l'additif et les valeurs de la mobilité. Si on laisse – arbitrairement - de côté  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97} + 1\%$  volumique de C et +1 % volumique de  $\text{CeO}_2$ , les autres additifs donnent des mobilités supérieures à  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  SPS sans additif. Il y a donc bien un effet « moins négatif » de certains additifs que d'autres sur la mobilité électronique mais à ce stade, il est impossible de fournir une explication.

Tableau 17: Coefficient Seebeck, résistivité, concentration des porteurs et facteur de puissance à 300K des échantillons de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$ . AM et SPS signifient arc-melted et spark plasma sintered respectivement. Le signe négatif (-) des concentrations des porteurs de charges indique que les porteurs majoritaires sont les électrons

| <b>Composition nominale</b>  | <b><math>\alpha</math> (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b> | <b><math>\rho</math> (<math>\mu\Omega \text{ m}</math>)</b> | <b><math>n/p</math><br/>(<math>\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}</math>)</b> | <b><math>\mu</math><br/>(<math>\text{cm}^2/(\text{V s})</math>)</b> | <b>PF<br/>(<math>\text{mW}/(\text{m K}^2)</math>)</b> |
|--|---|---|---|---|---|
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$<br>AM                       | -153  | 4,32  | -1,5  | 9,4   | 5,4   |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$<br>SPS                      | -147  | 4,45  | -2,8  | 5,0   | 4,9   |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$<br>+1 % vol. C              | + 2,3   | 7,61  | +1,2  | 6,9   | $6 \times 10^{-4}$                                    |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$<br>+1 % vol. TiN            | -130  | 3,5   | -2,6  | 6,9   | 4,8   |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$<br>+1 % vol. $\text{CeO}_2$ | -146  | 3,12  | -4,9  | 4,0   | 6,8   |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$<br>+1 % vol. $\text{SiO}_2$ | -138  | 2,41  | -3,2  | 8,0   | 7,9   |
| $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$<br>+1 % vol. $\text{TiO}_2$ | -149  | 2,90  | -3,2  | 6,7   | 7,6   |

#### V.4.2.2 Propriétés de transport électronique en fonction de la température.

La Figure 104 présente le coefficient Seebeck, la résistivité électrique et le facteur de puissance des échantillons de composition nominale  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  contenant ou pas +1 % volumique de nanoinclusions ajoutées. L'échantillon contenant des nanoinclusions de diamant (+1 % volumique de C) présente des valeurs de  $\alpha$  proches de zéro sur toute la gamme de température, avec un changement de signe de positif à négatif lorsque la température s'élève. Ce comportement est typique d'un matériau dans lequel les électrons et les trous se compensent, ce qui conduit à un facteur de puissance très faible sur toute la gamme de température mesurée. Pour les autres échantillons, comme à 300 K, les valeurs de coefficient Seebeck restent très proches les unes des autres lorsque la température augmente. Elles diminuent en valeur absolue parce que le régime intrinsèque où les porteurs minoritaires sont excités à travers le gap est déjà atteint à 300 K. Les valeurs de résistivité conservent l'ordre observé à la température ambiante sur toute la gamme de température. Ainsi, l'échantillon contenant 1 % volumique de  $SiO_2$  présente la résistivité la plus faible sur toute la gamme de température, avec un maximum  $\rho \sim 2,9 \mu\Omega.m$  à 450 K, une valeur 30 % plus faible que  $\rho \sim 4,2 \mu\Omega.m$  à 400 K dans  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  AM. Pour rappel, ceci est dû à une augmentation heureuse de la concentration en électrons. Finalement, ce sont les échantillons qui présentent une résistivité électrique faible qui présentent les plus forts facteurs de puissance sur toute la gamme de température :  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97} + 1\% vol. de SiO_2$  et  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97} + 1\% vol. de TiO_2$ . En comparant ces valeurs à celles de la littérature sur les échantillons nanostructurés, on note que les échantillons de la présente étude possèdent les meilleurs facteurs de puissance. Mikami et al. obtiennent  $PF_{max} = 2,7 \text{ mW}/(\text{m.K}^2)$  à 400 K pour  $Fe_2V_{1-x}W_xAl$  ( $0,02 < x < 0,1$ ) à 300 K [8] tandis que Masuda et al. obtiennent à l'ambiente  $PF = 4,3 \text{ mW}/(\text{m.K}^2)$  [14].

