

**\*\* Sommaire \*\***

***Introduction générale*.....1**

**\***  
**\*\***

**Chapitre 1**

***La thermoélectricité et les oxydes de cobalt à structure lamellaire désaccordée***

**A- Généralités sur la thermoélectricité.....**

**.....4    *A-1 Historique*.....**

**.....4    *A-2 Les effets thermoélectriques*.....**

**.....5            A-2-1 L'effet Seebeck .....**

**.....5**

**A-2-2 L'effet Peltier.....6**

**A-2-3 L'effet Thomson.....6**

***A-3 Dispositifs thermoélectriques*.....7**

***A-4 Applications*.....8**

**A-4-1 Application en mode « génération de courant ».....8**

A-4-2 Application en mode « réfrigération » .....	8
<i>A-5 Choix des matériaux</i> .....	
.....	9
A-5-1 Optimisation des matériaux thermoélectriques .....	9
A-5-2 Oxydes pour la thermoélectricité .....	11
<b>B- Les oxydes de cobalt à structure lamellaire désaccordée</b> .....	
.....	12
<i>B-1 Historique</i> .....	12
<i>B-2 Structure cristallographique</i> .....	12
<i>B-3 Propriétés thermoélectriques de l'oxyde <math>Ca_3Co_4O_9</math></i> .....	14
B-3-1 Pouvoir thermoélectrique dans les oxydes de cobalt .....	
.....	14
B-3-2 Anisotropie de la résistivité électrique .....	16
B-3-3 Les céramiques texturées .....	17
<i>B-4 Amélioration des propriétés électriques</i> .....	17
B-4-1 Choix du mode de synthèse .....	18
B-4-2 Choix du procédé de mise en forme .....	18
B-4-3 Choix du frittage .....	19
B-4-4 Choix des substitutions .....	19
<b>Problématique</b> .....	21

## Chapitre 2

### *Procédé de texturation par frittage forgeage et techniques d'analyse*

<b>A- Choix du procédé de mise en forme</b> .....	
.....	<b>22</b>
<b>B- Frittage forgeage de l'oxyde <math>\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9</math></b> .....	
.....	<b>24</b>
<i>B-1 Principe</i> .....	
.....	<b>24</b>
<i>B-2 Appareillage</i> .....	<b>24</b>
<i>B-3 Paramètres de frittage-forgeage</i> .....	<b>25</b>
<b>C- Caractérisations structurales</b> .....	
.....	<b>27</b>
<i>C-1 Microscopie électronique à balayage</i> .....	<b>27</b>
<i>C-2 Diffraction des rayons X</i> .....	<b>29</b>
<i>C-3 Analyse de texture cristallographique</i> .....	<b>30</b>
C-3-1 Principe.....	<b>30</b>
C-3-2 Procédure expérimentale de la diffraction neutronique.....	<b>31</b>
C-3-3 Procédure expérimentale de la diffraction de rayons X pour l'analyse de texture cristallographique.....	
.....	<b>42</b>

<b>D- Caractérisations thermoélectriques.....</b>	
.....	<b>43</b>
<i>D-1 Résistivité électrique.....</i>	<i>43</i>
<i>D-2 Mesure du pouvoir thermoélectrique.....</i>	<i>44</i>

\*  
\*\*

### Chapitre 3

#### *Optimisation du procédé d'élaboration des matériaux*

<b>A- Formation de la phase <math>\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9</math>.....</b>	
.....	<b>49</b>
<b>B- Préparation de la poudre précurseur.....</b>	
.....	<b>50</b>
<i>B-1 Mélangeage broyage .....</i>	
.....	<i>50</i>
B-1-1 Pour la synthèse en voie liquide.....	50
B-1-2 Pour la synthèse en voie solide.....	51
<i>B-2 Calcination .....</i>	<i>51</i>

<b><i>B-3 Granulométrie de la poudre précurseur</i></b> .....	
.....	<b>51</b>
<b><i>B-4 Mise en forme</i></b> .....	
.....	<b>54</b>
<b>B-4-1 Pressage isostatique</b> .....	<b>54</b>
<b>B-4-2 Pressage uniaxial</b> .....	<b>54</b>
<b><i>B-5 Frittage conventionnel</i></b> .....	<b>54</b>
<b><i>B-6 Propriétés thermoélectriques</i></b> .....	<b>56</b>
<b>B-6-1 Influence du « mélangeage broyage » sur la résistivité électrique</b> .....	<b>56</b>
<b>B-6-2 Influence de la mise en forme sur la résistivité électrique</b> .....	
.....	<b>57</b>
<b>C- Frittage Forgeage</b> .....	
.....	<b>58</b>
<b><i>C-1 Procédure expérimentale</i></b> .....	<b>58</b>
<b><i>C-2 Pression appliquée</i></b> .....	<b>59</b>
<b>C-2-1 Microstructures</b> .....	<b>59</b>
<b>C-2-2 Analyse de texture et résistivité électrique</b> .....	<b>61</b>
<b><i>C-3 Temps de palier</i></b> .....	<b>64</b>
<b>C-3-1 Microstructures</b> .....	<b>64</b>
<b>C-3-2 Analyse de texture et résistivité électrique</b> .....	<b>66</b>
<b>D- Autres méthodes de préparation d'échantillons Co349</b> .....	
.....	<b>68</b>

<b><i>D-1 Frittage flash : “Spark Plasma Sintering”(SPS)</i></b> .....	<b>68</b>
<b>D-1-1 Principe</b> .....	<b>68</b>
<b>D-1-2 Etat de l’art de la mise en forme de Co349 par SPS</b> .....	
.....	<b>69</b>
<b>D-1-3 Résultats</b> .....	<b>70</b>
<b>D-1-4 Conclusion</b> .....	<b>73</b>
<b><i>D-2 Alignement sous champ magnétique</i></b> .....	<b>73</b>
<b>D-2-1 Principe</b> .....	<b>73</b>
<b>D-2-2 Résultats</b> .....	<b>75</b>
<b>E- Conclusion</b> .....	<b>77</b>

\*

\*\*

## Chapitre 4

### *Substitutions et mesures à hautes températures*

<b>A- Origine des performances thermoélectriques dans la phase Co349</b> .....	<b>78</b>
<b><i>A-1 Cobaltite de type <math>Na_xCoO_2</math></i></b> .....	<b>78</b>
<b><i>A-2 « Misfits »</i></b> .....	<b>80</b>
<b>A-2-1 Misfits de type n = 4</b> .....	<b>81</b>
<b>A-2-2 Co349</b> .....	<b>83</b>

(a) Pouvoir thermoélectrique.....	83
(b) Résistivité électrique.....	84
<b>B-Substitutions.....</b>	<b>84</b>
<i>B-1 Etat de l'art.....</i>	<i>85</i>
<i>B-2 Substitution sur le site du calcium.....</i>	<i>87</i>
B-2-1 Méthode expérimentale.....	87
B-2-2 Diffraction des rayons X.....	88
B-2-3 Pouvoir thermoélectrique.....	89
B-2-4 Résistivité électrique.....	92
B-2-5 Conclusion.....	94
B-3 Analyse de texture.....	95
<b>C- Propriétés thermoélectriques à hautes températures .....</b>	<b>.....</b>
.....	<b>96</b>
<i>C-1 Procédure expérimentale.....</i>	<i>96</i>
<i>C-2 Résultats.....</i>	<i>97</i>
C-2-1 Résistivité électrique.....	97
C-2-2 Coefficient Seebeck.....	98
C-2-3 Conductivité thermique.....	100
<b>D- Conclusion.....</b>	<b>101</b>

*Conclusion* .....103

\*  
\*\*

*Perspectives* .....105

\*  
\*\*

*Références bibliographiques* .....109

## Introduction générale

Depuis les engagements internationaux (réduction des gaz à effet de serre) signés lors du protocole de Kyoto (1997), la recherche de nouvelles sources d'énergie non polluantes est devenue un enjeu majeur de nos sociétés. Pour preuve, il y a deux ans, un projet de loi (n° 2005-781, J.O n°163 du 14 juillet 2005, p. 11570) d'orientation de la politique énergétique stipule que : "La France doit développer fortement les énergies renouvelables" et "réduire les usages énergétiques responsables de la pollution atmosphérique et de l'aggravation de l'effet de serre". C'est pourquoi la génération d'électricité à partir de la chaleur perdue par le biais de dispositifs de conversion thermoélectrique (effet Seebeck) apparaît à ce jour comme un réservoir d'énergie propre.

La thermoélectricité qui permet la conversion directe et réciproque entre énergies thermique et électrique, bien que ne pouvant être considérée comme une source d'énergie comme le sont le nucléaire, l'hydraulique ou l'éolien, peut toutefois apporter une contribution non négligeable à la diminution de ces nuisances: les modules thermoélectriques, fonctionnant en présence d'un gradient thermique, peuvent permettre la récupération des énergies perdues (cheminées d'incinérateurs, poêles domestiques, pot d'échappement de voitures,...). Ils constituent une source d'énergie non polluante (aucune production de CO<sub>2</sub>), pouvant fonctionner durant de très longues périodes sans entretien particulier (exemple des sondes spatiales) et ne générant aucune vibration puisque le système ne comporte aucune partie mobile.

La conversion thermoélectrique de l'énergie, bien que découverte il y a plus d'un siècle, n'a pas trouvé à ce jour d'applications industrielles généralisées du fait de son faible rendement (inférieur à 10 %). Ainsi, jusqu'à ces dernières années, les matériaux utilisables à température ambiante ont été Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ainsi que Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ou le système Pb(Sn)Te aux températures intermédiaires et les composés du système Si-Ge pour les hautes températures. Certains de ces composés comportent des éléments nocifs pour l'environnement et la plupart ne sont pas stables pour une utilisation à l'air. D'où l'intérêt d'utiliser des oxydes thermoélectriques, matériaux stables dans les conditions atmosphériques et à haute température.

En effet, depuis la découverte dans les années 1990 des performances thermoélectriques de certaines familles d'oxydes, un intérêt grandissant s'est porté pour ce type de matériaux.

Parmi les familles d'oxydes thermoélectriques découvertes, les composés oxydes à structure lamellaire désaccordée retiennent l'attention des chercheurs. Non seulement ces matériaux furent les premiers à présenter des performances proches des composés habituellement utilisés, mais l'absence d'éléments chimiques nocifs en font d'excellents candidats pour des applications.

Plus particulièrement, le composé  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (Co349) est très prometteur. Celui-ci présente un pouvoir thermoélectrique élevé ainsi qu'une résistivité électrique de type métallique à l'ambiante et a l'avantage d'être stable à l'air et à haute température.

L'amélioration des propriétés thermoélectriques de Co349 passe par l'obtention de céramiques denses et texturées. La microstructure doit être exempte de porosité et caractérisée par des grains alignés pouvant faciliter le passage du courant et ainsi diminuer la résistivité électrique.

Le but de ce travail est donc de densifier et texturer des céramiques Co349 en utilisant la méthode de frittage forgeage afin d'atteindre des résistivités électriques les plus faibles possibles. L'amélioration de la texture et l'optimisation des propriétés thermoélectriques de Co349 par des substitutions constituent les axes principaux de ce sujet de thèse.

Ce mémoire écrit en quatre parties, retrace les différentes étapes de mon travail pendant ces trois dernières années :

Le chapitre 1 contient quelques généralités sur les effets thermoélectriques ainsi qu'une brève approche des dispositifs utilisant ces derniers. Nous introduirons également le composé  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (Co349), ses propriétés thermoélectriques et structurales qui nous mèneront à la problématique de cette étude.

Dans le deuxième chapitre, après un rappel exposant les propriétés thermoélectriques de Co349 en fonction de la méthode d'élaboration, recueillies dans la littérature, nous détaillerons la méthode de texturation par frittage forgeage. Ensuite nous nous attarderons sur les techniques de caractérisations structurales employées pour analyser la texture du matériau ainsi que les appareillages utilisés pour mesurer les propriétés thermoélectriques.

Le chapitre 3 porte sur l'optimisation des procédés d'élaboration de la phase Co<sub>3</sub>49 avec la description des différentes étapes conduisant à l'obtention de céramiques denses et/ou texturées. Les propriétés thermoélectriques de ces dernières seront présentées afin de montrer l'influence de la densité et/ou de la texture sur les propriétés. Enfin, d'autres techniques de mise en forme de Co<sub>3</sub>49 seront exposées.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre abordera la physique de ces matériaux. Dans une première partie, il s'agira d'exposer les différentes hypothèses proposées dans la littérature et dans une seconde partie, les différentes substitutions réalisées dans Co<sub>3</sub>49 nous permettront de mieux comprendre le rôle de la quantité de porteurs dans l'optimisation des propriétés thermoélectriques.

## Chapitre 1

### *La thermoélectricité et les oxydes de cobalt à structure lamellaire désaccordée*

## **A- Généralités sur la thermoélectricité**

### *A-1 Historique*

La première mention relative aux effets thermoélectriques est faite dans les rapports de l'Académie des sciences de Prusse en 1822 [Seebeck-1822]. Seebeck y note l'apparition d'un courant continu dans un circuit fermé constitué de deux conducteurs de nature différente dont les jonctions sont à des températures différentes. Il explique ce phénomène par l'apparition d'un champ magnétique, et croit ainsi fournir une explication à l'existence du champ magnétique terrestre. Il classe de nombreux matériaux sur lesquels il travaille dans l'ordre de leurs produits  $S \cdot \sigma$ , où  $S$  est le coefficient Seebeck et  $\sigma$  la conductivité électrique. Le coefficient Seebeck s'exprime en volts par degré. L'utilisation la plus connue de l'effet Seebeck est la mesure de température à l'aide de thermocouples.

Douze ans plus tard, Peltier découvre un effet complémentaire en observant des variations de température à proximité de la jonction entre des matériaux conducteurs différents lorsqu'un courant est appliqué [Peltier-1834]. En 1838, Lenz explique la nature de l'effet Peltier [Ioffe-1957]. Il conclut que selon la direction du courant, la chaleur est absorbée ou générée au niveau de la jonction entre les deux conducteurs et en fit la démonstration en gelant de l'eau au niveau d'une jonction en bismuth puis en la faisant fondre en inversant la direction du courant. Thomson montre en 1851 que les effets Seebeck et Peltier sont liés : un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. La différence fondamentale entre les effets Seebeck et Peltier considérés séparément et l'effet Thomson est que ce dernier existe pour un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

La possibilité d'utiliser la thermoélectricité pour générer de l'électricité est envisagée par Rayleigh qui calcule pour la première fois, l'efficacité d'un générateur thermoélectrique. En

1909 [Altenkirch-1909] et 1911 [Altenkirch-1911] Altenkirch expose une théorie sur la génération et la réfrigération thermoélectrique et montre que les meilleurs matériaux thermoélectriques doivent avoir de bons coefficients Seebeck avec une conductivité thermique faible pour maintenir un gradient de température suffisant, ainsi qu'une faible résistivité électrique pour diminuer la chaleur perdue par effet Joule. Toutes ces propriétés sont alors regroupées dans un terme appelé facteur de mérite  $ZT$  où  $T$  est la température,  $Z = S^2/\rho\kappa$ , avec  $\rho = 1/\sigma$  la résistivité électrique et  $\kappa$  la conductivité thermique.

Vers la fin des années 40, le développement de semi conducteurs dont le coefficient de Seebeck avoisine les  $100 \mu\text{V/K}$  relance la thermoélectricité. Motivées par d'éventuelles applications militaires, de nombreuses recherches sur les matériaux sont entreprises, notamment dans les laboratoires Américains, et permettent d'obtenir des semi-conducteurs dont les  $ZT$  avoisinent les 1,5.

A la fin des années 80, dans un souci environnemental, la production d'énergie propre relance l'intérêt pour les générateurs de conversion thermoélectrique.

Le matériau le plus utilisé à l'heure actuelle est  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  qui associé à  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  présentent de performances thermoélectriques intéressantes [Goldsmid-1964].

Le développement des oxydes thermoélectriques est lié aux travaux de Terasaki en 1997 [Terasaki-1997], qui rapportent des propriétés remarquables dans le composé  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .

Les cobaltites à structure lamellaire désaccordée (découvertes au laboratoire CRISMAT [Boullay-1996]) ont ensuite été étudiées du point de vue de leurs propriétés thermoélectriques. Notamment le composé  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [Masset-2000] qui présente un pouvoir thermoélectrique de  $125 \mu\text{V/K}$  et une résistivité de type métallique à l'ambiante.

## ***A-2 Les effets thermoélectriques***

Les effets thermoélectriques ont été mis en évidence dans un premier temps dans les conducteurs métalliques puis dans les semi-conducteurs.

