

Amélioration des performances thermoélectriques de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ par co-dopage

Ilhame Assahsahi

¹National Institute of Materials Physics
Magurele, Romania

²ENSA, Ibn Tofail University Kenitra,
Morocco

<https://orcid.org/0000-0002-7154-8730>

ilhame.assahsahi@infim.ro

Aurelian-Catalin Galca

National Institute of Materials Physics
Magurele, Romania

<https://orcid.org/0000-0002-1914-4210>

Bogdan Popescu

National Institute of Materials Physics
Magurele, Romania

<https://orcid.org/0000-0001-7195-1602>

Magdalena Galatanu National

Institute of Materials Physics

Magurele, Romania

<https://orcid.org/0000-0003-3984-6727>

Driss Zejli

ENSA, Ibn Tofail University

Kenitra, Morocco

<https://orcid.org/0000-0002-9207-3682>

Rachid El Bouayadi ENSA,

Ibn Tofail University

Kenitra, Morocco

<https://orcid.org/0009-0005-5389-1809>

Andrei Galatanu

National Institute of Materials Physics Magurele,
Romania <https://orcid.org/0000-0001-8474-8259>

Résumé—L'optimisation des performances thermoélectriques des solutions solides $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ passe par un contrôle précis de leur composition et de leur microstructure. Dans ce cadre, nous avons élaboré des composés $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ par fusion des éléments constitutifs, suivie d'un broyage manuel et d'une densification par *Spark Plasma Sintering* (SPS), puis nous avons étudié l'effet du co-dopage par des éléments de transition. L'introduction combinée de Sb avec V ou Y s'est révélée particulièrement efficace, entraînant une forte augmentation de la concentration en porteurs de charge et une conductivité électrique pouvant atteindre $2035 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour l'échantillon co-dopé au V et Sb. Bien que le co-dopage augmente la contribution électronique à la conductivité thermique, une réduction globale de la conductivité thermique à haute température a été observée, conduisant à un facteur de mérite thermoélectrique $ZT > 1$ à haute température.

Mots-clés—Siliciures de magnésium, propriétés thermoélectriques, co-dopage, *Spark Plasma Sintering* (SPS)

I. INTRODUCTION

Le marché actuel et les réglementations en matière de sécurité ont orienté la recherche et le développement de matériaux thermoélectriques vers des solutions économiques et respectueuses de l'environnement. Dans ce contexte, les composés à base de magnésium, en particulier les solutions solides $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, apparaissent comme des candidats prometteurs grâce à leur faible coût, leur abondance, leur non-toxicité et leur faible densité [1],[2]. Cependant, leurs performances thermoélectriques restent limitées par de faibles valeurs de ZT . Pour pallier cette limite, l'optimisation de la concentration en porteurs de charge par dopage constitue une stratégie efficace, permettant d'ajuster simultanément la conductivité électrique et le coefficient Seebeck. Dans la présente étude, nous nous intéressons aux solutions solides de type n $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ co-dopées avec (V, Sb) et (Y, Sb), et nous examinons en détail leurs propriétés thermoélectriques.

II. MÉTHODES ET MATÉRIAUX

A. Synthèse des matériaux

La synthèse a été entreprise en mélangeant les précurseurs Mg (99,9 %), Si (99,9 %) et Sn (plus de 99,9%), Sb (99,98 %), V (99,9 %) et Y (99,9 %) selon les proportions stœchiométriques $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_{0.4-y}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_y$ ($M = \text{V}, \text{Y}$; $x = \{0, 0,02\}$; $y = \{0, 0,015\}$) (Tableau 1), avec un excès de 5 % de Mg pour compenser son évaporation à haute température. Ces

mélanges ont été placés dans des creusets en graphite revêtus de feuille de graphite, scellés sous vide dans des tubes en quartz, puis chauffés dans un four tubulaire vertical à 1000°C pendant 3 h, avec un palier de 20 min pour homogénéisation, suivi d'une trempe dans l'eau à température ambiante. Les poudres obtenues ont ensuite été densifiées par frittage SPS (*Spark Plasma Sintering*), environ 3 grammes de poudre ont été introduits dans un moule en graphite, chauffés à 750°C , maintenus 15 min, puis refroidis à $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à température ambiante [3].