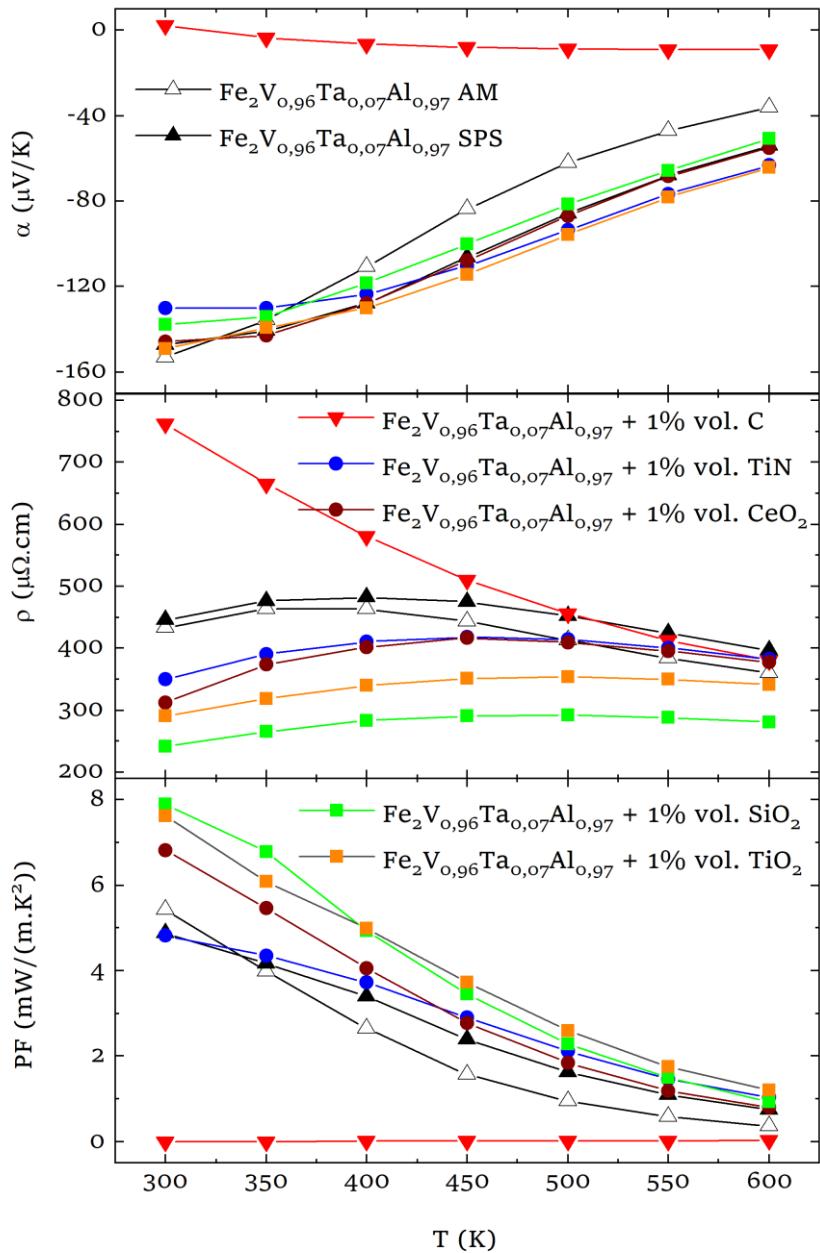


Figure 104: Coefficient Seebeck  $\alpha$ , résistivité électrique  $\rho$  et facteur de puissance  $PF$  en fonction de la température des échantillons de composition nominale  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  préparés au four à arc et par broyage - frittage (SPS).

#### V.4.3 Conductivité thermique en fonction de la température

Les variations des conductivités thermiques totale ( $\lambda_T$ ), électronique ( $\lambda_e$ ) et phononique ou de réseau ( $\lambda_r$ ) de ces échantillons avec la température, sont présentées sur la Figure 105. La conductivité thermique d'origine électronique est déterminée par l'utilisation de la loi de Wiedemann-Franz [33] avec un nombre de Lorenz  $L = 2,45 \times 10^{-8} V^2/K^2$ . La conductivité

thermique de réseau est la différence entre la conductivité thermique totale et celle d'origine électronique.

Premièrement, on constate que l'échantillon contenant des nanoinclusions de diamant (+1 % volumique de C) présente avec  $\lambda_r = 8 \text{ W/(m K)}$  à 300 K, la valeur de  $\lambda_r$  la plus élevée de tous les échantillons étudiés. Cette valeur est supérieure à celle de l'échantillon  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  AM, malgré une taille moyenne de grains inférieure. Tous les autres échantillons nanostructurés ont une  $\lambda_r$  inférieure à celle de  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  AM, l'échantillon de référence. Ceci montre qu'il y a bien un effet de la diminution de la taille des grains sur la conductivité thermique de réseau. Dans la littérature, une valeur à l'ambiante de  $\lambda_r = 3,2 \text{ W/(m K)}$  est obtenue pour nano- $\text{Fe}_2\text{V}\text{Ta}_{0,05}\text{Al}_{0,95}$  [14] et pour nano- $\text{Fe}_2\text{V}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Al}$  [8]. Dans cette étude,  $\lambda_r = 4,2 \text{ W/(m.K)}$  est obtenu à l'ambiante pour l'alliage contenant des nanoinclusions de  $\text{TiO}_2$ . Il reste donc une marge d'amélioration pour la conductivité thermique de nos échantillons.