### ***A-2-1 L'effet Seebeck***

L'effet Seebeck, qui fut découvert le premier, est le plus simple à représenter. Considérons un circuit composé de deux semi-conducteurs présentant des valeurs de pouvoir thermoélectrique différentes, soudés en deux points A et B (Figure 1). Les deux jonctions sont

portées à des températures différentes  $T_A > T_B$ , on constate alors une différence de potentiel  $\Delta V_{AB} > 0$ . Celle-ci est fonction de la différence de température  $\Delta T_{AB} = T_A - T_B$ .

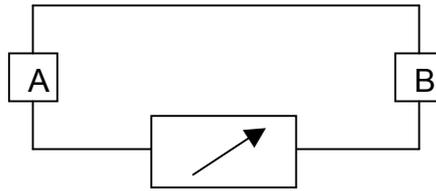


Figure 1

Le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique est alors défini par:

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Équation 1

### A-2-2 L'effet Peltier

Réciproquement, dans le cas de l'effet Peltier, un courant électrique  $I$  est imposé au circuit, ce qui entraîne une libération de chaleur  $Q$  à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. Le coefficient de Peltier  $\Pi_{AB}$  est alors défini par :

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I}$$

Équation 2

Si un courant imposé dans le sens  $A \rightarrow B$  entraîne une libération de chaleur en B et une absorption en A alors  $\Pi_{ab}$  est positif.

### A-2-3 L'effet Thomson

William Thomson (Lord Kelvin) avait remarqué qu'un conducteur soumis à un gradient de température et parcouru par un courant  $I$  est le siège d'un échange de chaleur proportionnel à  $I$  et au gradient de température  $dT/dx$  qui règne dans une portion  $dx$  du conducteur. Le coefficient de Thomson,  $h$  est défini par la relation :

$$\frac{dQ}{dT} = hI \frac{dT}{dx}$$

Équation 3

William Thomson a montré qu'il existe un lien entre les effets Seebeck, Peltier et Thomson et a établi les relations suivantes entre  $S_{AB}$ ,  $\Pi_{AB}$ , et  $h$  :

$$\Pi_{AB} = S_{AB} T$$

Équation 4

$$h_A - h_B = T \frac{dS_{AB}}{dT}$$

Équation 5

### A-3 Dispositifs thermoélectriques

Pour fabriquer un module thermoélectrique, deux matériaux sont nécessaires : la performance des dispositifs étant d'autant plus importante que la valeur de la différence des coefficients Seebeck de chaque matériau est grande, on utilise le plus généralement des couples de semi conducteurs. L'un des matériaux est un semi conducteur de type p (présentant un coefficient Seebeck  $S > 0$ ) l'autre de type n (présentant un coefficient Seebeck  $S < 0$ ).

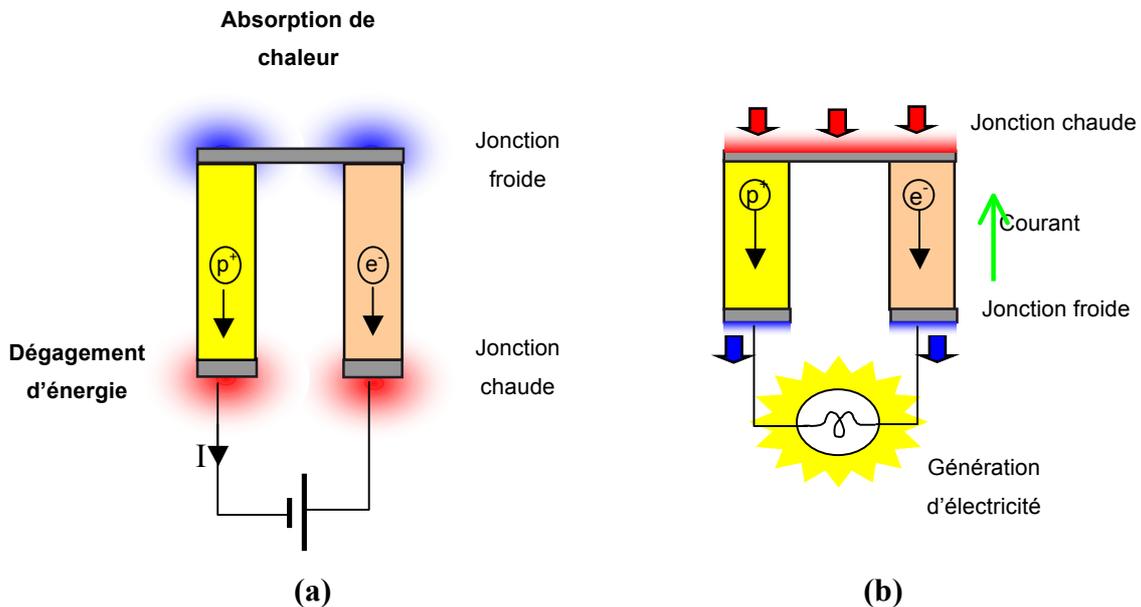


Figure 2: Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : (a) Réfrigération et (b) Génération

Du fait de la réversibilité du processus, ce type de module peut être utilisé de deux manières. Si l'on considère le dispositif (Figure 2(a)) : lorsqu'un courant passe à travers le couple de matériaux, la chaleur est absorbée au niveau de la jonction froide avant d'être dissipée au

niveau de la jonction chaude. La capacité de refroidissement est proportionnelle au courant imposé.

Si l'on considère le dispositif (Figure 2(b)) : lorsqu'un gradient de température est imposé, le module va être traversé par un flux de chaleur produisant un courant proportionnel au gradient de température appliqué entre la jonction chaude et la jonction froide.

## ***A-4 Applications***

### *A-4-1 Application en mode « génération de courant »*

La génération d'électricité a trouvé ses premières applications dans l'espace. Ces générateurs avaient comme source de chaleur des radio-isotopes : « Radio-isotope Thermoelectric Generators » ou RTG. Les sondes spatiales Galileo et Ulysse, par exemple, utilisent ce type de dispositif pour l'alimentation électrique de leurs instruments.

L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager de nombreuses applications prometteuses en matière économique et environnementale. En effet, la chaleur perdue par de nombreux systèmes pourrait être utilisée en tant que source d'énergie : par exemple, dans le secteur automobile, la conversion de la chaleur perdue en sortie de pots d'échappement permettrait de soulager partiellement l'alternateur et ainsi de réduire sensiblement la consommation de carburant. Cette application donne lieu, depuis plusieurs années, à de nombreuses recherches insufflées pas de grands groupes automobiles.

### *A-4-2 Application en mode « réfrigération »*

De nombreux systèmes de réfrigération portables utilisent d'ores et déjà des modules thermoélectriques. Le principal avantage par rapport aux systèmes classiques est l'absence de pièces mobiles qui garantit une plus grande fiabilité des dispositifs. De plus, l'absence de gaz nuisible contribue à la préservation de l'environnement.

Malheureusement, les systèmes de réfrigération ou de génération thermoélectrique présentant des rendements trop faibles, leurs coûts ne les rend pas attractifs d'un point de vue

commercial. Une recherche importante doit donc être envisagée afin de trouver des matériaux thermoélectriques performants capables de concurrencer les systèmes actuels.

## ***A-5 Choix des matériaux***

### *A-5-1 Optimisation des matériaux thermoélectriques*

La performance d'un matériau thermoélectrique s'exprime au travers du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T$$

#### **Équation 6**

T : température absolue

S : pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck

$\rho$  : résistivité électrique

$\kappa$  : conductivité thermique

Le rapport  $P = S^2/\rho$  est appelé facteur de puissance et s'exprime en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ .

Afin d'obtenir un facteur de mérite élevé, il faut simultanément un pouvoir thermoélectrique important pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel (ou un flux de chaleur en électricité), une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour imposer un gradient le plus grand possible.

La conductivité thermique  $\kappa$  établit la relation entre le gradient de chaleur  $dT/dx$  et le flux d'énergie thermique  $j_v$  au travers de la formule  $j_v = -\kappa \frac{dT}{dx}$ . Le flux d'énergie qui diffuse, et

donc les porteurs de charges, traverse l'échantillon en subissant de fréquentes collisions de nature différentes. La conductivité thermique dépend donc du libre parcours moyen des électrons (ou des trous) et phonons dans l'échantillon. Ceci revient à relier  $\kappa$  à plusieurs processus de diffusion [Callaway-1960].

- Diffusion par les joints de grains
- Diffusion de réseau :  $\kappa \sim T^3$
- Diffusion des phonons (collision entre deux phonons) :  $\kappa \sim T^{-1}$

La conductivité thermique totale peut donc s'écrire comme la somme des contributions phononiques ( $\kappa_p$ ) et électroniques ( $\kappa_e$ ) :  $\kappa = \kappa_p + \kappa_e$ .

Toutes ces grandeurs sont liées les unes aux autres car elles dépendent toutes de la concentration de porteurs de charge au sein du matériau. Ces dépendances sont représentées schématiquement sur la Figure 3.

Il apparaît alors clairement l'intérêt des semi conducteurs et des semi métaux comme matériaux thermoélectriques de grande potentialité.

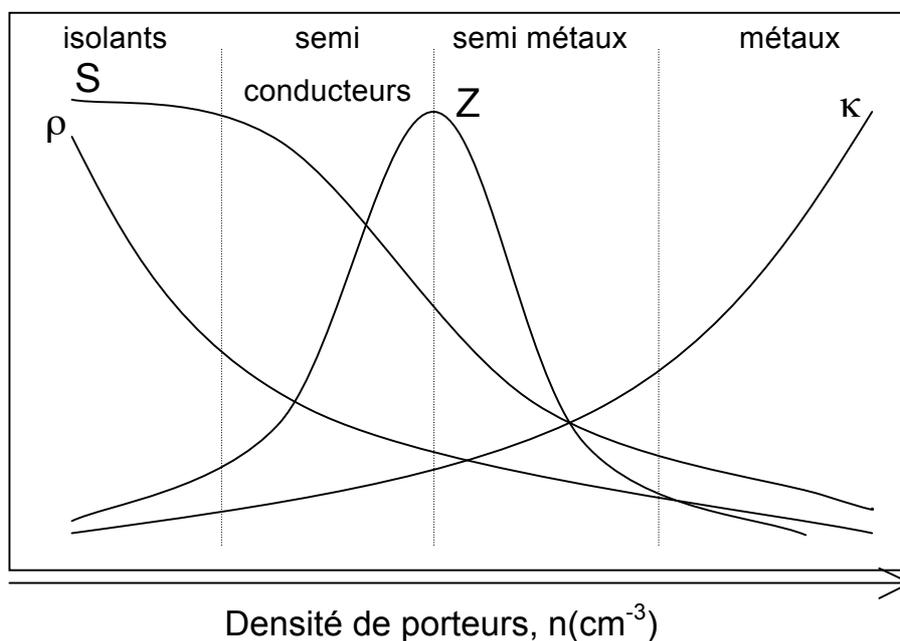


Figure 3 : Représentation schématique du pouvoir thermoélectrique  $S$ , de la résistivité électrique  $\rho$ , de la conductivité thermique  $\kappa$ , et du facteur de mérite  $Z$  en fonction de la densité de porteurs  $n$  à température ambiante.

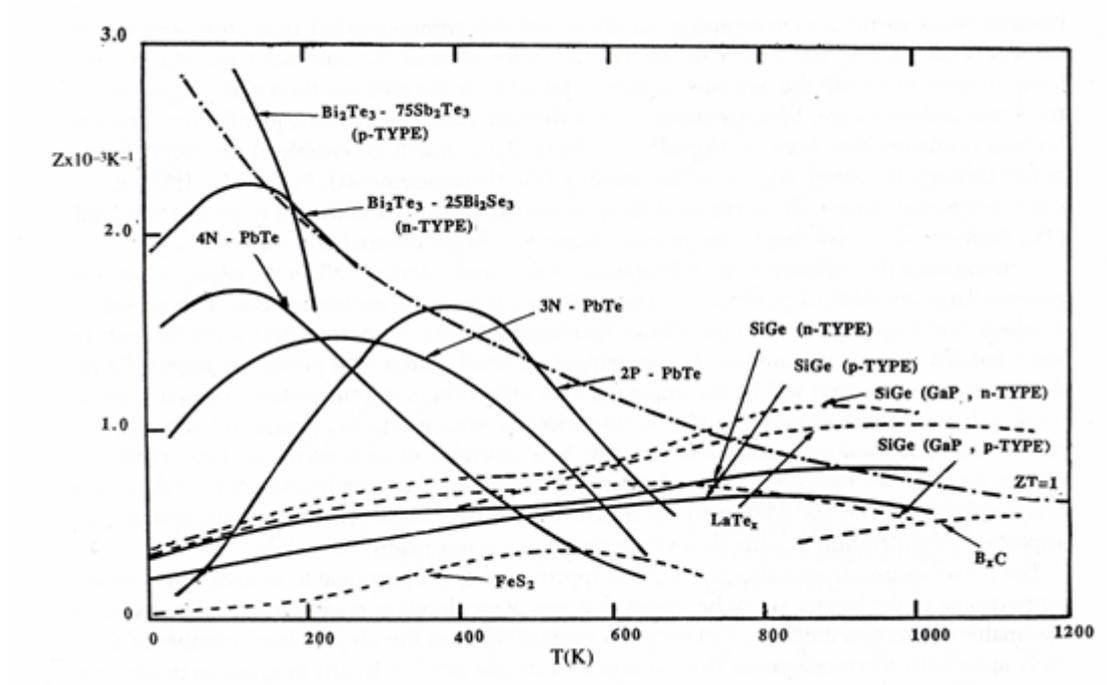


Figure 4 : Facteur de mérite  $Z$  de différents matériaux thermoélectriques en fonction de la température

Sur la Figure 4, on peut voir les valeurs des facteurs de mérite de quelques matériaux thermoélectriques en fonction de la température. On peut constater trois groupes de matériaux. Les premiers, des matériaux à base de tellure de bismuth présentent des valeurs de facteurs de mérite élevées mais ne sont utilisables que dans une gamme de température restreinte (maximum environ 250K). Les suivants à base de tellure de plomb présentent des facteurs légèrement inférieurs mais avec une plage de température d'utilisation atteignant 500K. Enfin, les semiconducteurs de type silicium germanium présentent les facteurs de mérite les plus faibles mais peuvent fonctionner à des températures voisines de 1000K.

#### A-5-2 Oxydes pour la thermoélectricité

L'utilisation d'oxydes permettrait alors de combler le manque de matériaux thermoélectriques performants et stables dans une plus large gamme de température. En effet les oxydes de métaux de transition présentent en général une grande stabilité à l'air, à haute température. Mais ce n'est que depuis le début des années 90 que les oxydes ont été identifiés comme matériaux thermoélectriques potentiels. En effet, la théorie des bandes menant à une faible quantité de porteurs n'encourageait pas les travaux de recherche sur les oxydes comme

candidats thermoélectriques. Il faut attendre la découverte d'un facteur de mérite élevé dans le composé  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [Terasaki-1997], pour que débutent de nombreuses recherches sur les oxydes. Comme le montre la Figure 5, les résultats obtenus sur certains composés oxydes sont très encourageants car ils présentent pour certains des facteurs  $ZT$  supérieurs aux autres matériaux conventionnels.

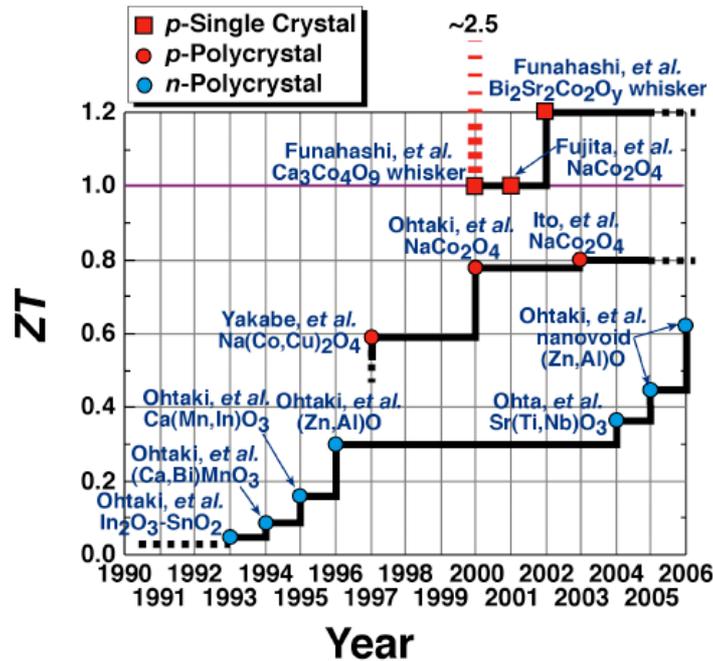


Figure 5 : Evolution de  $ZT$  pour les oxydes thermoélectriques depuis 1990 [Ohtaki-2006]

## B- Les oxydes de cobalt à structure lamellaire désaccordée

### B-1 Historique

Le composé  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  synthétisé sous forme de monocristal par Woermann et Muan en 1970 [Woerman-1970] permet pour la première fois de proposer un modèle de structure en couches. En 1999, Li ([Li-1999]) montra que les phases  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  et  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  étaient isostructurales à  $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  avec des lacunes en oxygène. Il proposa  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  comme matériau thermoélectrique potentiel pour la conversion d'énergie. Mais il faudra attendre 2000, le travail d'A-C Masset [Masset-2000] pour obtenir la structure cristallographique de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .

## ***B-2 Structure cristallographique***

Les oxydes de cobalt à structure lamellaire désaccordée présentent une structure composite, c'est-à-dire qu'elle doit être décrite à partir de deux sous-réseaux (Figure 6). Le premier sous-réseau est formé par des blocs de 3 couches AO (où A = Ca, Sr, Ba, Hg, Tl, Bi, Pb, Cu, Co), identiques aux couches de la structure NaCl. Ses paramètres de maille sont  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  et  $\beta$ . Ce premier sous-réseau alterne avec une couche  $\text{CoO}_2$  composé d'octaèdres  $\text{CoO}_6$ , constituant le second sous-réseau. Ce réseau d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  est pseudo hexagonal avec les paramètres  $a_H$  et  $b_H$ ,  $c_2$  et  $\beta$  (Figure 3). L'accord entre les deux réseaux de Bravais résulte en une maille globale multiple des deux sous réseaux, avec les paramètres  $a_2$  et  $b_2$  tels que  $a_2 = 2b_H \cdot \cos 30$  et  $b_2 = b_H$ . Cependant, cet accord n'est que partiellement possible, donnant lieu à une structure globale désaccordée ou « misfit ». Dans les composés de ce type, on a donc  $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}$ , mais dans la direction perpendiculaire les vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  ont la même direction mais sont de normes différentes. Les deux sous réseaux sont donc désaccordés suivant la direction  $\vec{b}$ . Ce désaccord est caractérisé par le rapport  $\frac{b_1}{b_2}$ , dont les valeurs connues jusqu'à présent sont comprises entre 1,60 et 2. La formule chimique est notée  $[1^{\text{er}} \text{ sous réseau}][2^{\text{nd}} \text{ sous réseau}]_{b_1/b_2}$ . L'empilement est caractérisé par le vecteur  $\vec{c}$ , avec  $\vec{c} = \vec{c}_1 = \vec{c}_2$ . La maille cristalline est donc finalement décrite à partir des vecteurs  $\vec{a}, \vec{b}_1, \vec{c}, \vec{b}_2$  et de l'angle  $\beta$ .

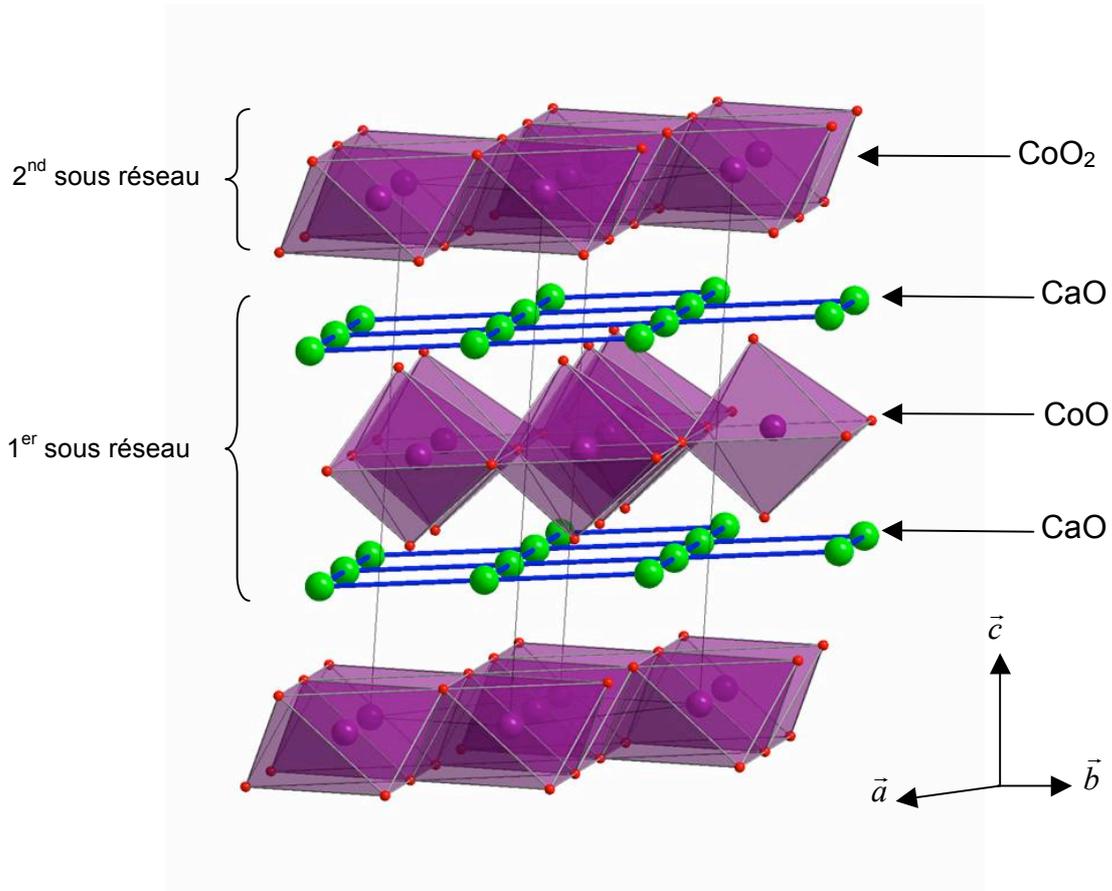


Figure 6 : Structure cristallographique de la phase " $Ca_3Co_4O_9$ "

### ***B-3 Propriétés thermoélectriques de l'oxyde $Ca_3Co_4O_9$***

La phase  $Ca_3Co_4O_9$  (Co349) présente de nombreux avantages par rapport à d'autres matériaux thermoélectriques. Ces dernières années, beaucoup de nouveaux matériaux intermétalliques performants à basse et moyenne température ( $T < 800K$ ) ont été étudiés. Par exemple, Berardan *et al.* [Berardan-2003] ont obtenu des ZT égaux à 1,4 à 800 K pour  $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ . Ces composés sont encore en cours de développement. Néanmoins ces derniers sont instables sous air à haute température. Les oxydes de type Co349 qui ne contiennent pas d'éléments nocifs pour l'environnement possèdent un fort pouvoir thermoélectrique et ont l'avantage d'être stables à l'air ce qui en font des candidats prometteurs pour des applications en génération d'électricité.

#### ***B-3-1 Pouvoir thermoélectrique dans les oxydes de cobalt***

Les oxydes de cobalt sont des systèmes à corrélations électroniques fortes, ce qui affecte la valeur du pouvoir thermoélectrique. Koshibae [Koshibae-2000] a montré que la

dégénérescence des états de spin du cobalt a également une influence sur cette valeur. En déterminant le nombre de configurations de spins possibles (Figure 7) pour les cations  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$ , noté  $g_3$  et  $g_4$  respectivement, et en tenant compte des différentes configurations électroniques possibles pour le cobalt, Koshibae aboutit à la formule suivante, qui correspond à la formule de Heikes généralisée :

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x}\right)$$

Équation 7

$k_B$  : constante de Boltzmann

$e$  : charge de l'électron

$x$  : concentration en trous soit le taux de  $\text{Co}^{4+}$

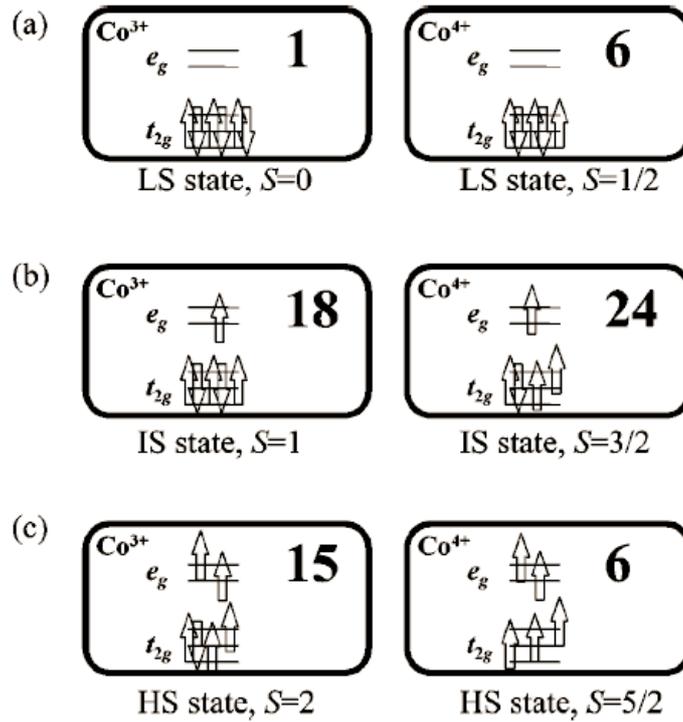


Figure 7 : Configurations de spin possibles pour  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$  dans les oxydes de cobalt (a) Configuration bas spin, (b) configuration spin intermédiaire (c) configuration haut spin [Koshibae-2000]

Toujours d'après Koshibae, en corrélant les valeurs expérimentales aux valeurs calculées d'après l'équation 7, le rapport  $g_3/g_4$  correspond à la configuration bas spin/bas spin.

L'évolution du coefficient Seebeck en fonction du taux de  $\text{Co}^{4+}$  peut alors être représentée par la Figure 8.

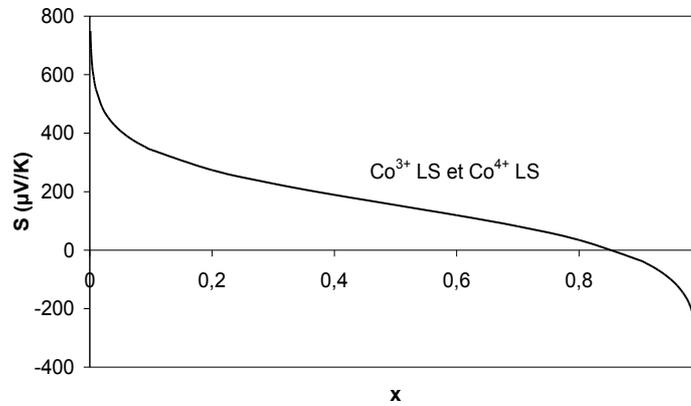


Figure 8 : Evolution du coefficient Seebeck en fonction du taux de  $\text{Co}^{4+}$  [Koshibae-2000]

### B-3-2 Anisotropie de la résistivité électrique

Le composé Co349 présente une structure cristallographique anisotrope et cristallise naturellement sous forme de plaquettes. La taille de ces plaquettes varie de l'ordre de 3 à 20  $\mu\text{m}$  suivant les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  de la maille et est d'environ 0,5  $\mu\text{m}$  suivant la direction  $\vec{c}$  de la maille. L'anisotropie structurale conduit à des propriétés électriques différentes selon les plans ( $\vec{a}\vec{b}$ ) et la direction  $\vec{c}$ . Des mesures de résistivités électriques effectuées sur monocristal ont permis de mettre en évidence cette anisotropie de propriétés électriques [Masset-2000] avec un rapport  $\rho_c/\rho_{ab}$  à 300 K égal à 16. Du fait de cette forte anisotropie, il apparaît nécessaire d'induire une orientation préférentielle au cours de l'élaboration des céramiques pour en bénéficier. Plusieurs travaux ont été menés dans ce sens [Xu-2002, Tani-2003, Zhou-2003]

Le but du travail présenté ici consiste en la densification et l'orientation des céramiques thermoélectriques Co349 par frittage forgeage.

La précision du vocabulaire utilisé par la suite permettra une meilleure compréhension de la discussion sur la texturation des matériaux élaborés.

Un « grain » de poudre correspond à l'image vue en microscopie. Ce grain ou cette plaquette est constitué d'un ou plusieurs cristallites qui correspondent aux domaines cohérents vis-à-vis de la diffraction.

Le terme « texture » est lui-même ambiguë. On peut en effet parler de texture cristallographique ou morphologique. Dans le premier cas, c'est l'orientation des plans cristallographiques des cristallites qui définit la texture tandis que dans le deuxième cas, c'est l'observation de l'alignement des plaquettes qui la caractérise. Dans le cas de notre étude, on considère ces deux termes très proches et ils sont nommés sous le même nom.

### *B-3-3 Les céramiques texturées*

Un frittage conventionnel pour la phase Co349 permet d'obtenir des échantillons monophasés mais très peu denses. En effet la densité de la céramique après un frittage conventionnel (densité = 3.40 g/cm<sup>3</sup>) reste quasiment inchangée de la densité en cru (densité = 3.19 g/cm<sup>3</sup>). Cette porosité est essentiellement due à la forme bidimensionnelle des grains qui ont de fait des difficultés à s'empiler de manière compacte.

La faible tenue mécanique due aux fortes porosités ainsi que les valeurs de résistivités électriques élevées dues aux joints de grains limitent alors les applications de ces céramiques frittées.

Pour réduire la porosité et texturer les céramiques massives d'oxyde Co349, plusieurs techniques de pressage à chaud [Tani-2003, Funahashi-2003, Katsuyama-2006], de frittage flash par « spark plasma sintering » [Zhou-2003, Liu-2005, Huang-2006], d'alignement des plaquettes sous champ magnétique [Zhou-2003] et de « Reactive template grain growth method (RTGG) » [Tani-2003, Itahara-2004, Itahara-2005] ont été expérimentées. Ces méthodes seront expliquées par ailleurs (paragraphe B-4-2).

### *B-4 Amélioration des propriétés électriques*

Les différentes méthodes de densification et de texturation citées au dessus ont pour but d'optimiser les propriétés de transport électrique de ces matériaux afin d'envisager leur utilisation pour des applications. Il faut alors densifier les échantillons et limiter les désorientations de grains qui créent des obstacles au passage du courant.

### *B-4-1 Choix du mode de synthèse*

La préparation de la poudre précurseur constitue une étape clé dans l'élaboration des céramiques Co<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Fe<sub>9</sub>. En effet, le contrôle de la forme et de la taille des grains apparaît comme jouant un rôle très important pour densifier les échantillons.

Plusieurs modes de synthèse ont été étudiés :

Synthèse par voie liquide [Nagahama-2002, Robert-2005] Les précurseurs sont le plus généralement le carbonate de calcium et l'oxyde de cobalt dissous dans de l'acide nitrique. L'ajout d'acide citrique permet la formation de complexes métalliques. Après évaporation des différents solvants organiques, le mélange est calciné et la poudre obtenue présente des grains sous forme de plaquettes.

Synthèse par voie solide [Li-1999]. C'est le mode de synthèse le plus couramment utilisé, et aussi le plus simple à mettre en oeuvre. Il consiste en un mélange de carbonate de calcium et d'oxyde de cobalt mélangés à l'aide d'un broyeur semi-planétaire. Le mélange subit alors plusieurs traitements thermiques afin d'obtenir la phase voulue.

### *B-4-2 Choix du procédé de mise en forme*

Afin d'améliorer la densité des céramiques Co<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Fe<sub>9</sub> et donc les propriétés électriques qui en découlent, différentes techniques de mise en forme ont déjà été étudiées :

Technique dite du « doctor-blade » : La poudre précurseur est mélangée à un liant organique. Cette barbotine est déposée sur un banc de coulage afin d'obtenir une pièce d'environ 100 à 200 µm d'épaisseur. Cette pièce est alors découpée en morceaux ensuite empilés pour former des pièces parallélépipédiques d'épaisseur plus importantes.

Mise en forme par pressage isostatique (CIP) : Le pressage isostatique permet d'obtenir des pièces de densités élevées et homogènes qui résultent de la distribution très uniforme de la pression sur tous les côtés. Cette technique est utilisée aussi bien sur de la poudre précurseur préparée par voie solide que par voie liquide ([Nagahama-2002]).

Alignement sous champ magnétique : L'alignement sous champ magnétique consiste à préparer des échantillons à partir de poudre précurseur présentant des particules sous forme de plaquettes. Les plaquettes présentant une anisotropie de susceptibilité magnétique [Masset-2000], l'application d'un champ magnétique sur de la poudre mélangée à des liants

organiques permet d'obtenir des échantillons présentant un fort alignement des plaquettes avec leur axe  $\bar{c}$  parallèle au champ magnétique appliqué.