B. Caractérisations

La structure cristalline et la composition de phase des échantillons ont été analysées par diffraction des rayons X, et les diagrammes de diffraction ont été affinés par la méthode de Rietveld pour une caractérisation structurale précise. La microstructure et la distribution élémentaire ont été examinées par microscopie électronique à balayage à émission de champ, équipée d'un détecteur EDX. La conductivité électrique et le coefficient Seebeck ont été mesurés simultanément à l'aide d'un système Nemesis SBA 458 (Netzsch). La concentration et la mobilité des porteurs de charge ont été déterminées par la méthode de van der Pauw avec un pont de résistance AC Lakeshore 370. La diffusivité thermique a été évaluée par la méthode du flash laser (LFA-457, Netzsch), et la densité des échantillons a été mesurée par la méthode d'Archimède.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

A. Caractérisation structurale et microstructurale

La composition des phases formées a été examinée sur les poudres issues des échantillons frittés. Les diffractogrammes DRX, présentés à la Fig. 1 ont été affinés selon la méthode de Rietveld. Les paramètres cristallins et fractions de phase sont résumés dans le tableau 1. Les échantillons dopés et co-dopés au vanadium, $\text{Mg}_{2.08}\text{V}_{0.02}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ et $\text{Mg}_{2.08}\text{V}_{0.02}\text{Si}_{0.385}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.015}$, présentent une structure biphasiques: la phase principale, riche en Sn, représente plus de 98 % en abondance, tandis que la phase secondaire présente une composition proche de Mg_2Si . L'affinement Rietveld montre que les deux phases cristallisent dans la structure cubique de type anti-fluorite, groupe d'espace $Fm-3m$ (PDF 04-005-2920). En revanche, les échantillons incorporant du yttrium, $\text{Mg}_{2.08}\text{Y}_{0.02}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ et $\text{Mg}_{2.08}\text{Y}_{0.02}\text{Si}_{0.385}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.015}$, sont multiphasiques.

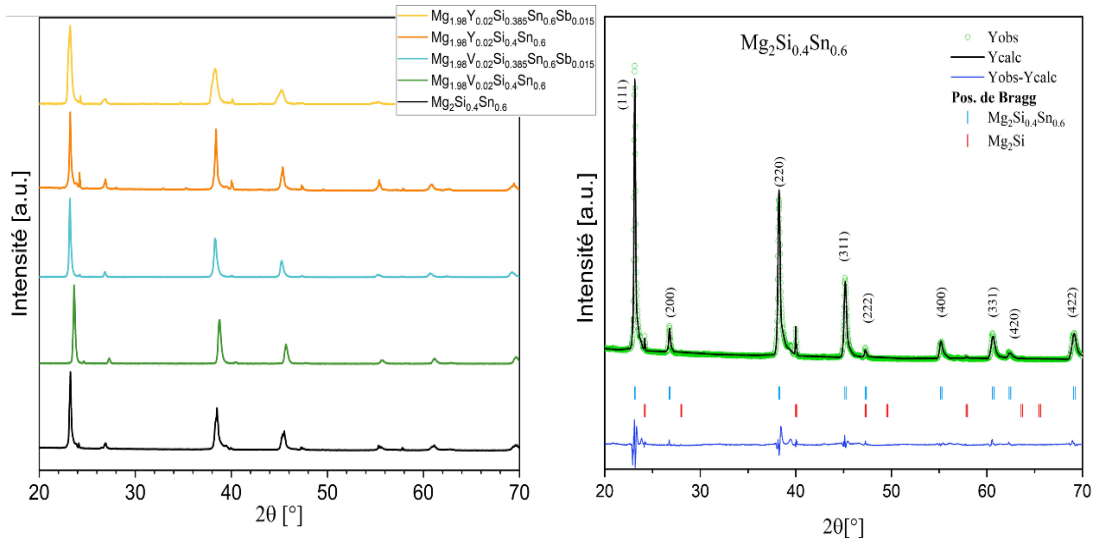


Fig. 1. DRX à température ambiante des poudres de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ dopés à V-Sb et Y-Sb après frittage SPS.