Il est difficile de corrélérer directement la taille moyenne de grains avec  $\lambda_r$ . En effet, elle vaut  $D = 1,10 \mu\text{m}$  dans l'alliage  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  sans additif et  $D = 1,48 \mu\text{m}$  dans l'alliage  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97} + 1\% \text{ TiO}_2$ , alors qu'à l'ambiante  $\lambda_r = 6,5 \text{ W/(m K)}$  dans le premier échantillon et  $\lambda_r = 4,2 \text{ W/(m K)}$  dans le second. On peut schématiser la microstructure des échantillons nanostructurés de la façon suivante : des grains de taille moyenne  $\sim 1 \mu\text{m}$  mais aussi des (nano)inclusions d' $\text{AlO}_x$  et de  $(\text{W-Ta})\text{C}_2$ . Ce qui semble varier le plus fortement d'un échantillon à l'autre, c'est la fraction d'inclusions  $(\text{W-Ta})\text{C}_2$ . Ceux qui présenteraient la fraction la plus faible, à savoir  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97} + 1\% \text{ SiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97} + 1\% \text{ TiO}_2$  ont la conductivité thermique de réseau la plus faible. On peut donc formuler l'hypothèse que  $\lambda_r$  est sous les influences non seulement de la taille moyenne de grains, mais aussi de la fraction de phase  $(\text{W-Ta})\text{C}_2$  : plus cette fraction est forte et plus elle viendrait compenser l'abaissement de  $\lambda_r$  obtenu par réduction de la taille des grains. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeur pour la conductivité thermique de  $(\text{W-Ta})\text{C}_2$ , mais nous avons trouvé celles de WC et TaC : elles valent  $\lambda_T = 155 \text{ W/(m K)}$  [34] et  $\lambda_T = 30 \text{ W/(m K)}$  [35]. Elles sont donc supérieures au  $\lambda_T = 7 \text{ W/(m K)}$  mesuré dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97} + 1\% \text{ TiO}_2$ . Pour apporter un peu plus de crédit à hypothèse de l'influence de la fraction de  $(\text{W-Ta})\text{C}_2$  sur  $\lambda_r$ , il serait nécessaire de déterminer de façon quantitative les fractions des nanoinclusions présentes dans les échantillons nanostructurés.