#### *B-4-3 Choix du frittage*

Frittage classique : Un frittage classique est souvent utilisé pour des échantillons présentant déjà un alignement avant traitement thermique (« Template Grain Growth », Alignement sous champ magnétique). Ce frittage se fait sous air [Sano-2003] ou bien sous flux d'oxygène [Li-1999]

Hot Pressing : Il s'agit de l'application d'une contrainte uniaxiale lorsque l'échantillon est porté à la température de frittage [Nagahama-2002].

Spark Plasma Sintering : Le frittage par SPS est une technique de frittage flash qui associe un courant électrique à un pressage uniaxial. La source de chaleur est une source interne : il s'agit d'un courant électrique qui passe à travers l'enceinte contenant l'échantillon via deux électrodes [Sano-2003].

#### *B-4-4 Choix des substitutions*

De nombreuses études ont porté sur l'amélioration des propriétés thermoélectriques de ces matériaux par différentes substitutions sur le site du calcium ou sur le site du cobalt. Les premières et les plus étudiées sont les substitutions par le bismuth et le sodium [Xu-2002, Masuda-2003]. D'autres substitutions comme le lanthane [Nan-2002], le plomb [Maignan-2002], le gadolinium [Matsubara-2001] ou encore l'argent [Mikami-2005] ont fait l'objet d'études mais les résultats et surtout les explications varient d'un auteur à l'autre ce qui rend complexe la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des substitutions.

Un exemple de l'association des différentes techniques de mise en forme et de frittage est proposé par Nagahama [Nagahama-2002] : La Figure 9 résume les différentes techniques utilisées pour l'élaboration de céramiques Co<sub>3</sub>49 denses et texturées.

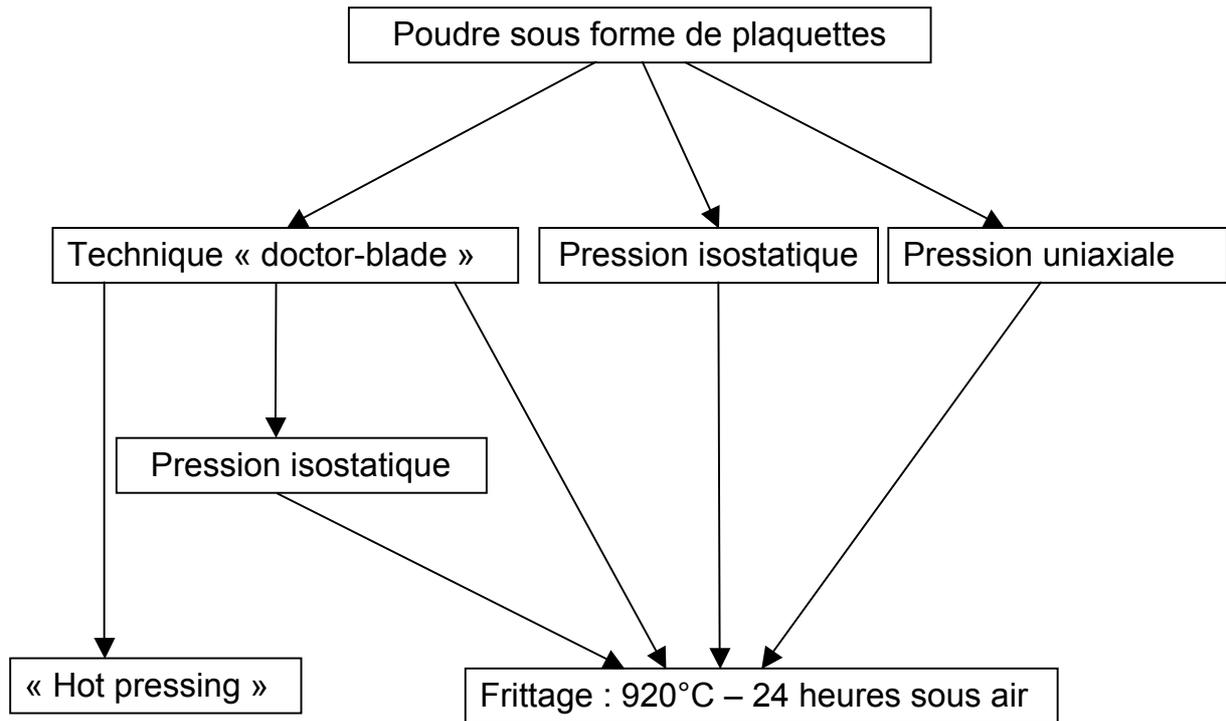


Figure 9: [Nagahama, 2002]

Il ressort de ce travail, l'importance et l'influence de toutes les étapes conduisant à l'élaboration des céramiques Co<sub>349</sub> sur les propriétés finales des échantillons.

## **Problématique**

Les procédés de texturation se sont déjà révélés performants pour la fabrication d'échantillons Co<sub>349</sub> denses et texturés. Avec une résistivité faible, un pouvoir thermoélectrique élevé et une bonne stabilité chimique à haute température et sous air, la phase Co<sub>349</sub> est une candidate de type p prometteuse pour les applications de génération d'électricité. Cependant il ressort du paragraphe précédent, que de nombreux facteurs peuvent influencer les propriétés thermoélectriques et donc limiter le développement de modules pour la conversion thermoélectrique.

Face à ces problèmes, il est nécessaire de contrôler plus précisément les paramètres qui régissent les propriétés finales du matériau. Les différents facteurs liés au frittage, la texturation, les substitutions sont autant de paramètres qui doivent être corrélés pour comprendre les propriétés physico-chimiques de notre matériau. Le but de ce travail est donc d'élaborer des échantillons massifs texturés de Co<sub>349</sub> par frittage forgeage mais surtout d'en optimiser les propriétés thermoélectriques pour envisager l'intégration de ces matériaux à des modules de conversion thermoélectrique.

Tout d'abord, il convient de détailler la méthode de texturation utilisée dans le cadre de cette étude, mais aussi de présenter les diverses techniques permettant de quantifier entre autres, l'alignement des grains et les propriétés thermoélectriques.

## Chapitre 2

### *Procédé de texturation par frittage forgeage et techniques d'analyse*

#### **A- Choix du procédé de mise en forme**

Les différentes méthodes de texturation ont été développées dans le but d'améliorer la conductivité électrique des échantillons. Comme il a été montré au chapitre précédent, il faut des échantillons denses et présentant un minimum de désorientations entre les grains qui représentent des barrières à la circulation du courant.

Dans le cas des composés  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (Co349), de nombreuses méthodes de texturation ont été étudiées (cf chapitre précédent), le tableau 1 récapitule les différentes valeurs des grandeurs thermoélectriques en fonction de la méthode d'élaboration des échantillons utilisés.

On peut remarquer que pour les meilleures valeurs de résistivité électrique, un alignement des plaquettes est nécessaire. Cet alignement est facilité par la synthèse de la poudre élaborée sous forme de plaquettes par le procédé « TGG » pour Template Grain Growth proposé par Nagahama [Nagahama-2002]. Les valeurs de résistivités pour des échantillons élaborés à partir de poudre « TGG » peuvent encore être diminuées avec l'application d'une pression uniaxiale pendant l'étape de frittage [Nagahama-2002]. On peut d'ailleurs noter les travaux de Tani [Tani-2003] et Itahara [Itahara-2004] qui en utilisant les mêmes conditions de synthèse et d'élaboration ont obtenu des valeurs de résistivités inférieures à  $4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  à 1000 K.

En ce qui concerne les valeurs de pouvoir thermoélectrique, on constate généralement que celles-ci ne dépendent pas de la façon dont sont élaborés les échantillons. En effet, d'après les valeurs reprises dans le tableau 1, celles-ci se situent autour de  $125 \mu\text{V/K}$  à 300 K et augmentent jusqu'à  $170\text{-}180 \mu\text{V/K}$  à 1000 K selon les différents auteurs.

Référence	Synthèse	Frittage	T (K)	S( $\mu\text{V/K}$ )	$\rho$ ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ )	$\kappa(\text{W/m/K})$
[Li-1999]	Voie solide	Frittage conventionnel	973	118	12	1.73
[Masset-2000]	Voie solide	Frittage conventionnel	300	125	36	X
	Voie « citrate » + TGG	Frittage + Pressage à chaud	1000	170	6,3	3,5
	Voie « citrate » + TGG + Pressage isostatique	Frittage conventionnel	1000	X	11,8	X
[Nagahama-2002]	Voie « citrate » + TGG	Frittage conventionnel	1000	X	14,3	X
	Voie « citrate » + Pressage isostatique	Frittage conventionnel	1000	X	22,2	X
	Voie « citrate » + pressage uniaxial (froid)	Frittage conventionnel	1000	X	7,69	X
[Tani-2003]	«Reactive TGG » à partir de $\text{Co(OH)}_2$	Frittage + Pressage à chaud	1000	180	3,8	X
[Zhou-2003]	Voie solide + Alignement sous champ magnétique	SPS	300	144	6,8	2,5
	Voie solide	SPS	300	144	12	3
[Itahara-2004]	« Reactive TGG » à partir de $\text{Co(OH)}_2$	Frittage + Pressage à chaud	1000	168	3,8	3,6 (estimé)
[Liu-2005]	Voie « citrate »	SPS	300	150	9	X

Tableau 1: Performances thermoélectriques du composé "Co349" en fonction des différents procédés d'élaboration

## B- Frittage forgeage de l'oxyde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

### B-1 Principe

La morphologie des grains sous forme de plaquettes ne conduit qu'à des échantillons de très faible densité. Sachant que ce composé ne se densifie pas naturellement sous l'action de la chaleur, l'application d'une contrainte mécanique uniaxiale à chaud semble être une bonne solution permettant d'obtenir des échantillons denses présentant des plaquettes alignées. De nombreuses méthodes de texturation utilisent le pressage à chaud, mais à la différence de ces dernières, le procédé de frittage forgeage laisse les côtés de l'échantillon libres au fluage latéral. Ceci permet alors de faciliter le réarrangement des plaquettes (Figure 1).

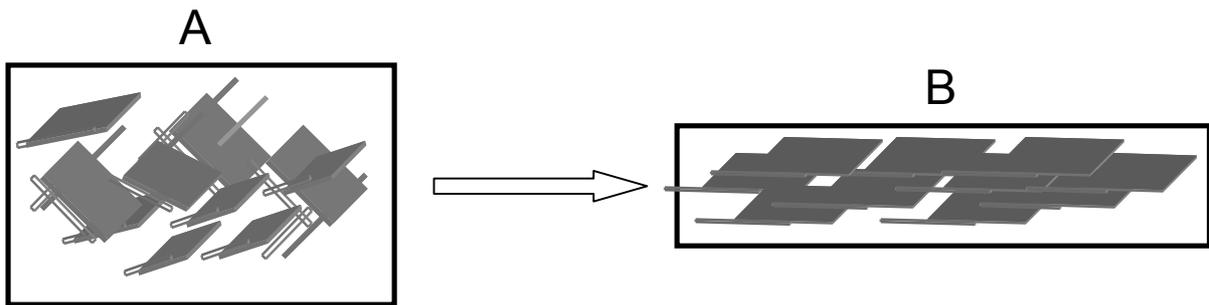


Figure 10: Principe de la texturation des plaquettes de Co349 par frittage forgeage. A : Pastille frittée, B: Pastille texturée.

### B-2 Appareillage

Le dispositif de frittage forgeage (Figure 2) est constitué d'un four à régulation électronique de température ( $T_{\text{max}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) réalisé par la société AET Technologie (Meylan 38) et d'une presse uniaxiale d'une force maximale de 5 tonnes, également programmable.

Le four est composé de deux demi coquilles articulées et liées par un de leur côté, possédant chacune une résistance chauffante en super Kanthal. Ces deux demi coquilles forment, une fois fermées, une cavité cylindrique ouverte au dessus pour permettre le passage d'un piston en inconel (relayant le poinçon de la presse) et également au-dessous pour contrer la contrainte par un autre piston en inconel.

L'échantillon (sous forme de pastille) est placé au milieu de la cavité du four entre les deux pistons en inconel, mais est séparé de ces derniers de chaque côté par une feuille d'argent (Goodfellow, 99,95%, épaisseur = 0,125 mm), de la poudre d'alumine ( $\phi = 63\mu\text{m}$ ) et un disque d'alumine dense. Ces précautions sur l'environnement de l'échantillon sont nécessaires afin d'éviter la contamination et le collage de la pastille sur les disques d'alumine ou sur les pistons en inconel. La séparation des deux feuilles d'argent et de l'échantillon texturé se fait avec délicatesse par un décollement souple et lent en torsion.

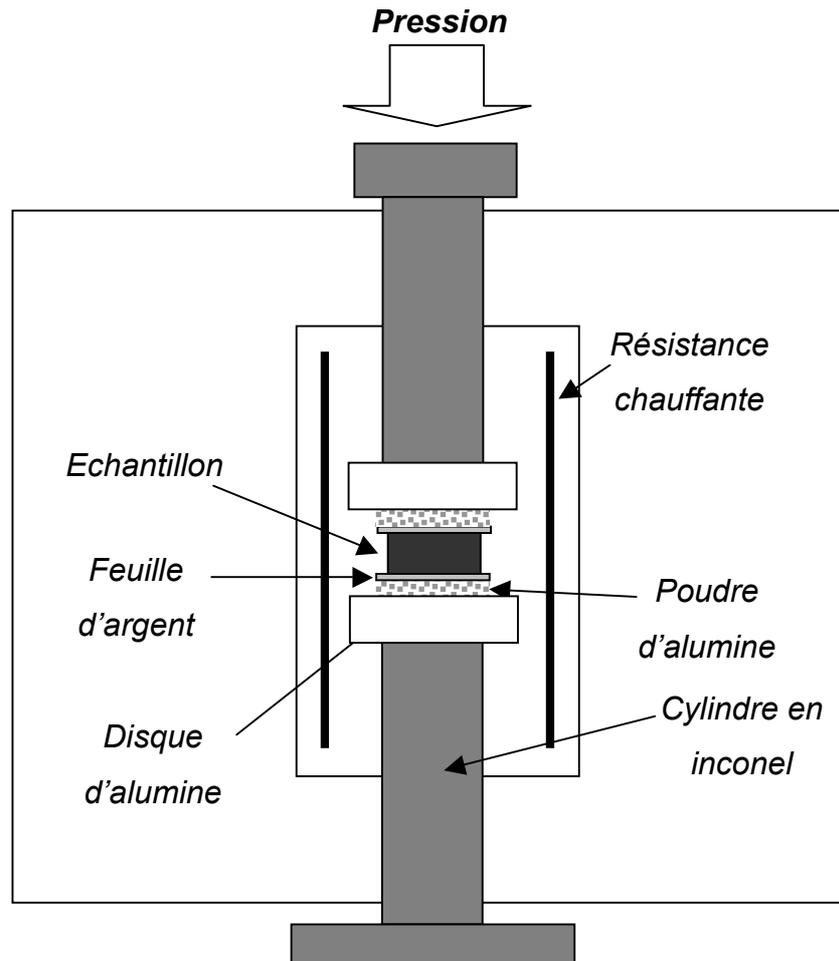


Figure 11 : Dispositif expérimental de frittage forgeage

### ***B-3 Paramètres de frittage-forgeage***

La texturation par frittage forgeage est contrôlée par la température et la pression uniaxiale appliquées, ainsi que leur temps de maintien. La charge est appliquée une fois la température retenue atteinte, afin d'éviter d'induire des fissures à froid avant la texturation. En effet, c'est grâce à l'effet de la chaleur, que peuvent glisser et s'orienter les plaquettes les unes par rapport aux autres. Cette charge est ensuite retirée avant la fin du palier de température pour

éviter la formation de micro-fissures dans le matériau qu'occasionnerait une remontée brutale du piston à froid.

Ce traitement thermo-mécanique correspond à ceux employés pour la totalité des échantillons. Les vitesses de montée et de descente des rampes n'ont jamais été modifiées. Seuls les pressions et temps de palier ont fait l'objet d'une étude présentée au chapitre 3.

Une étude préalable utilisant le même dispositif [Guilmeau-2003] a montré que l'utilisation de pastilles dont la dimension est proche de celle des disques d'alumine permettait une meilleure texture. En effet, la poudre s'étale, dans ce cas, sur une petite surface et cela permet d'obtenir un disque d'épaisseur uniforme et bien texturé. Malheureusement, en ce qui concerne nos échantillons, le fluage est tel qu'une quantité de matière importante est « expulsée » sur les côtés de la pastille (au-delà même des disques en alumine) conduisant à une pastille très inhomogène : les bords sont épais et fissurés et le cœur présente un domaine texturé mais de très faible épaisseur (Figure 3). En effet, l'épaisseur finale au cœur de nos échantillons dans cette configuration n'excède pas 150 à 200  $\mu\text{m}$ , ce qui les rend très fragiles tant pour les différentes caractérisations que pour envisager l'élaboration de modules de conversion.