TABLEAU 1. RÉSULTAT DE L'AFFINEMENT STRUCTURAL POUR LES PHASES DES ÉCHANTILLONS $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_{0.4-y}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_y$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Y}$, $x=\{0; 0,02\}$, $y=\{0; 0,02\}$), OBTENUES À PARTIR DE L'AFFINEMENT DE RIETVELD DES DIAGRAMMES DRX

Échantillon			Phase	a(Å)	f (%)	Rwp	GoF
Code	x	y					
MSS	0	0	PP ^a	6,651(8)	98,39	28,5	7,8
			PS ^b	6,371(2)	1,61		
MYSS	0,02	0	PP	6,635(1)	87,89	25,1	3,3
			PS	6,370(0)	12,11		
MYSSS	0,02	0,015	PP	6,650(0)	89,31	23,4	1,7
			PS	6,378(0)	9,19		
			PS ^c (Si ₂ Y)	a,b = 3,838(7) c = 4,145(2)	1,49		
MVSS	0,02	0	PP	6,649(4)	98,65	30,3	5,6
			PS	6,391(8)	1,35		
MVSSS	0,02	0,015	PP	6,646(2)	98,05	26,2	4,7
			PS	6,379(9)	1,95		

^a. PP : phase principale, ^b. PS : phase secondaire (Mg_2Si), ^c. PS : phase secondaire (Si_2Y – voir le manuscrit pour détails)

Les diagrammes DRX révèlent deux phases dominantes de type $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, avec une phase principale riche en Sn représentant plus de 87 % et une phase secondaire de type Mg_2Si représentant plus de 9 %. De plus, de faibles pics correspondant à la phase Si_2Y (hexagonale, P6/mmm) indiquent que l'yttrium réagit partiellement avec le silicium, formant une phase secondaire Si-Y représentant environ 1,5 % du matériau.

La microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX a été effectuée sur les échantillons densifiés et polis $\text{Mg}_{2.08}\text{V}_{0.02}\text{Si}_{0.385}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.015}$, $\text{Mg}_{2.08}\text{Y}_{0.02}\text{Si}_{0.385}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.015}$. Les images MEB et les cartographies élémentaires correspondantes sont présentées à la Fig. 2. Les échantillons montrent une densité élevée et mettent en évidence deux régions distinctes en termes de composition. Les observations révèlent également la présence d'une phase $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ micrométrique, riche en silicium, dispersée dans la matrice principale [4]. Pour les échantillons dopés, les analyses confirment l'intégration des atomes dopants : Sb et V pour

l'échantillon MVSSS, et Y et Sb pour l'échantillon MYSSS. La répartition de Sb et V dans la phase principale est homogène, tandis que l'yttrium réagit partiellement avec le silicium pour former une phase secondaire Si-Y.

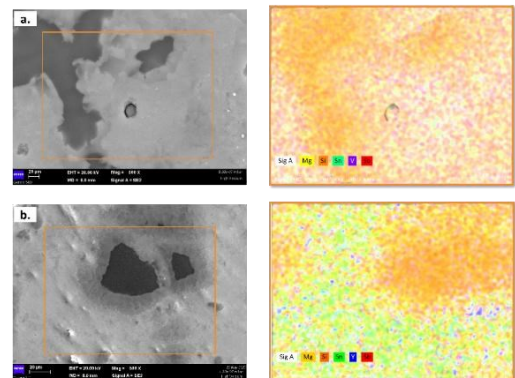


Fig. 2. Micrographes MEB et la distribution élémentaire des (a) : $\text{Mg}_{2.08}\text{V}_{0.02}\text{Si}_{0.385}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.015}$; (b) $\text{Mg}_{2.08}\text{Y}_{0.02}\text{Si}_{0.385}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.015}$.