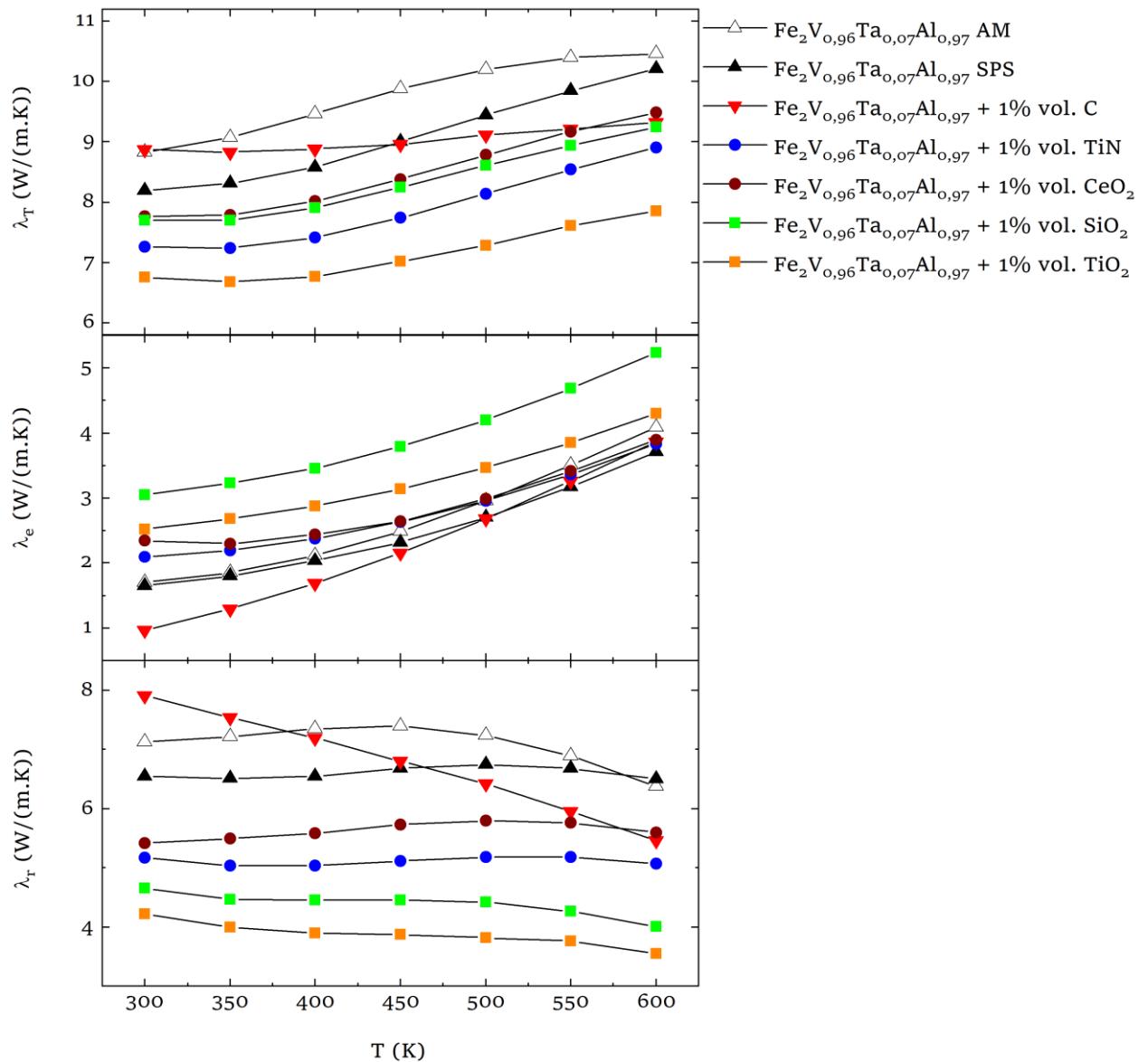


Figure 105: Variations avec la température de la conductivité thermique totale, électronique et de réseau des échantillons de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.96}\text{Ta}_{0.07}\text{Al}_{0.97}$  préparés au four à arc et par broyage - frittage (SPS).

#### V.4.4 Facteur de mérite en fonction de la température

La Figure 106 montre l'évolution de  $ZT$  des échantillons nanostructurés et de celui préparé au four à arc. L'échantillon contenant des nanoinclusions de diamant, présente un  $ZT \sim 0$  sur toute la gamme de température, conformément aux valeurs faibles de son coefficient Seebeck. L'échantillon préparé au four à arc et l'échantillon fritté sans nanoinclusions présentent un  $ZT = 0,18$  à l'ambiante. En fonction de la température, l'écart de valeurs entre ces

échantillons augmente jusqu'à atteindre 40 % de différence à 450 K. Ainsi en moyenne, l'échantillon nanostructuré présente un  $ZT$  supérieur. En comparant les échantillons contenant des nanoinclusions à l'échantillon sans nanoinclusions (du moins intentionnelles), on constate qu'ils possèdent systématiquement des  $ZT$  supérieurs à toutes les températures. Ceci est la résultante des propriétés présentées précédemment ( $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$ ) et présente de manière synthétique l'influence des nanoinclusions. De manière globale, ces dernières permettent de diminuer à la fois les valeurs de conductivité thermique et de résistivité électrique, tout en conservant la valeur du coefficient Seebeck. Les échantillons contenant des nanoinclusions de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  présentent un  $ZT = 0,3$  à 300 K. Conformément aux variations de  $\alpha$ ,  $ZT$  décroît avec de la température et vaut  $ZT \sim 0,06$  à 600 K.

Dans la littérature, aucun échantillon préparé par broyage ne présente un  $ZT$  aussi élevé. Dans le cadre de l'étude de  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Al}$  [8], un facteur de mérite adimensionnel maximal  $ZT_{max} = 0,2$  est obtenu à 400 K. A titre de rappel, la taille moyenne de grains dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Al}$  nanostructuré est estimée à  $D \sim 300$  nm. Un  $ZT = 0,3$  à 400 K est cependant obtenu dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{Al}_{0,95}$  préparé par HPT (pour high pressure torsion) [14] et dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{VAl}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$  préparé par fusion au four à arc [32]. On peut ainsi considérer avoir atteint l'état de l'art pour  $ZT$  dans  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  de type  $n$ .