Notre choix a donc été de conserver le diamètre de nos pastilles de 25 mm mais d'utiliser des disques d'alumine de diamètre plus important, à savoir  $\Phi = 60 \text{ mm}$  (Figure 4). Dans ce cas, la surface d'étalement de la poudre est plus importante et celle-ci reste comprise entre les disques d'alumine, ce qui permet d'obtenir une pastille d'épaisseur homogène sur toute la surface. La texture y est alors moins marquée mais l'épaisseur rend les échantillons moins fragiles, ce qui facilite la mise en œuvre des différentes caractérisations. De plus, la différence non significative observée entre les deux configurations en matière de propriétés thermoélectriques nous a conforté dans ce choix.



Figure 12 : a) Pastille réalisée avec des disques d'alumine  $\Phi=30\text{mm}$  b) Pastille réalisée avec des disques d'alumines  $\Phi=60\text{mm}$

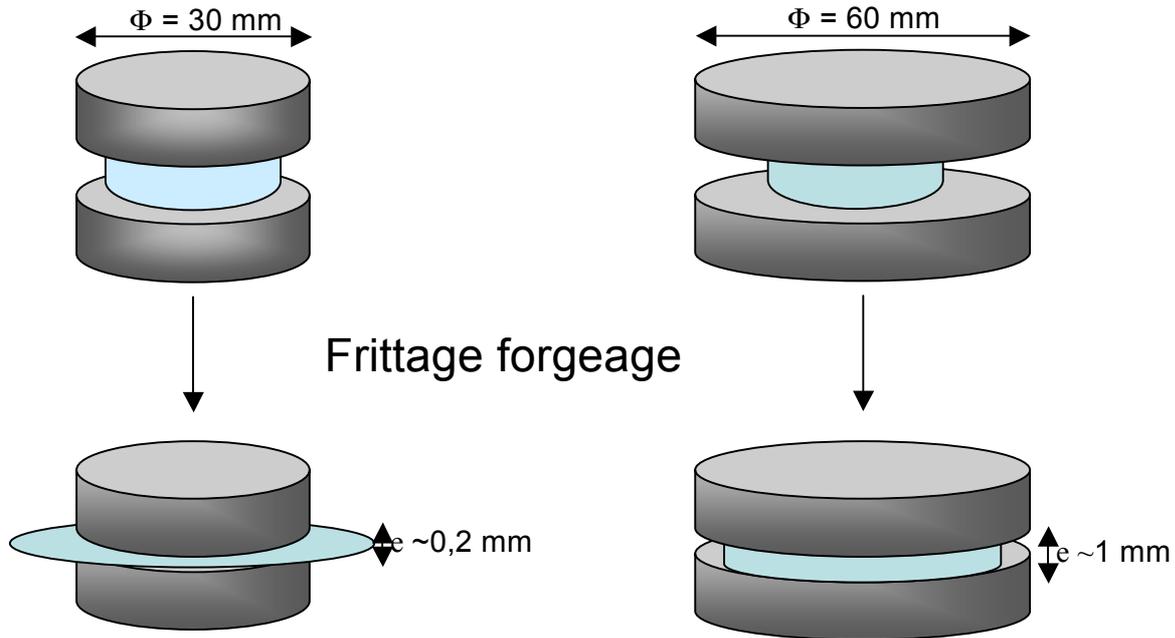


Figure 13: Schéma représentant la configuration de la pastille entre les disques d'alumine pendant le frittage forgeage

L'obtention d'échantillons denses et légèrement texturés a permis d'entreprendre des expériences en vue d'améliorer les propriétés thermoélectriques qui seront décrites dans les chapitres suivants. Cependant, pour mieux comprendre les propriétés finales du matériau, il est important de corréler les propriétés de transport aux analyses microstructurales et de texture.

## C- Caractérisations structurales

### *C-1 Microscopie électronique à balayage*

Le microscope électronique à balayage (MEB) que nous avons utilisé est un appareil de marque Zeiss SUPRA50, c'est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors de l'étude des matériaux. Il peut aider à comprendre les causes de mauvaises propriétés thermoélectriques.

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation du canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ) duquel sont arrachés des électrons. Ces derniers sont attirés par une anode grâce à une tension d'accélération

modulable pour venir, après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines déflectrices, percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant deux axes perpendiculaires. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergies différentes (Figure 5). Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés :

- D'électrons dits « secondaires » de faible énergie (inférieure à 50 électrons-volts) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). Ces électrons fournissent des renseignements sur la topographie ;
- D'électrons dits « rétrodiffusés » d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 électrons-volts) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés fournissent des informations sur la composition chimique de l'échantillon. Les images obtenues présentent un contraste sensible aux variations de composition.

Pour l'étude de la texture morphologique de nos échantillons, l'observation se fait en mode SE (électrons secondaires) sur des céramiques fracturées.

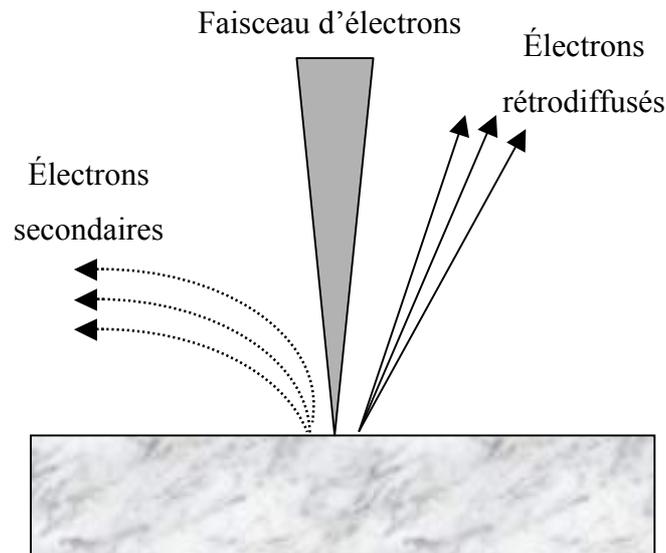


Figure 14: Rayonnements électroniques principaux issus de l'interaction électrons matière

Le système EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) est le plus couramment associé au MEB ; son principe de base est le suivant : au contact avec le faisceau incident, les photons X émis par l'échantillon sont captés par une diode à semi conducteur (Silicium dopé Lithium ou Germanium). Le courant de diode est amplifié puis transmis à une chaîne d'analyse qui classe les différentes raies des éléments en fonction de leur énergie.

La microscopie électronique à balayage permet l'observation d'échantillons céramiques sans préparation particulière. Dans notre cas, les micrographies obtenues nous ont permis d'observer la morphologie et la taille des grains et de donner une première idée de la texture des échantillons élaborés par frittage forgeage. L'analyse EDS nous a permis d'obtenir des analyses qualitatives et quantitatives des éléments en présence et ainsi de vérifier la composition des échantillons.

### ***C-2 Diffraction des rayons X***

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'identifier le matériau, sa structure cristalline et la nature d'éventuelles phases secondaires. En outre, elle permet d'accéder aux paramètres cristallographiques de l'échantillon étudié. L'enregistrement est effectué à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1830 de radiations  $\text{CuK}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$  à température ambiante. Ce rayonnement est focalisé vers l'échantillon puis diffracté (Figure 6) par les plans réticulaires de ce dernier. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle de  $2\theta$  entre les rayons X incidents et diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

#### **Équation 8**

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité des plans qui diffractent, des atomes contenus dans ces plans, de leurs positions et de leurs facteurs de diffusion atomique. Les diffractogrammes ainsi obtenus représentent les intensités en fonction de l'angle  $2\theta$ .

L'utilisation de ce système nous a permis de déterminer la présence ou non d'impuretés dans nos différents échantillons. Les échantillons sur lesquels nous avons effectués différentes substitutions (Chapitre 4) ont été étudiés en diffraction X. Ces diagrammes ont ensuite été exploités par affinement selon la méthode Rietveld explicitée en C-3-2 (i) à l'aide du logiciel JANA 2000 [Preticek-2000]. Cette méthode repose sur la comparaison d'un diagramme calculé à partir d'un modèle structural avec un diagramme expérimental. La première étape de l'affinement consiste à prendre en compte les paramètres non structuraux, à savoir le fond continu, le décalage angulaire par rapport à l'origine, le facteur d'échelle, les paramètres de maille, le profil et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, leur éventuelle assymétrie.

Une fois ces paramètres fixés, l'affinement se porte sur le modèle structural proprement dit (positions atomiques, facteur d'agitation thermique, taux d'occupation des sites) mais en ce qui nous concerne, notre étude s'arrêtera à la première étape.

Néanmoins, les diffractogrammes enregistrés présentent des limites dans l'analyse de texture cristallographique sur nos échantillons forgés. En effet si les diagrammes  $\theta$ - $2\theta$  révèlent les pics de diffraction sur une large gamme de plans  $d_{hkl}$ , ils prouvent seulement que ces plans  $(hkl)$  sont parallèles à la surface de l'échantillon (de normale  $\vec{n}$ ). Il est donc totalement impossible de déterminer la texture de manière quantitative d'un échantillon à partir d'une seule mesure  $\theta$ - $2\theta$ . Imaginons une texture correspondant à une famille de plans  $(hkl)'$  bien précise (Figure 6) dont la normale est inclinée par rapport à la normale de la surface de l'échantillon : l'analyse ne permettra en aucun cas d'observer cette texture. Nous nous sommes donc tournés vers une analyse de texture cristallographique décrite ci-dessous.

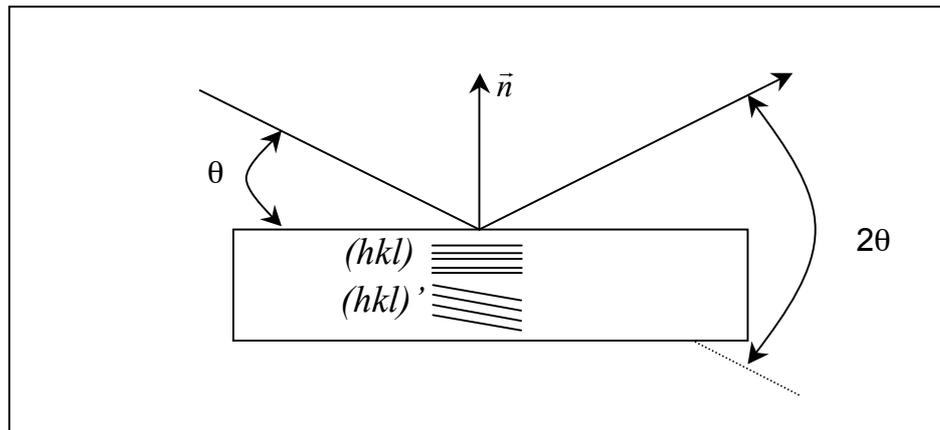


Figure 15 : Schéma d'une expérience de diffraction utilisant la géométrie  $\theta$ - $2\theta$

### C-3 Analyse de texture cristallographique

#### C-3-1 Principe

La texturation de nos échantillons consiste en l'alignement des plans  $(00l)$  au sein du matériau perpendiculairement à l'axe de forgeage,  $\vec{F}$ . La méthode la plus adaptée pour observer la désorientation des cristallites, et donc des plans  $(00l)$ , consiste alors à tourner l'échantillon d'un angle  $\chi$  (Figure 9c) perpendiculaire aux axes  $\omega$  et  $\vec{F}$ . Cette rotation de  $\chi$  doit normalement être associée à une rotation  $\varphi$  autour de  $\vec{n}$ , afin de mettre en condition de

diffraction tous les plans  $(hkl)$  possibles successivement. Il est alors possible de représenter des figures de pôles sur plusieurs familles de plans  $(hkl)$  non parallèles.

Une figure de pôles traduit, par une projection stéréographique (Figure 7), la densité et la répartition des normales (pôles) d'un plan cristallographique spécifique. La densité des pôles est schématisée par des lignes de niveau, lieu des points de surface de la sphère où la densité de pôles atteint des valeurs données.

Les figures de pôles ne sont qu'une représentation de la texture et doivent être correctement exploitées afin de permettre une analyse quantitative de la répartition d'orientation des plans  $(hkl)$  dans le repère de l'échantillon.

Ceci fait l'objet du paragraphe suivant où la procédure expérimentale choisie pour analyser la texture de nos échantillons est présentée.

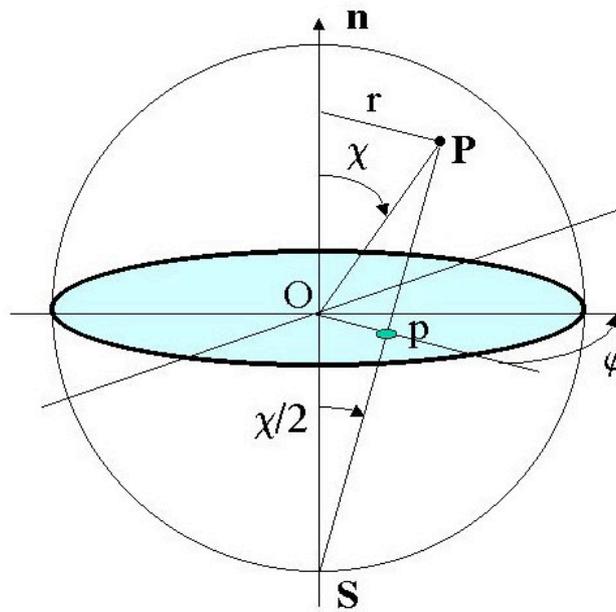


Figure 16: Projection stéréographique du pôle  $P(\chi, \varphi)$  en un point  $p(\chi, \varphi)$  sur le plan de l'échantillon,  $\varphi$  étant conservé par projection. Le bord de la figure de pôle ( $\chi = 90^\circ$ ) est en gras.

### *C-3-2 Procédure expérimentale de la diffraction neutronique*

Afin de caractériser au mieux la texture de nos échantillons, l'utilisation de la diffraction neutronique a été envisagée. Cette dernière nous a permis d'analyser la texture en volume de nos échantillons.

Les mesures de texture par diffraction neutronique ont été réalisées sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble (Figure 8) en collaboration avec Bachir Ouladiaff. La longueur d'onde des neutrons utilisée est égale à  $\lambda = 2.523 \text{ \AA}$ . Les neutrons diffractés par l'échantillon sont collectés par un détecteur courbe composé de 400 cellules réparties sur  $80^\circ$  en  $2\theta$  (résolution  $0.2^\circ$ ). Un schéma du dispositif est représenté en figure 8. Pour effectuer les mesures de texture, un cercle d'Euler est utilisé (Figure 9a). Le disque peut ainsi être tourné selon les deux angles  $\chi$  et  $\varphi$  (Figure 9c). L'angle  $\omega$  est l'angle d'incidence du faisceau de neutrons sur l'échantillon.