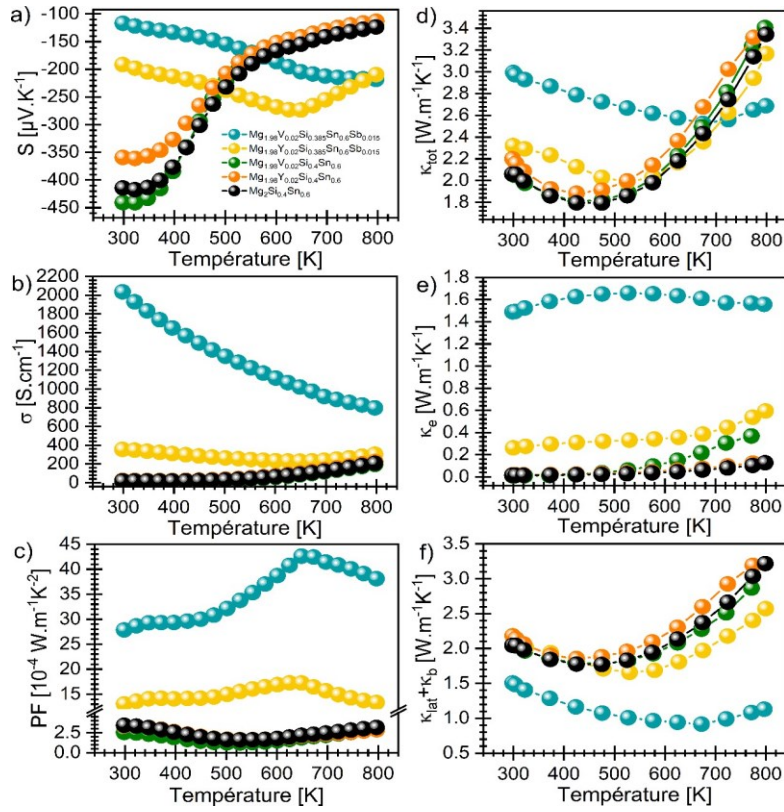


Fig. 3. Dépendance en température (a) du coefficient Seebeck S , (b) de la conductivité électrique σ , (c) du facteur de puissance PF , (d) de la conductivité thermique κ_{tot} , (e) de la contribution électronique κ_e à la conductivité thermique, et (f) de la combinaison de $\kappa_{lat} + \kappa_b$, des échantillons $Mg_{2-x}M_xSi_{0.385}Sn_{0.6}Sb_{0.015}$ ($M=V, Y, x = \{0; 0,02\}, Y = \{0; 0,015\}$).

B. Propriétés thermoélectriques

Les paramètres de transport à température ambiante des échantillons densifiés sont présentés dans le tableau 2. Les valeurs négatives des coefficients de Hall et de Seebeck confirment que les électrons constituent les porteurs de charge majoritaires. Le dopage exclusif au vanadium ou à l'yttrium n'a pas entraîné l'amélioration attendue de la conductivité électrique, probablement en raison de la faible teneur en dopant, insuffisante pour modifier significativement les propriétés du matériau. L'introduction simultanée de Y et de V semble par ailleurs réduire la mobilité des porteurs, effet attribué à la diffusion supplémentaire induite par ces éléments. En revanche, l'ajout d'antimoine exerce une influence marquée : il augmente fortement la concentration en porteurs, d'un ordre de grandeur pour $Mg_{2.08}Y_{0.02}Si_{0.385}Sn_{0.6}Sb_{0.015}$ et de deux ordres pour $Mg_{2.08}V_{0.02}Si_{0.385}Sn_{0.6}Sb_{0.015}$, ce qui se traduit par une nette augmentation de la conductivité électrique ($\sigma = en\mu$), particulièrement prononcée pour l'échantillon co-dopé au V et Sb.