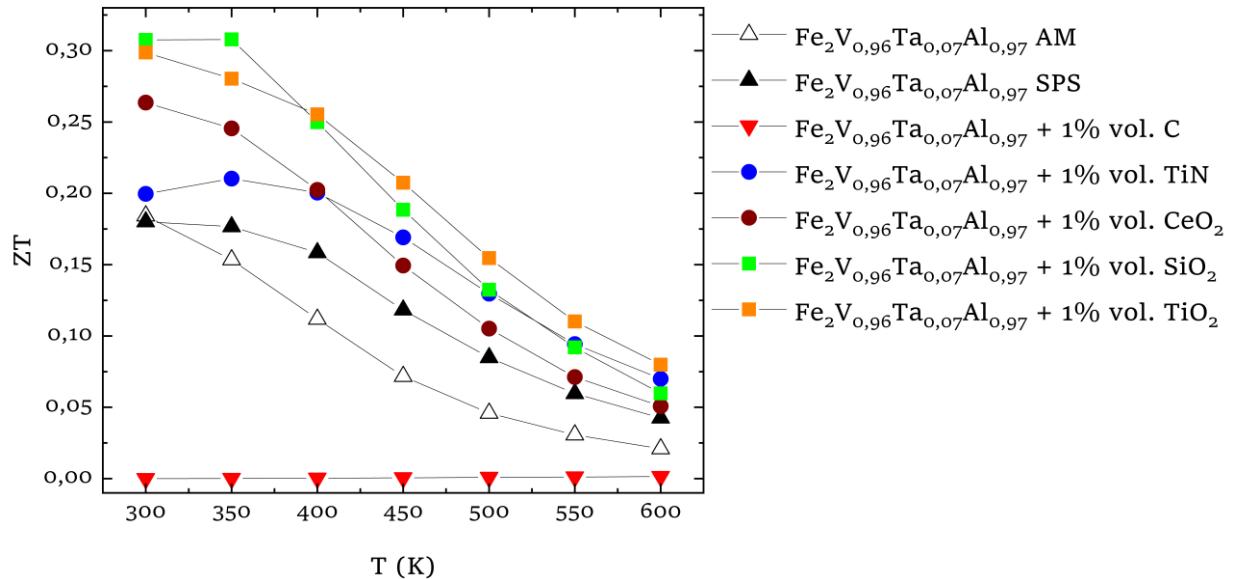


Figure 106: Evolution de  $ZT$  avec la température des échantillons de composition nominale  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  préparés au four à arc et par mécanosynthèse puis frittage.

## V.5 Conclusion

L'objet de ce chapitre est la description de l'étude de nanostructuration des alliages de compositions nominales  $Fe_2V_{1,03}Al_{0,97}$ ,  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  et  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97} + 1\% \text{ vol.}$  de nanoinclusions. Dans les alliages présentant des tailles de grains micrométriques, ces compositions présentent des valeurs de coefficient Seebeck et résistivité électrique égales. La substitution par le tantalum permet une diminution de la conductivité thermique de réseau de  $\sim 50\%$ . L'intérêt de la nanostructuration pour ces alliages est l'augmentation du nombre d'interfaces pour une diffusion plus large du spectre de phonons. Les nanoinclusions sont ajoutées pour jouer le rôle d'inhibiteurs de croissance des grains.

Pour préparer les échantillons nanostructurés, plusieurs étapes de synthèses sont nécessaires : une fusion au four à arc des éléments, un broyage mécanique précédé d'un concassage du « bouton » obtenu en sortie du four à arc, et un frittage de la poudre broyée. Au cours des étapes successives, une attention particulière est portée sur la pureté des alliages. Les utilisations de jarres et billes en acier et en zircone conduisent à des contaminations de la poudre. Les jarres et billes en carbure de tungstène, présentant une dureté supérieure, sont utilisées pour réaliser le broyage mécanique des poudres. L'étude des paramètres de broyage a permis la détermination d'un couple de paramètres permettant une réduction de la taille des grains de la poudre tout en limitant la concentration de contaminants. Les poudres sont systématiquement frittées par frittage flash à  $1000^\circ C$  et présentent une densité  $d > 97\%$ .

La détermination de la taille des grains de poudres ainsi que celle des grains des alliages frittés est réalisée au MET. Les poudres obtenues en fin de broyage se composent d'agglomérats de cristallites. Une détermination de la taille moyenne des cristallites n'est pas possible, mais certaines ont une taille de  $\sim 20 \text{ nm}$ . Les tailles moyennes de grains de certains échantillons frittés contenant des nanoinclusions sont déterminées à l'aide du MET. Dans ces échantillons, présentant une distribution de tailles unimodale, la taille moyenne des grains des échantillons analysés est de  $1 \mu\text{m}$  environ : les nanoinclusions ne semblent pas jouer un rôle d'inhibiteur de la croissance des grains. Bien que la microstructure présente des fractions différentes de contaminants, la composition des nanoinclusions ajoutées ne joue pas un rôle « majeur » dans la taille moyenne de grains, sauf peut-être pour  $TiO_2$ . Les analyses de compositions par microsonde et de diffraction des rayons X combinées indiquent la formation accidentelle de phases de composition  $WTa_xC_2$ ,  $Ta$  et  $AlO_x$ . Les nanoinclusions ajoutées influencent les fractions de ces phases secondaires accidentnelles.

Les mesures de conductivité thermique de réseau des alliages frittés de compositions nominales  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  et  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97} + 1\% \text{ vol.}$  nanoinclusions indiquent une diminution importante. Une diminution de  $\sim 7\%$  est observée dans l'alliage nanostructuré  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  par rapport à l'alliage préparé au four à arc. Une diminution de  $\sim 40\%$  est obtenue dans l'alliage contenant  $+1\% \text{ vol.}$   $SiO_2$  par rapport à l'alliage préparé au four à arc. Les diminutions de conductivités thermiques sont cependant probablement atténuées par la présence de la phase de composition  $WTa_xC_2$ . Cet effet est confirmé dans l'alliage contenant  $+1\% \text{ vol.}$   $C$  pour lequel une valeur supérieure de conductivité thermique est mesurée par rapport aux références.

La composition des nanoinclusions influence aussi les propriétés électroniques. Autour de la température ambiante, les échantillons à base de  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97}$  présente des coefficients Seebeck proches. Les mesures à l'ambiente des concentrations des porteurs et des résistivités indiquent des différences de concentrations de porteurs et de mobilités. Un  $PF = 8 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  est obtenu à l'ambiente dans l'alliage contenant  $+1\% \text{ vol.}$   $SiO_2$ . Ces résultats indiquent que la masse effective dans la série d'alliage  $Fe_2(V_{1-x}Ta_x)_{1,03}Al_{0,97}$  est différente de celle de  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$ . Une optimisation supplémentaire des propriétés est possible dans la série d'alliage  $Fe_2(V_{1-x}Ta_x)_{1,03}Al_{0,97}$ .