Les échantillons étudiés se présentent sous forme parallélépipédique d'environ  $100 \text{ mm}^2$  de surface sur  $1 \text{ mm}$  d'épaisseur coupés au cœur des pastilles forgées qui correspond à la zone la plus proche de l'axe  $\vec{F}$ . L'échantillon est placé sur le porte-échantillon du cercle d'Euler de façon à ce que l'axe  $\vec{c}$  moyen corresponde à l'axe de rotation en  $\varphi$ . Pour étudier la texture, un balayage en  $\chi$  de  $0$  à  $90^\circ$  est alors nécessaire avec une position fixe de  $\omega$  ( $\omega = 20,6^\circ$ ). Nous nous sommes affranchis d'une rotation en  $\varphi$  car, la texture correspond à une texture de fibre ; c'est-à-dire que l'intensité d'un pic donné ne varie pas quelle que soit la position en  $\varphi$ . En effet, notre méthode d'élaboration comporte une symétrie axiale autour de  $\vec{F}$ . Le principe de Curie implique que nous retrouvions cette symétrie dans nos échantillons, sauf si une fusion recristallisation était opérée, ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

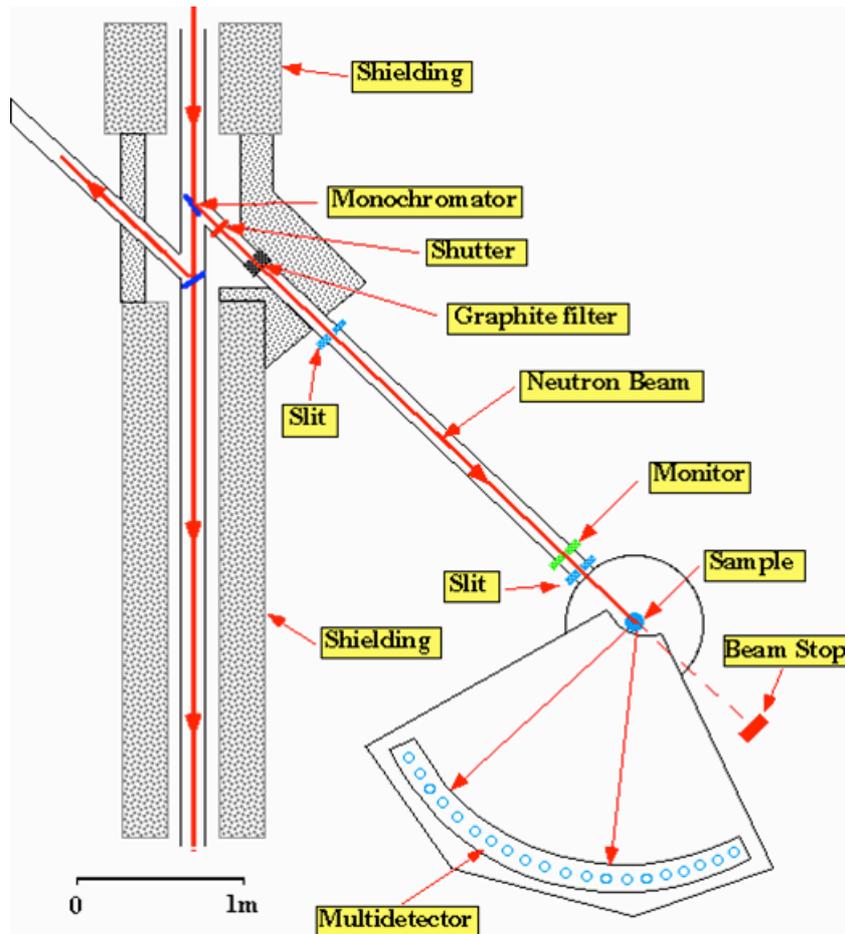


Figure 8 : Schéma du diffractomètre DIB à l'ILL

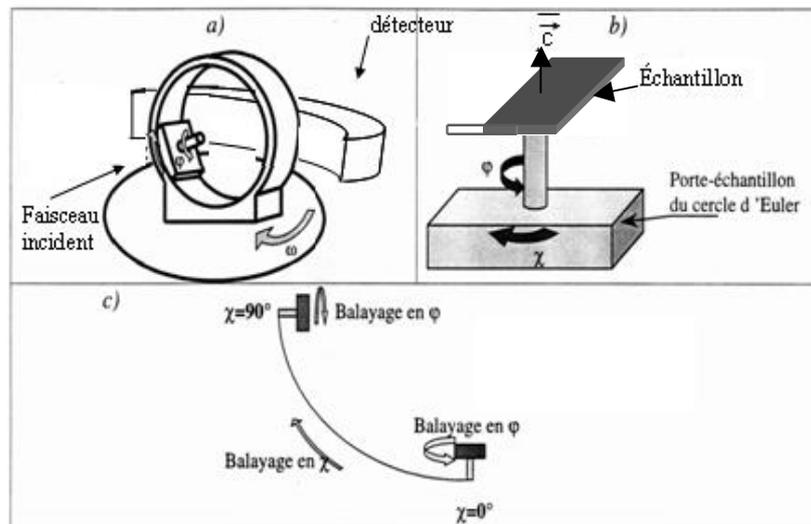


Figure 9: a) Schéma du cercle d'Euler b) Schéma précisant le positionnement de l'échantillon sur le cercle d'Euler c) Schéma représentant les balayages angulaires effectués

Il est nécessaire de normaliser les intensités en densités d'orientation. En effet, l'intensité diffractée dépend de la densité du matériau (porosité, densité de la phase...), du taux de

crystallinité, de l'épaisseur (films minces, massifs...), de la taille des particules, des états de contrainte etc... Il devient rapidement impossible de comparer les distributions d'orientation entre plusieurs échantillons à partir des intensités mesurées. Il est alors impératif de normaliser ces intensités en densités de distribution d'orientation.

Considérons un échantillon sans texture marquée, pour lequel la densité est par définition égale à 1 quelle que soit l'orientation  $(\chi, \varphi)$ . Connaissant l'intensité, notée  $I_{hkl}^{ref}$ , diffractée par cet échantillon, il est alors facile de calculer les valeurs des densités  $D_{hkl}(\chi, \varphi)$  à partir des intensités mesurées  $I_{hkl}(\chi, \varphi)$  :

$$D_{hkl}(\chi, \varphi) = \frac{I_{hkl}(\chi, \varphi)}{I_{hkl}^{ref}}$$

Équation 9

L'unité de densité est le multiple de la distribution aléatoire ou « mrd » (Multiple of a Random Distribution).

Le calcul de  $I_{hkl}^{ref}$  introduit par J.R. Holland [Holland-1964] consiste en une sommation des intensités  $I_{hkl}(\chi, \varphi)$  mesurées en tenant compte de l'angle solide de mesure en chaque point  $(\chi, \varphi)$ . On obtient ainsi l'intensité diffractée par les plans  $(hkl)$  de toutes les cristallites irradiées. La division de cette intensité totale par le nombre de points ayant servi à la sommation fournit  $I_{hkl}^{ref}$ , soit :

$$I_{hkl}^{ref} = \frac{\sum_{\chi\varphi} I_{hkl}(\chi, \varphi) \cdot \sin \chi \cdot d\chi \cdot d\varphi}{\sum_{\chi\varphi} \sin \chi \cdot d\chi \cdot d\varphi}$$

Équation 10

L'équation suivante est caractéristique de notre étude. La texture de fibre nous évite en effet une rotation en  $\varphi$  :

$$I_{hkl}^{ref} = \frac{\sum_{\chi} I_{hkl}(\chi, \varphi) \cdot \sin \chi \cdot d\chi}{\sum_{\chi} \sin \chi \cdot d\chi}$$

Équation 11

Il est important de remarquer ici, que  $I_{hkl}^{ref}$  est calculée à partir des mesures réalisées sur l'échantillon texturé. En effet, pour un échantillon rigoureusement de mêmes caractéristiques,

la somme de toutes les intensités (numérateur Equation 3) est la même que l'échantillon soit texturé ou non.

Afin de caractériser entièrement la texture de nos échantillons, il est indispensable d'acquérir une multitude de figure de pôles caractéristiques de différents plans cristallographiques et de reconstruire à partir de celles-ci la Fonction de Distribution d'Orientation (ODF) qui définit la texture de nos matériaux. Nous reviendrons à la définition de cette fonction par la suite.

Pour pouvoir enregistrer le maximum de figures de pôles, il est nécessaire de balayer une large gamme d'angle  $2\theta$  pour des positions en  $\chi$  allant de 0 à 90°. La Figure 10 montre les diffractogrammes de diffraction neutronique enregistrés pour différentes positions en  $\chi$  (0 à 90°).

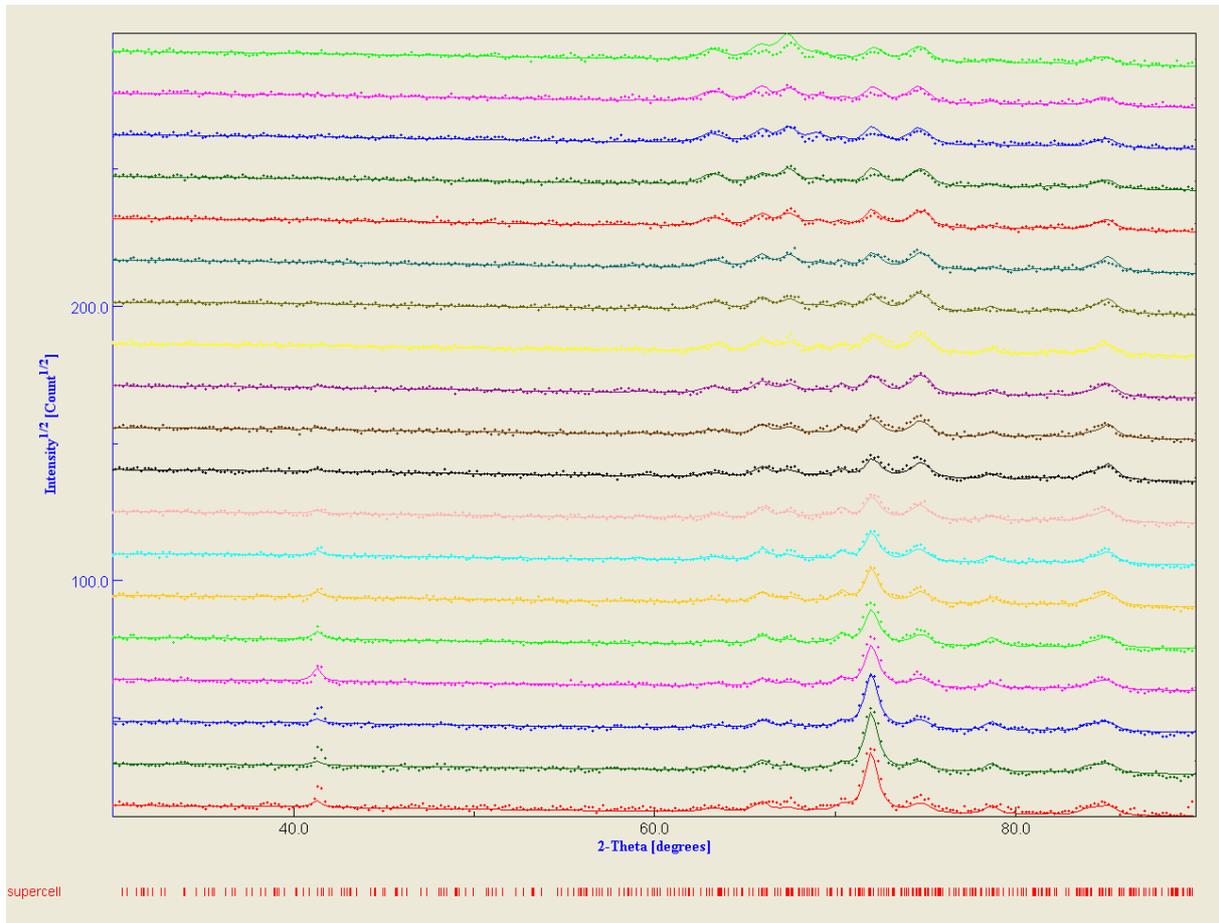


Figure 10 : Diffractogrammes de neutrons ( $2\theta$ ) pour différentes positions en  $\chi$  (0 à 90°)

L'analyse d'un tel jeu de données doit tenir compte du fait que l'analyse quantitative de la texture est indispensable pour pouvoir comprendre les diagrammes de diffraction et donc connaître la structure réelle de l'échantillon.

La texture, la structure et la microstructure ne peuvent donc être traitées de manière indépendante. Ainsi pour pouvoir estimer les nombreux paramètres liés à ces trois caractéristiques, il est impératif d'analyser les données de manière combinée. Cette approche qui a pris progressivement le nom « **d'analyse combinée** », est notamment développée dans le programme MAUD [Lutterotti-1999] qui incorpore plusieurs formalismes :

- WIMV et maximum d'entropie : Analyse quantitative de texture
- Rietveld : Analyse de structure, Phase, Microstructure
- Warren-Averbach(Fourier) : Microdéplacements et taille des cristallites
- Popa : taille des cristallites anisotropes
- Le Bail : extraction des pics de diffraction
- $\text{Sin}^2\Psi$  et SDF : contraintes résiduelles

Tous ces formalismes sont implémentés de manière à jouer les uns sur les autres par l'intermédiaire d'un affinement global. Par exemple, un premier cycle d'affinement de Rietveld est effectué de façon cyclique sur un ensemble de diagrammes de diffraction mesurés dans des orientations différentes, puis les intensités extraites pour un affinement de texture, le résultat servant à corriger les intensités diffractées pour un nouvel affinement de Rietveld etc.

Les deux premiers formalismes (WIMV et Rietveld) vont être explicités dans le paragraphe suivant.

#### ***i Formalisme Rietveld [Rietveld-1969]***

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement structural basée sur l'exploitation du profil global du diagramme de diffraction. Pour mesurer l'intensité des pics de diffraction et remonter à la structure du composé, il faut d'abord être capable de modéliser le profil de toutes les réflexions du diagramme. Pour cela, on considère que le profil provient de la convolution de deux termes. Le premier prend en compte les caractéristiques de l'appareillage et le second celui de l'échantillon.

La fonction de profil définissant l'intensité diffractée au pas  $i$  en  $2\theta$ , et provenant du pic de Bragg centré en  $k = \{hkl\}$ , est de la forme :

$$\Omega_{ik} = A_{ik} [(1 - \eta)G_{ik} + \eta L_{ik}]$$

Équation 12

avec la composante Gaussienne :

$$G_{ik}(\Delta 2\theta_{ik}, H_k) = \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-4 \ln 2 \frac{(\Delta 2\theta_{ik})^2}{H_k^2}\right]$$

Équation 13

et la composante Lorentzienne :

$$L_{ik}(\Delta 2\theta_{ik}, H_k) = \frac{2}{H_k \pi} \left[1 + 4 \frac{(\Delta 2\theta_{ik})^2}{H_k^2}\right]^{-1}$$

Équation 14

$$\Delta 2\theta_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_k),$$

$2\theta_i$  : position du  $i^{\text{ème}}$  pas

$2\theta_k$  : position du barycentre du pic de Bragg

$$H_k : H_k^2(\theta_k) = U \tan 2\theta_k + V \tan \theta_k + W$$

$\eta$  : fraction du profil lorentzien (  $0 \leq \eta \leq 1$  )

$A_{ik}$  : fonction d'asymétrie de la raie

L'intensité calculée  $y_{ic}$  pour le pas  $i$  doit tenir compte des contributions de tous les pics de Bragg. Si  $I_k$  est l'intensité intégrée calculée pour un pic de Bragg donné alors  $y_{ic}$  s'exprime :

$$y_{ic} = s \cdot \sum_k I_k \Omega_{ik} + b_i$$

Équation 15

$b_i$  : contribution du fond continu au  $i^{\text{ème}}$  pas

$s$  : facteur d'échelle

$$I_k = m_k \cdot C_k(\theta) \cdot L_k(\theta) \cdot P_k(\theta) \cdot |F_k(hkl)|^2$$

**Équation 16**

$m_k$  : multiplicité de la réflexion k

$L_k(\theta)$  : correction de Lorentz

$P_k(\theta)$  : correction de polarisation

$F_k(hkl)$  : facteur de structure tenant compte de l'agitation thermique

$C_k(\theta)$  : correction éventuelle d'éclairement

$P_{\vec{h}}(\vec{y})$  : correction d'orientation préférentielle

Ce dernier paramètre, qui tient compte d'une éventuelle orientation préférentielle doit prévenir du calcul de la FDO (Fonction de Distribution d'Orientation des cristallites) déterminée en ce qui nous concerne par un affinement WIMV.

**ii Formalisme WIMV (Williams-Imhot-Matthies-Vinel) [Matthies-1982]**

Avant d'expliquer ce formalisme, il est tout d'abord impératif d'introduire la Fonction de Distribution d'Orientation des cristallites  $f(g)$ . Si l'on considère, pour un volume  $V$  d'échantillon, que les cristallites, dont l'orientation est contenue dans un angle solide compris entre  $g$  et  $g+dg$ , occupent un volume  $dV(g)$ , alors on peut définir la fonction  $f(g)$  ainsi :

$$\frac{dV(g)}{V} = \frac{1}{8\pi^2} f(g) dg$$

**Équation 17**

$dg = \sin(\beta)d\beta d\alpha d\gamma$  est défini par les trois angles d'Euler  $\alpha, \beta, \gamma$  dans l'espace d'orientation.

Ces trois angles permettent d'amener en coïncidence le repère lié à un certain cristal  $K_B$  avec celui de l'échantillon  $K_A = (X, Y, Z)$  ou  $(100, 010, 001)$

La fonction  $f(g)$  représente donc la densité volumique de cristallites orientés suivant l'élément  $dg$ , c'est-à-dire par unité d'élément d'orientation.

Cette densité est mesurée en m.r.d (multiple of random distribution) et normalisée à 1 pour un échantillon sans orientation préférentielle. La fonction  $f(g)$  peut prendre des valeurs comprises entre 0 (absence de cristallites orientées suivant l'élément  $dg$ ) et l'infini (pour un cristal parfait).