TABLEAU 2. PARAMÈTRES DE TRANSPORT A TEMPÉRATURE AMBIANTE

Échantillon	n (cm^{-3})	R_H ($cm^3.C^{-1}$)	μ ($cm^2.V^{-1}s^{-1}$)	S ($\mu V.K^{-1}$)	σ ($S.cm^{-1}$)
MSS	$1,22 \cdot 10^{18}$	-5,11	85,35	-414	15,98
MVSSS	$1,41 \cdot 10^{20}$	-4,42	61,83	-117	2035,00
MVSS	$1,09 \cdot 10^{18}$	-5,72	50,27	-441	13,05
MYSSS	$3,99 \cdot 10^{19}$	-0,156	30,88	-191	355,79
MYSS	$2,32 \cdot 10^{18}$	-2,7	59,05	-359	26,09

La Fig. 3 représente la dépendance en température (a) du coefficient Seebeck (S), (b) de la conductivité électrique (σ), (c) du facteur de puissance, (d) de la conductivité thermique

(e) de la contribution électronique κ_e à la conductivité thermique, et (f) de la combinaison de $\kappa_{lat} + \kappa_b$. Pour tous les échantillons, S reste négatif sur l'ensemble de la plage étudiée (Fig. 3(a)), confirmant un transport de type n. L'échantillon co-dopé MVSSS, caractérisé par une forte concentration en porteurs, montre des valeurs de $|S|$ réduites et un comportement typique des semi-conducteurs fortement dopés. En revanche, le composé co-dopé MYSSS présente des valeurs de S plus élevées, mais sa courbe $S(T)$ révèle un fléchissement au-delà de 600 K, lié à l'activation des porteurs intrinsèques. Cette conduction mixte réduit l'amplitude du Seebeck effectif, conséquence directe de la plus faible densité de porteurs dans cet échantillon.

La conductivité électrique de l'échantillon non dopé Fig.3(b) suit le comportement typique d'un semi-conducteur intrinsèque, avec une augmentation de $\sigma(T)$ avec la température. L'introduction de Y ou V seul n'a que peu d'effet, tandis que le co-dopage avec Sb entraîne une légère amélioration liée à l'accroissement de la concentration en porteurs. L'effet le plus prononcé est observé pour l'échantillon co-dopé MVSSS, présentant un comportement de semi-conducteur fortement dopé avec des valeurs élevées de σ , dues à la concentration accrue en porteurs ($\sim 10^{20}$).

Le facteur de puissance, calculé à partir de S et σ , Fig.3(c), augmente avec la température. Le composé co-dopé MYSSS, malgré un coefficient Seebeck relativement élevé, ne présente pas de FP significatifs en raison de sa faible conductivité électrique. La valeur maximale de FP est observée pour l'échantillon co-dopé Sb-V, atteignant $42,61 \cdot 10^{-4} W.m^{-1}K^{-2}$ à 650 K contre seulement $17,25 \cdot 10^{-4} W.m^{-1}K^{-2}$ à 625 K pour l'échantillon co-dopé MYSSS. Cette différence résulte principalement d'une conductivité électrique environ cinq fois

plus élevée pour le composé co-dopé MVSSS, tandis que les coefficients Seebeck restent comparables.

L'analyse de la conductivité thermique Fig. 3(d-f) montre que tous les échantillons présentent des valeurs proches de celles du composé non dopé, à l'exception de l'échantillon co-dopé MVSSS, dont la contribution électronique accrue augmente la conductivité totale, décroissant avec la température. À haute température, la diminution de $\kappa_{lat} + \kappa_b$ est principalement due à la réduction de la conduction bipolaire (κ_b), résultant de l'augmentation des porteurs majoritaires et de la baisse des porteurs minoritaires [5].