Les alliages contenant  $+1\% \text{ vol.}$   $TiO_2$  et  $1\% \text{ vol.}$   $SiO_2$  présentent à l'ambiente un facteur de mérite adimensionnel  $ZT = 0,3$ . L'approche multi-échelle développée au cours de cette thèse a permis d'atteindre l'état de l'art et de dépasser à l'ambiente les valeurs maximales préalablement rapportée dans la littérature. Les différentes études menées au cours de cette thèse ouvrent des perspectives intéressantes pour l'optimisation des propriétés de transport dans les alliages de type  $p$  et de type  $n$  à base de  $Fe_2VAL$ . Il serait intéressant par exemple d'augmenter les fractions volumiques de  $TiO_2$  ou  $SiO_2$  et de modifier le moment de leur ajout au cours du broyage. Une étude de la température de frittage pourrait aussi donner des tailles de grains plus petites, sans nuire à la densité.

## Références

1. A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, *Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects*, Energy Environ. Sci. **2** (5) (2009).
2. J. Callaway, H.C. von Baeyer, *Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity*, Physical Review **120** (4) (1960).
3. E.H. Sondheimer, *The mean free path of electrons in metals*, Advances in Physics **1** (1) (1952).
4. E. Alleno, *Review of the Thermoelectric Properties in Nanostructured Fe<sub>2</sub>VAL*, Metals **8** (11) (2018).
5. Y. Nishino, S. Deguchi, U. Mizutani, *Thermal and transport properties of the Heusler-type Fe<sub>2</sub>VAL<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (0 < x < 0.20) alloys: Effect of doping on lattice thermal conductivity, electrical resistivity, and Seebeck coefficient*, Physical Review B **74** (11) (2006).
6. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, *et al.*, *High thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys*, Science **320** (2008).
7. G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, *et al.*, *Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys*, Nano Letters **8** (12) (2008).
8. M. Mikami, Y. Kinemuchi, K. Ozaki, Y. Terazawa, *et al.*, *Thermoelectric properties of tungsten-substituted Heusler Fe<sub>2</sub>VAL alloy*, Journal of Applied Physics **111** (9) (2012).
9. G. Delaizir, G. Bernard-Granger, J. Monnier, R. Grodzki, *et al.*, *A comparative study of Spark Plasma Sintering (SPS), Hot Isostatic Pressing (HIP) and microwaves sintering techniques on p-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric properties*, Materials Research Bulletin **47** (8) (2012).
10. A. Kallel, *Hot pressing of thermoelectric materials for high temperature energy harvesting*, Université de Grenoble, 2013GRENI096 (2013).
11. D. Ibrahim, V. Ohorodniichuk, C. Candolfi, C. Semprinoschnig, *et al.*, *Improved Thermoelectric Properties in Melt-Spun SnTe*, ACS Omega **2** (10) (2017).
12. R. Thomas, A. Rao, N.S. Chauhan, A. Vishwakarma, *et al.*, *Melt spinning: A rapid and cost effective approach over ball milling for the production of nanostructured p-type Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub> with enhanced thermoelectric properties*, Journal of Alloys and Compounds **781** (2019).
13. L. Gomell, S. Katnagallu, A. Diack-Rasselio, S. Maier, *et al.*, *Chemical segregation and precipitation at anti-phase boundaries in thermoelectric Heusler-Fe<sub>2</sub>VAL*, Scripta Materialia **186** (2020).
14. S. Masuda, K. Tsuchiya, J. Qiang, H. Miyazaki, *et al.*, *Effect of high-pressure torsion on the microstructure and thermoelectric properties of Fe<sub>2</sub>VAL-based compounds*, Journal of Applied Physics **124** (3) (2018).
15. G. Rogl, D. Setman, E. Schafler, J. Horky, *et al.*, *High-pressure torsion, a new processing route for thermoelectrics of high ZTs by means of severe plastic deformation*, Acta Materialia **60** (5) (2012).
16. M. Mikami, A. Matsumoto, K. Kobayashi, *Synthesis and thermoelectric properties of microstructural Heusler Fe<sub>2</sub>VAL alloy*, Journal of Alloys and Compounds **461** (2008).
17. M. Mikami, S. Tanaka, K. Kobayashi, *Thermoelectric properties of Sb-doped Heusler Fe<sub>2</sub>VAL alloy*, Journal of Alloys and Compounds **484** (1-2) (2009).
18. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, *Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications*, Progress in Materials Science **53** (6) (2008).
19. R. Melloul, *Nanostructuration d'un alliage thermoélectrique à bas coût*, Master 2 "Matériaux pour l'énergie et les transports", Université de Créteil (2016).
20. S. Maier, S. Denis, S. Adam, J.-C. Crivello, *et al.*, *Order-disorder transitions in the Fe<sub>2</sub>VAL Heusler alloy*, Acta Materialia **121** (2016).