La condition de normalisation de  $f(g)$  pour l'espace global d'orientation est défini par :

$$\int_{\alpha=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi/2} \int_{\gamma=0}^{2\pi} f(g) dg = 4\pi^2$$

**Équation 18**

Les données nécessaires pour déterminer cette fonction  $f(g)$  sont les figures de pôles,  $P_h(\mathbf{y})$  avec  $\mathbf{h} = \langle hkl \rangle^*$  et  $\mathbf{y} = (\varphi, \chi)$ . Ces figures de pôles déterminent la distribution des normales  $\langle hkl \rangle^*$  aux plans cristallographique  $\{hkl\}$  qui diffractent pour des orientations  $(\varphi, \chi)$  de l'échantillon dans l'espace du diffractomètre. Pour une figure de pôles,  $\varphi$  et  $\chi$  varient afin de couvrir toutes les orientations possibles. Cependant une figure de pôles est seulement la mesure de la distribution d'un seul système de directions  $\langle hkl \rangle^*$ , une rotation autour de celle-ci (angle  $\varphi$ ) donnant la même intensité diffractée.

On peut donc établir la relation suivante :

$$\frac{dV(\varphi\chi)}{V} = \frac{1}{2\pi} P_h(\varphi\chi) \sin \chi d\chi d\varphi$$

**Équation 19**

La normalisation des figures de pôles donne donc :

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\chi=0}^{\pi/2} P_h(\bar{y}) dy = 2\pi$$

**Équation 20**

En reprenant les équations précédentes, on peut alors obtenir l'équation fondamentale de l'analyse de texture :

$$P_h(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{h//y} f(g) d\tilde{\varphi}$$

**Équation 21**

$\tilde{\varphi}$  : angle de rotation autour de la direction  $\mathbf{y}$

Pour résoudre ce système d'équations, nous avons utilisé une approche itérative (WIMV). L'affinement de  $f(\mathbf{g})$  est basé sur la relation suivante :

$$f^{n+1}(\mathbf{g}) = N \left[ \frac{f^n(\mathbf{g})f^0(\mathbf{g})}{\prod_{hkl} (P_h^n(\mathbf{y}))^{\frac{1}{I}}} \right]$$

Équation 22

$I$  : nombre de figures de pôles mesurées  
 $f^n(\mathbf{g})$  et  $P_h^n(\mathbf{y})$  : valeurs affinées de  $f(\mathbf{g})$  et  $P_h^n(\mathbf{y})$  au  $n^{\text{ième}}$  pas d'itération  
 $N$  : facteur de normalisation  
 $P_h^n(\mathbf{y})$  sont calculées après chaque cycle d'itération

La meilleure solution trouvée pour  $f(\mathbf{g})$  correspond à un minimum des facteurs de reliabilité :

$$\overline{RP}_x = \frac{1}{I} \sum_i \sum_j \frac{|P_{hi}^{calc}(y_j) - P_{hi}^{obs}(y_j)|}{P_{hi}^{obs}(y_j)}$$

Équation 23

$j$ , est associé à tous les points expérimentaux  $\mathbf{y}$ ,  $i$  varie de 1 à  $I$  (nombre de figures de pôles), les termes « obs » et « calc » réfèrent respectivement aux densités observées et recalculées (à partir de  $f(\mathbf{g})$ ). La valeur  $x$  est un critère pour apprécier la qualité de l'affinement pour de faibles ou de forts niveaux de densité.

Ces facteurs jugeant de la pertinence de l'affinement de la texture sont évidemment associés aux facteurs de reliabilité de l'affinement Rietveld (basés sur la minimisation par moindres carrés de la somme pondérée des différences d'intensités mesurées ( $y_i$ ) et des intensités calculées ( $y_{ci}$ ) pour tous points du diagramme  $2\theta$  :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

Équation 24

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i \omega_i y_i^2}}$$

Équation 25

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k}$$

Équation 26

$\omega_i$  : poids statistique correspondant au  $i^{\text{ème}}$  pas

$I_k$  : intensité intégrée observée de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion

$I_k^{calc}$  : intensité intégrée calculée de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion

La pertinence de l'affinement Rietveld est donnée par l'accord entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé. La qualité de cet accord est défini par :

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \text{ avec } R_{exp} = \left[ \frac{N - P + C}{\sum_i W_i Y_i^2} \right]^{1/2}$$

Équation 27

N : nombre de points du diagramme sur le domaine affiné

P : nombre de paramètres affinis

C : nombre de contraintes entre les paramètres affinis

N-P+C : nombre de degrés de liberté

*C-3-3 Procédure expérimentale de la diffraction de rayons X pour l'analyse de texture cristallographique*

La texture de certains de nos échantillons a également été étudiée à partir de la diffraction de rayons X.

Les mesures ont été effectuées sur un goniomètre 4-cercles de marque Philips (X'Pert) avec une géométrie Bragg-Brentano. Le plan incident des rayons X est positionné parallèlement à l'axe cylindrique des échantillons (Figure 11). Pour pouvoir enregistrer le maximum de figures de pôles, il est nécessaire de balayer une large gamme d'angle  $2\theta$  pour des positions en  $\chi$  allant de 0 à 90°. Nous avons donc utilisé un détecteur courbe (Figure 12) qui réduit le temps d'acquisition. La figure 13 montre les diffractogrammes X( $2\theta$ ) enregistrés pour différentes positions en  $\chi$  (0 à 90 °C).

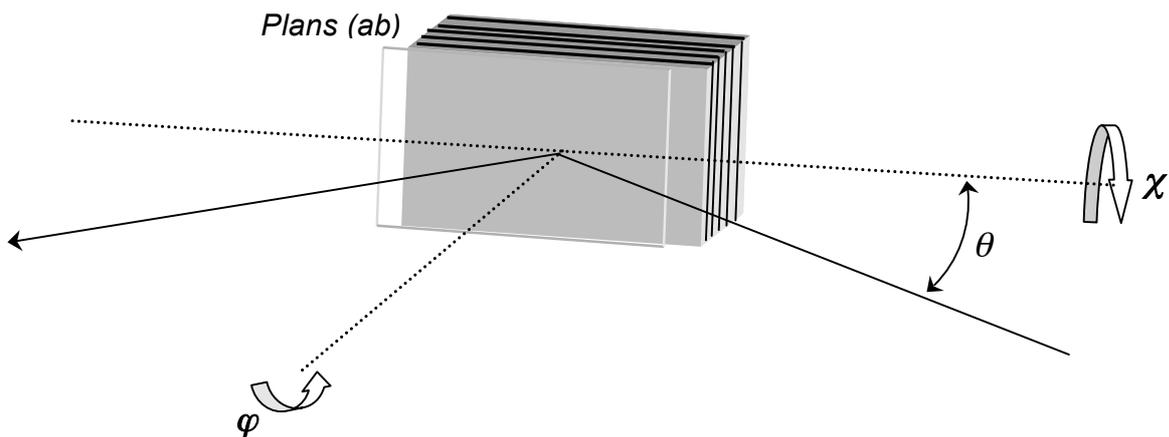


Figure 11: Configuration géométrique de l'analyse sur le goniomètre 4-cercles.

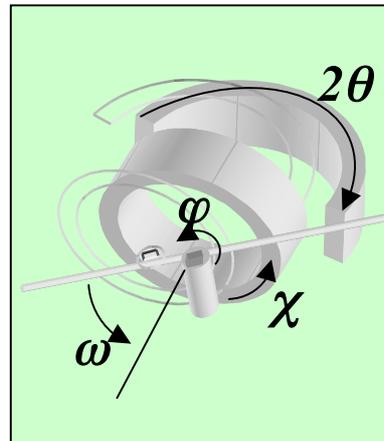
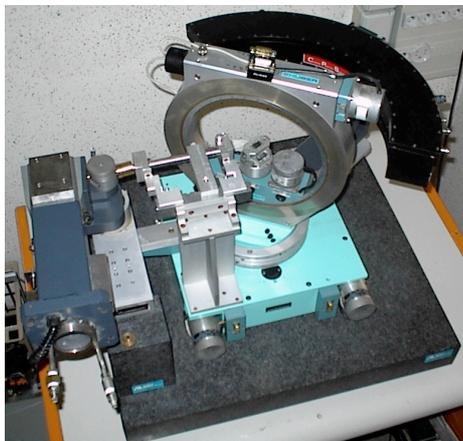


Figure 12: Photographie représentant le goniomètre avec détecteur courbe (INEL) et schéma illustratif des angles de rotation

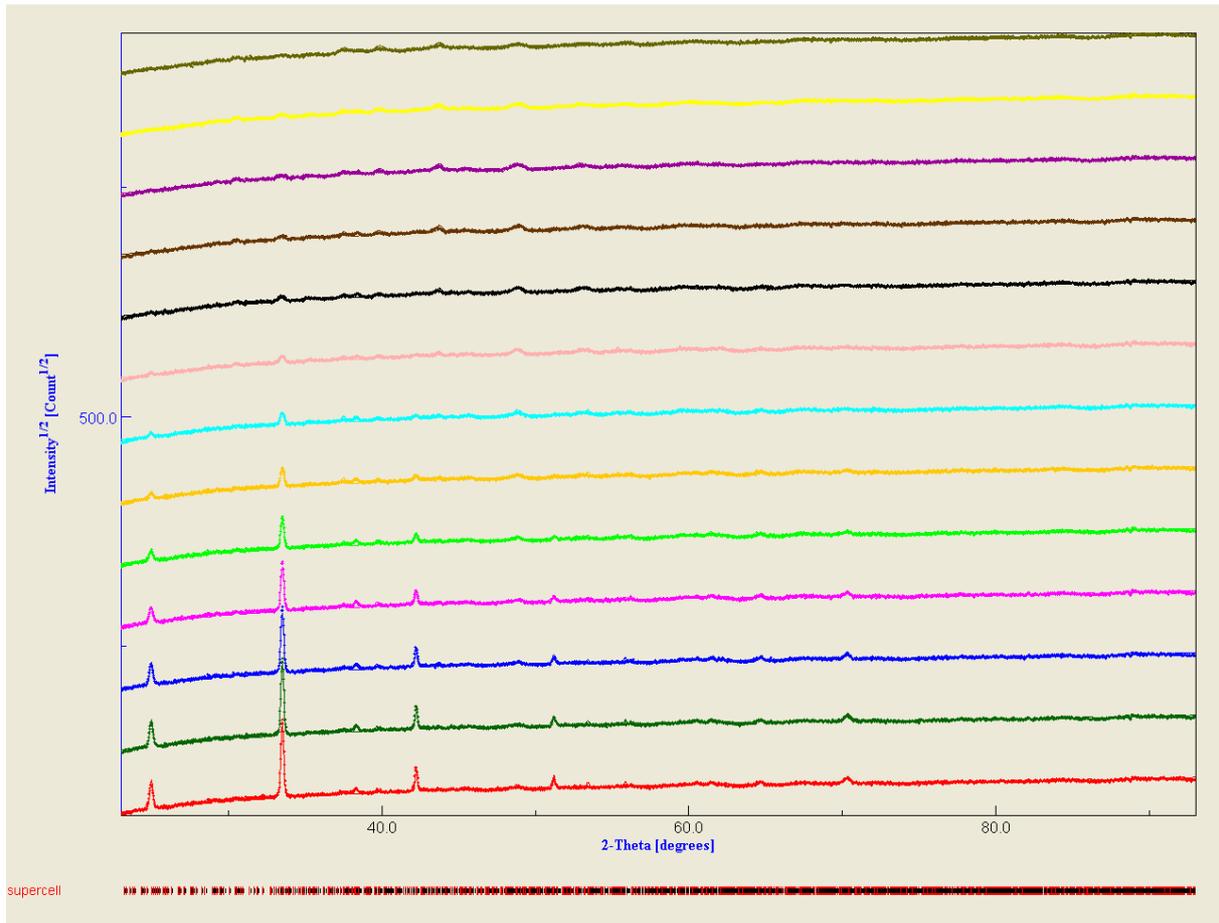


Figure 13: Diffractogrammes  $X(2\theta)$  pour différentes positions en  $\chi$  (0 à 90°).

Les analyses de texture nous permettent donc d'obtenir des données précises sur la qualité de nos échantillons. Ces résultats doivent néanmoins être corrélés avec ceux acquis par d'autres techniques de caractérisations et notamment celles concernant les propriétés thermoélectriques de nos échantillons.

## D- Caractérisations thermoélectriques

### D-1 Résistivité électrique

Les mesures ont été effectuées avec un appareil type PPMS Quantum Design® (Physical Properties Measurements System). Les échantillons sont des parallélépipèdes de dimensions voisines de  $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$ . Les barreaux sont collés sur le support de résistivité avec du vernis qui isole les barreaux électriquement du support. Les mesures de résistance ont été réalisées par la méthode « des 4 points ». Les fils de cuivre soudés sur les quatre contacts (laque

d'argent), assurent la jonction avec le dispositif de mesure. La bobine permet d'appliquer un champ magnétique compris entre 0 et 7 T. En ce qui concerne cette étude, toutes les mesures seront réalisées en champ nul. La gamme de température utilisée s'étend de 5 à 400 K et les appareils permettent une détection de la résistance entre  $10^{-5}$  et  $10^6 \Omega$ . Le courant  $I$  est appliqué aux contacts des extrémités de l'échantillon, et les deux contacts intérieurs servent à mesurer une différence de potentiel  $\Delta V$ . La résistivité électrique est obtenue par la loi d'Ohm :

$$\rho = \frac{A\Delta V}{Il}$$

**Équation 28**

$\rho$  : résistivité en  $\Omega.cm$

$A$  : section du barreau

$l$  : distance séparant les deux contacts de mesure de potentiel.

$I$  : courant appliqué

### ***D-2 Mesure du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique***

Le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique sont mesurés simultanément par la méthode dite en équilibre par opposition aux mesures dynamiques. Nous utilisons un porte échantillon conçu par le Dr. J. Hejtmanek (Figure 14) pour effectuer la mesure dans un PPMS. Deux contacts (laque d'argent) sont déposés sur un barreau de dimensions voisines de  $2*2*10mm^3$ . L'échantillon est fixé à l'aide de vernis GE sur une tige en cuivre (source froide) qui agit comme un bain thermique. La résistance alimentée par une source de courant électrique permet de chauffer cette extrémité pour établir un gradient de température  $\Delta T$  tel que  $\Delta T = 0,0015T + 1 K$ , qui dépend de la température à laquelle on effectue la mesure. Deux thermocouples différentiels Chromel/Constantan de 0,072 mm de diamètre sont utilisés pour mesurer les températures côtés chaud et froid. La soudure « chaude » de chaque thermocouple est soudée aux contacts précédemment réalisés et la source « froide » vient sur le porte échantillon dont la température sert de référence. La soustraction  $\Delta T_{chaud} - \Delta T_{froid}$  donne le gradient de température  $\Delta T$  sur le barreau. La différence de tension  $\Delta V$  créée par ce gradient de température est mesurée entre les soudures de la source froide et de la source chaude.

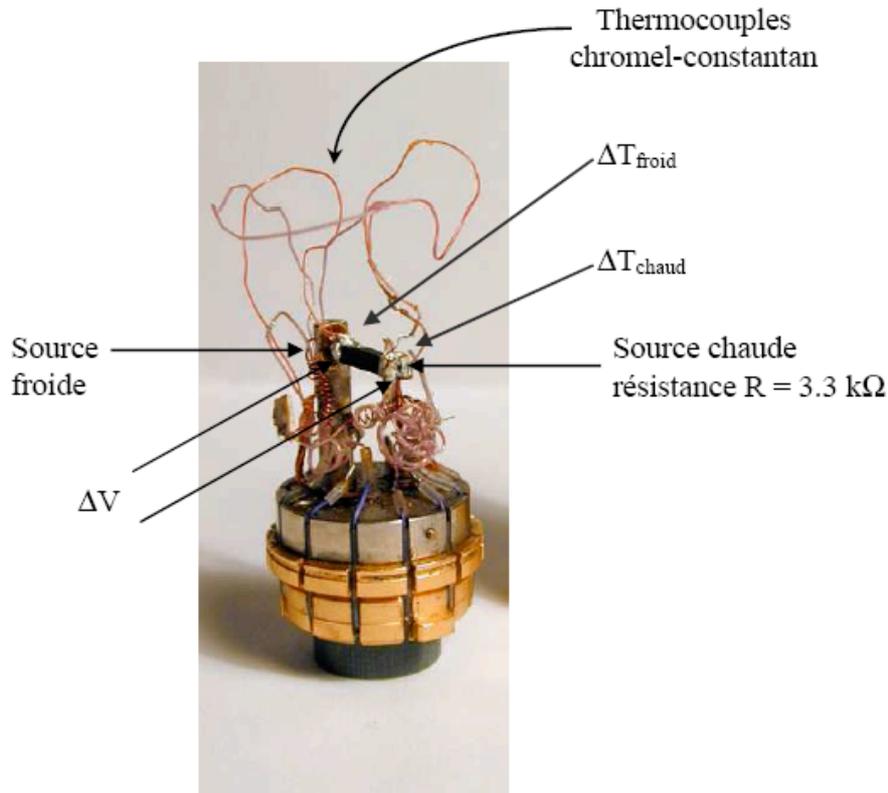


Figure 14 : Porte échantillon de mesure du coefficient de Seebeck et de la conductivité thermique élaboré par J. Hejtmanek.