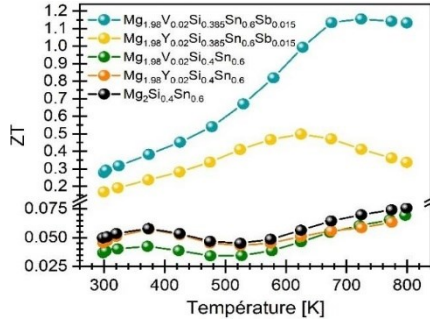


Fig. 4. Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température des échantillons $Mg_{2-x}M_xSi_{0.4-y}Sn_{0.6}Sb_y$ ($M=V, Y, x=\{0; 0.02\}, y=\{0; 0.015\}$)

Le facteur de mérite adimensionnel ZT des échantillons est présenté à la Fig. 4. Comme prévu, l'échantillon co-dopé MVSSS présente les valeurs les plus élevées de ZT, résultat de ses performances électriques optimisées ($PF \sim 42,61 \cdot 10^{-4} Wm^{-1}K^{-2}$ à 650 K) et de la réduction de la conductivité thermique à haute température. Ce composé atteint un ZT maximal d'environ $\sim 1,15$, supérieur à celui du matériau non dopé et à celui de l'échantillon MYSSS. Malgré des valeurs de Seebeck plus élevées, la conductivité électrique limitée de ce dernier réduit son ZT, en raison de la formation d'une phase secondaire Si_2Y , partiellement non incorporée dans la phase principale $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, limitant ainsi l'efficacité du dopage par Y.

IV. CONCLUSION

En conclusion, le co-dopage de $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ par Sb associé à V ou Y induit une forte augmentation de la concentration en porteurs de charge, se traduisant par une nette

amélioration des propriétés de transport électrique. L'échantillon Sb-V présente les meilleures performances, avec une conductivité électrique élevée ($\sim 2035 S \cdot cm^{-1}$) et un facteur de puissance maximal de $42,61 \cdot 10^{-4} Wm^{-1}K^{-2}$ à 650 K. Malgré une contribution électronique accrue à la conductivité thermique, celle-ci reste modérée à haute température, permettant de maintenir un bon compromis transport thermique/électrique. En conséquence, un facteur de mérite $ZT \sim 1,15$ à 723 K est atteint pour l'échantillon co-dopé Sb-V, confirmant l'efficacité du co-dopage comme stratégie d'optimisation des performances thermoélectriques des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$.

REMERCIEMENTS

I.A. remercie le Ministère des Affaires Etrangères de Roumanie et l'Agence universitaire de la Francophonie pour les bourses de recherche et de mobilité *Eugen Ionescu*. Les auteurs expriment leur gratitude au Ministère roumain de l'Education et de la Recherche, pour le soutien financier apporté dans le cadre du Programme *Nucleu* PN23080303 (contrat n° 28N/12.01.2023).

RÉFÉRENCES

- [1] W. Liu, K. Yin, Q. Zhang, C. Uher, and X. Tang, "Eco-friendly high-performance silicide thermoelectric materials," *Natl Sci Rev*, vol. 4, no. 4, pp. 611–626, 2017, doi: 10.1093/nsr/nwx011.
- [2] G. Kim, H. Shin, J. Lee, and W. Lee, "A Review on Silicide-Based Materials: Thermoelectric and Mechanical Properties," *Metals and Materials International*, no. 0123456789, 2020, doi: 10.1007/s12540-020-00609-9.
- [3] I. Assahsahi *et al.*, "Influence of the synthesis parameters on the transport properties of $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ solid solutions produced by melting and spark plasma sintering," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 163, p. 110561, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110561.
- [4] M. Yasseri *et al.*, "Solid solution formation in $Mg_2(Si,Sn)$ and shape of the miscibility gap," *Acta Mater*, vol. 185, pp. 80–88, 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2019.11.054.
- [5] H. S. Kim, K. H. Lee, and S. il Kim, "Understanding bipolar thermal conductivity in terms of concentration ratio of minority to majority carriers," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 14, pp. 639–646, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.06.087.