21. G.K. Williamson, W.H. Hall, *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*, *Acta Metallurgica* **1** (1953).
22. H. Miyazaki, S. Tanaka, N. Ide, K. Soda, *et al.*, *Thermoelectric properties of Heusler-type off-stoichiometric  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  alloys*, *Materials Research Express* **1** (1) (2014).
23. Retsch - Milling & Sieving, *High Energy Ball Mill Emax*, [https://www.youtube.com/watch?v=\\_tO95vyUNcA&ab\\_channel=Retsch-Milling%26Sieving](https://www.youtube.com/watch?v=_tO95vyUNcA&ab_channel=Retsch-Milling%26Sieving) (consulté le 09 décembre 2021).
24. Wikipedia, *Tungsten carbide*, [https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\\_carbide](https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_carbide) (consulté le 09 décembre 2021).
25. S.-u. Din, A. Kaleem, *Vickers hardness study of zirconia partially stabilized with lanthanide group oxides*, *Materials Chemistry and Physics* **53** (1) (1998).
26. C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, *Progress in Materials Science* **46** (2001).
27. M.N. Rahaman, *Grain growth and microstructural control (Ch. 9)*, *Ceramic processing and sintering*, Marcel Dekker, New York (1995).
28. I.W. Chen, X.H. Wang, *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*, *Nature* **404** (6774) (2000).
29. M.S. Benyahia, *Skutterudites thermoélectriques nanostructurées*, Université de Créteil, 2016PESC1088 (2016).
30. W.H. Walton, *Feret's Statistical Diameter as a Measure of Particle Size*, *Nature* **162** (4113) (1948).
31. K. Renard, A. Mori, Y. Yamada, S. Tanaka, *et al.*, *Thermoelectric properties of the Heusler-type  $Fe_2VTa_xAl_{1-x}$  alloys*, *Journal of Applied Physics* **115** (3) (2014).
32. F. Garmroudi, M. Parzer, A. Riss, N. Reumann, *et al.*, *Solubility limit and annealing effects on the microstructure & thermoelectric properties of  $Fe_2V_{1-x}Ta_xAl_{1-y}Si_y$  Heusler compounds*, *Acta Materialia* **212** (2021).
33. R. Franz, G. Wiedemann, *Ueber die Wärme-Leitfähigkeit der Metalle*, *Annalen der Physik* **165** (8) (1853).
34. H. Wang, T. Webb, J.W. Bitler, *Study of thermal expansion and thermal conductivity of cemented WC-Co composite*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **49** (2015).
35. A. Nino, T. Hirabara, S. Sugiyama, H. Taimatsu, *Preparation and characterization of tantalum carbide (TaC) ceramics*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **52** (2015).



## Conclusion générale

Les matériaux thermoélectriques permettent la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique utile ou inversement. Le composé thermoélectrique de référence  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , bien que présentant des propriétés thermoélectriques très intéressantes à température ambiante ( $PF_{max} = 4,9 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  et  $ZT = 1$ ) est constitué d'éléments chimiques toxiques et rares. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit traite de l'alliage d'Heusler  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , qui est lui constitué d'éléments chimiques peu toxiques et abondants. Bien que présentant des propriétés de transport électronique intéressantes à température ambiante (facteur de puissance  $PF_{max} > 5 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$ ), sa conductivité thermique ( $\lambda$ ) doit être fortement diminuée pour pouvoir concurrencer  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . C'est dans ce cadre que s'inscrit le sujet de cette thèse. Pour atteindre cet objectif général, il est nécessaire de diffuser une large portion du spectre des phonons transportant la chaleur. C'est pourquoi une approche « multi-échelle » est mise en œuvre. Des obstacles diffuseurs des phonons sont introduits dans le matériau aux échelles atomiques, nanométriques et mésoscopiques.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'étude des substitutions élémentaires dans  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Deux types de substitutions, à savoir l'auto-substitution et les substitutions par des atomes « lourds » sont explorées. Les auto-substitutions dans les séries  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2+x}\text{VAl}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$  sont menées pour des valeurs telles que  $-0,1 \leq x \leq 0,1$ . Dans ces séries, des défauts d'antisite se forment et modifient la nature et la concentration des porteurs de charge. Ces études indiquent que la première série présente, pour les trous et les électrons, les meilleures valeurs de facteurs de puissance et de facteurs de mérite adimensionnels. A température ambiante,  $PF = 3,20 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$  de type  $p$  et  $PF = 5,84 \text{ mW}/(\text{m K}^2)$  dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  de type  $n$ . Ces résultats sont expliqués par une valeur élevée de la mobilité des trous ( $38,4 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ) pour  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$  et par une forte masse effective des électrons dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  ( $m^* = 13,7 m_e$ ). Pour ces alliages de type  $n$ , la concentration électronique est effectivement optimisée pour la composition  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$ . Pour les alliages de type  $p$ , l'optimum de concentration calculé est différent de la concentration en trous de  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,985}\text{Al}_{1,015}$ . La difficulté de l'optimisation de la concentration de porteurs pour ce type de conduction provient de concentration assez élevée (de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) de défauts d'antisites « natifs ». En plus de l'optimisation de la concentration des porteurs, les auto-

substitutions permettent une diffusion des phonons à l'échelle atomique. Dans les trois séries d'alliage auto-substitués, une diminution de la conductivité thermique totale, liée à une diminution de la conductivité thermique de réseau est observée. Pour intensifier la diffusion des phonons, des substitutions de V par (Ta, Sn) ont été réalisée. Ces dernières permettent d'obtenir une conductivité thermique de réseau  $\lambda_r = 10 \text{ W/(m K)}$  dans  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  et de compléter le travail d'optimisation des propriétés thermoélectriques à l'échelle atomique dans les alliages de type *n*. Pour les alliages de type *p*, les substitutions de Al par Ti dans  $\text{Fe}_{2,03}\text{V}_{0,97-x}\text{Ti}_x\text{Al}$  donnent à l'ambiante des facteurs de puissance  $PF = 4,05 \text{ mW/(m K}^2)$  pour  $x = 0,05$  et  $x = 0,01$ . Ce facteur de puissance est le plus grand obtenu pour ce type de porteurs. Une étude de la limite de solubilité de Ti et de la concentration de porteurs optimale permettrait d'obtenir des propriétés intéressantes pour un alliage de type *p*.

La seconde partie de la thèse est consacrée à l'étude des équilibres de phases, dans le diagramme ternaire Fe-Al-V, autour de la composition stœchiométrique  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . L'idée sous-jacente de cette étude est la précipitation d'une phase secondaire nanométrique dans la matrice principale  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , de façon à diffuser les phonons à cette échelle. L'influence des précipités de la seconde phase sur la conductivité thermique est ainsi étudiée. Cette investigation a permis de préciser l'extension du domaine monophasé de la phase de structure cristalline  $\text{L}2_1$ , celle de  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , dans le diagramme ternaire. De plus, un équilibre diphasé entre cette phase et des nanoprecipités d'une seconde phase est observé dans un alliage riche en fer, de composition nominale  $\text{Fe}_{2,32}\text{V}_{0,84}\text{Al}_{0,84}$ . Bien que présentant une faible conductivité thermique de réseau  $\lambda_r = 10 \text{ W/(m K)}$ , le coefficient Seebeck de ce nanocomposite  $\alpha \sim 0 \mu\text{V/K}$  est cependant trop faible. La diffusion des phonons à l'échelle nanométrique, au travers de la précipitation d'une seconde phase, n'est donc pas une approche à combiner aux effets obtenus à d'autres échelles pour diminuer la conductivité thermique dans  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ .

La troisième partie de la thèse est consacrée à la diminution de la taille des grains dans les alliages de compositions  $\text{Fe}_2\text{V}_{1,03}\text{Al}_{0,97}$  et  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97}$  et  $\text{Fe}_2\text{V}_{0,96}\text{Ta}_{0,07}\text{Al}_{0,97} + 1 \%$  volumique de nano-inclusions. Dans cette partie, les méthodes de synthèse et de mise en forme des alliages sont le broyage mécanique et le frittage flash. Les premières études de broyage sont réalisées dans des jarres de broyage en acier et en zircone. Les contaminations observées sur la poudre ont conduit à l'utilisation de jarres en carbure de tungstène, de plus grande dureté. L'étude de la microstructure des alliages frittés indique des tailles moyennes de grains de l'ordre du micromètre et la présence d'une phase secondaire de composition  $\text{WTa}_x\text{C}_2$ . L'étude des propriétés de transport thermique des alliages frittés indique des diminutions importantes de la

conductivité thermique de réseau  $\lambda_r$ . Ces diminutions sont cependant atténuées par la présence de la phase secondaire  $WTa_xC_2$ , de plus grande conductivité thermique. L'étude des propriétés de transport électronique indiquent pour certaines compositions (+ 1 %  $TiO_2$  et + 1 %  $SiO_2$ ), des diminutions importantes de la résistivité électrique. Ces diminutions sont attribuées à des variations de la concentration des porteurs dans ces échantillons. Ces variations indiquent également que la masse effective des électrons dans la série d'alliages de type  $n$   $Fe_2(V_{1-x}Ta_x)_{1,03}Al_{0,97}$  est différente de celle dans  $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$  : une optimisation de la concentration électronique et du facteur de puissance est possible. Ces propriétés de transport combinées permettent d'atteindre un  $ZT = 0,3$  à la température ambiante dans  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97} + 1\% \text{ vol. } TiO_2$  et dans  $Fe_2V_{0,96}Ta_{0,07}Al_{0,97} + 1\% \text{ vol. } SiO_2$ .

A la fin de cette thèse, les propriétés thermoélectriques des alliages à base de  $Fe_2VAl$  ont atteint l'état de l'art. L'approche multi-échelle permet, de manière méthodique, de diffuser efficacement les phonons et de diminuer la conductivité thermique. L'ensemble de ces résultats ouvre des perspectives intéressantes pour l'amélioration des propriétés thermoélectriques de  $Fe_2VAl$  à la fois de type  $p$  et de type  $n$ .