Le porte échantillon conçu par le Dr. J. Hejtmanek (*Institute of physics, Prague*) est placé dans le cryostat du PPMS. Le vide secondaire est réalisé dans l'enceinte et un capot est placé sur le support pour limiter les pertes par conduction et radiation. La calibration du système a été effectuée sur un barreau de supraconducteur Bi2223 ( $T_c=108\text{K}$ ) pour des mesures comprises entre 2 K et 320 K et pour des champs magnétiques inférieurs ou égaux à 9 T. Une fois la température et le gradient stabilisés, les mesures de  $\Delta T_{\text{chaud}}$  et  $\Delta T_{\text{froid}}$  sont réalisées. L'erreur sur la mesure du coefficient Seebeck est de l'ordre de  $\pm 1 \mu\text{V.K}^{-1}$ .

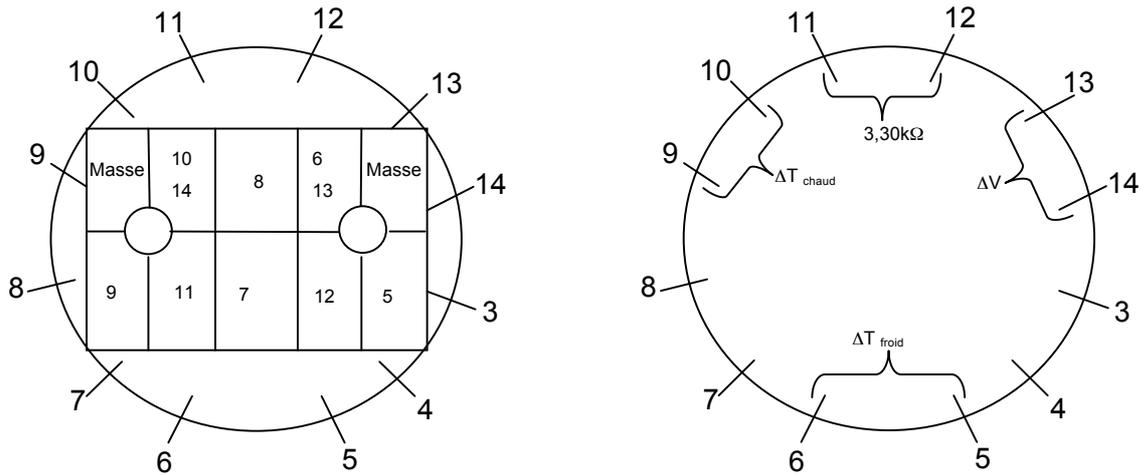


Figure 15 : Schéma du support représentant les points de contact de tension à mesurer lors de l'expérience de mesure d'effet Seebeck

Les valeurs du coefficient Seebeck et de la conductivité thermique que nous considérerons par la suite, sont celles obtenues par un programme élaboré par le Dr. J. Hejtmanek. Nous donnerons ici les différentes valeurs mesurées lors de l'expérience. Puis, nous donnerons les différentes corrections à effectuer pour obtenir des valeurs exploitables.

Programme :

Les données brutes mesurées sont : la température du système T(K), la différence de potentiel  $\Delta V$  qui est lue par un nanovoltmètre, les tensions correspondant aux différences de température  $\Delta T_{\text{chaud}}$  et  $\Delta T_{\text{froid}}$  et le courant électrique I(A) appliqué par une source de courant. Connaissant la valeur de la résistance chauffante, nous pouvons calculer la puissance ( $W=RI^2$ ) dissipée dans l'échantillon et le gradient de température créé sur l'échantillon  $\Delta T = \Delta T_{\text{chaud}} - \Delta T_{\text{froid}}$  (K).

La valeur du coefficient Seebeck brute  $S_{\text{brut}}$  ( $\mu\text{V/K}$ ) est obtenue par la relation :

$$S_{\text{brut}}(T) = S_{\text{chromel}}(T) + \Delta V_{\text{chromel/chromel}}(T)/\Delta T.$$

Ensuite, connaissant la puissance dissipée, W, la conductivité thermique  $\kappa$  est obtenue par la relation :

$$\kappa = \frac{W}{A} * \frac{L}{\Delta T}$$

**Équation 29**

- |  $\Delta T$  : gradient de température le long du barreau
- | L : longueur entre les deux contacts
- | A : section de l'échantillon.

Mais à l'inverse du pouvoir thermoélectrique, la conductivité thermique est une grandeur plus difficile à mesurer précisément. En effet, l'équation 22 fait intervenir un facteur de forme sur lequel nous commettons typiquement une erreur d'environ 20%. De plus, il existe d'autres approximations qui rendent la mesure inexacte :

- *Des pertes par conduction* : nous supposons en effet, que la totalité de la puissance fournie par la résistance est transmise à l'échantillon. En réalité, il y a des pertes par conduction le long des fils d'amenée de courant de la résistance et des thermocouples. Cette première approximation nous amène à surestimer la puissance  $RI^2$  réellement transmise à l'échantillon et donc à surestimer  $\kappa$ .

- *Des pertes par radiation* : le capot permet de limiter les effets de rayonnement dans le cryostat mais il existe néanmoins un rayonnement sous le capot dû au gradient thermique. Ces pertes sont certes prises en compte et le programme nous donne une valeur corrigée mais celle-ci n'est que partielle [Klein-2006]. La conductivité thermique est donc légèrement surestimée.

- *Des effets de densité* : l'équation 22 n'est théoriquement applicable que pour des échantillons dont la porosité est nulle.

En conséquence, des incertitudes sur le facteur de forme, des pertes qui ne sont pas prises en compte et de l'effet de la porosité, la cellule de mesure ne fournit qu'une estimation de  $\kappa$ .

Après avoir défini la problématique du sujet, présenté le procédé de texturation par frittage forgeage et décrit les techniques d'analyse utilisées, il reste maintenant à entrer dans le vif du sujet. Dans le prochain chapitre, les résultats sur la synthèse de la phase  $Co_349$  et sur les différents procédés d'élaboration des céramiques sont présentés.

## Chapitre 3

### *Optimisation du procédé d'élaboration des matériaux*

La plus grande partie des travaux menés sur les céramiques d'oxyde  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (Co349) a été consacrée principalement à l'amélioration des propriétés thermoélectriques et notamment l'amélioration du coefficient Seebeck. Comme nous allons le voir dans ce chapitre, il est indispensable d'obtenir des échantillons denses et texturés. Pour cela de nombreuses recherches ont été menées. D'une part sur la synthèse de la poudre précurseur mais également sur les méthodes de mise en forme des matériaux. Tous ces paramètres conditionnent, en effet, les propriétés finales de Co349.

Dans un premier temps, il nous a paru essentiel de définir une méthode d'élaboration appropriée pour la réalisation de céramiques Co349. Plusieurs méthodes ont été testées et sont décrites dans la première partie de ce chapitre. Des expériences de frittage forgeage ont complété cette étude et nous ont permis d'obtenir des disques denses et orientés de Co349. Enfin, d'autres méthodes de préparation de céramiques Co349 sont abordées et notamment la méthode de frittage flash SPS : « Spark Plasma Sintering ».

## A- Formation de la phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Les différentes études portant sur la phase Co349 révèlent une grande disparité des conditions de synthèse utilisées. Le choix des précurseurs varie, par exemple, d'un auteur à l'autre. Les paramètres de formation de phase font également l'objet de nombreuses études. En 1970, Woermann [Woermann-1970] établit le diagramme de phase du système CaO-CoO où apparaît la phase Co349 [Figure 1]. Mais le temps de synthèse de cette phase atteint alors plusieurs semaines.

En 1999, Li [Li-1999] propose de synthétiser la phase Co349 en mélangeant du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  et de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_2\text{O}_3$  en proportion stoechiométrique, de calciner le mélange à  $900^\circ\text{C}$  sous flux d'oxygène, de presser ensuite le mélange sous forme de pastilles, de leur faire subir un cycle thermique à  $920^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous flux d'oxygène avant de les rebroyer. Enfin, de nouvelles pastilles sont réalisées puis frittées à  $1100^\circ\text{C}$  sous flux d'oxygène pendant 24 heures.

En 2003, Zhou [Zhou-2003] propose la même méthode mais avec un frittage à  $950^\circ\text{C}$  pendant 24 heures et sous flux d'oxygène. Cependant, ces deux températures ( $1100^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ ) sont au dessus de la température de décomposition de Co349 proposé par Woermann dans son diagramme de phase qui est de  $926^\circ\text{C}$  [Figure 1].

En 2005, Liu [Liu-2005] affirme que la formation de la phase Co349 débute autour de  $600^\circ\text{C}$  et qu'elle s'achève vers  $770^\circ\text{C}$ . Une température de  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 heures suffirait alors à former la phase.

En ce qui concerne ce travail, nous avons choisi de partir des conclusions de Li [Li-1999], mais en simplifiant la synthèse à une calcination à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous air du mélange de précurseurs, suivi d'une mise en forme et d'un frittage à  $920^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous air qui nous permet d'obtenir la phase Co349 pure. Ces étapes seront expliquées de manière plus détaillée dans la suite de ce chapitre.

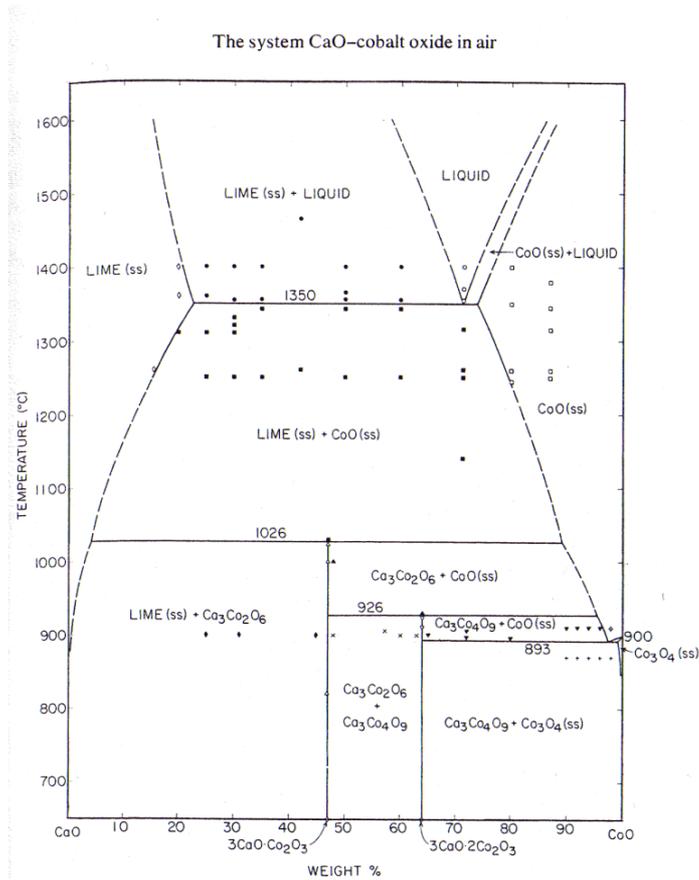


Figure 17: Diagramme de phase CaO-CoO [Woermann-1970]

## B- Préparation de la poudre précurseur

Deux méthodes de « mélangeage broyage » principaux ont été étudiés pour préparer la poudre précurseur : la voie solide et la voie liquide.

### B-1 Mélangeage broyage

#### B-1-1 Pour la synthèse en voie liquide

L'élaboration de la poudre précurseur par voie citrate a été réalisée en mélangeant le nitrate de cobalt et le nitrate de calcium pesés pour obtenir la composition nominale  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , puis en les dissolvant dans du citrate d'ammonium qui va complexer les ions calcium et cobalt. La solution est mélangée et chauffée à environ  $100^\circ\text{C}$ . Puis l'ajout d'acrylamide permet de

polymériser le mélange. Le gel ainsi formé est ensuite brûlé (300°C pendant 8 heures) puis rebroyé à l'aide d'un broyeur semi planétaire (pulvérisette® Fritsch).

### *B-1-2 Pour la synthèse en voie solide*

Le mélangeage en voie solide est le plus couramment utilisé [Li-1999, Li-2000, Xu-2002, Zhou-2003, Mikami-2005, Liu-2006] et aussi le plus simple à mettre en œuvre. Les poudres de départ  $\text{CaCO}_3$  (Cerac, 99.9%) et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Normapur) sont pesées en proportion stoechiométrique puis mélangées dans un broyeur semi-planétaire (Pulvérisette® Fritsch) pendant 30 minutes.

Un mélangeage par attrition a également été testé. Les précurseurs utilisés sont  $\text{CaCO}_3$  (Cerac, 99.9%) et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Normapur) pesés en proportion stoechiométrique puis mélangés dans l'éthanol avec des billes en zircone pendant 1 heure.

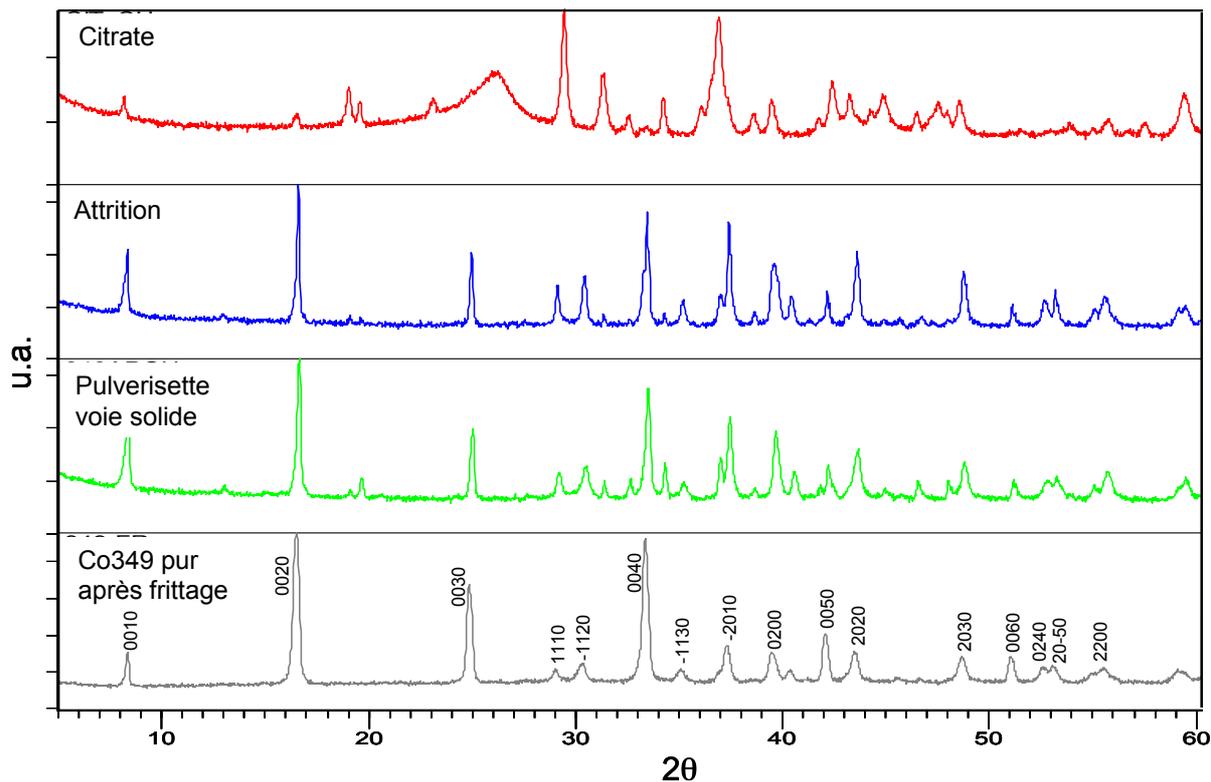
### *B-2 Calcination*

Quel que soit le mode de mélangeage utilisé, une calcination est effectuée. La poudre est portée à 900°C pendant 24 heures [Nagahama-2002, Shimoyama-2003]. Pour le mélange par « voie citrate », cela nous permet d'éliminer les éventuels résidus organiques incomplètement éliminés lors de l'étape de brûlage.

En ce qui concerne les mélanges issus de précurseurs comme le carbonate de calcium, il s'agit essentiellement d'une étape de décarbonatation. Ainsi l'oxyde de calcium et l'oxyde de cobalt vont pouvoir réagir pour amorcer la formation de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En effet, cette étape ne permet pas la formation complète de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , il faut attendre l'étape de frittage ultérieure pour obtenir la phase pure.

### *B-3 Granulométrie de la poudre précurseur*

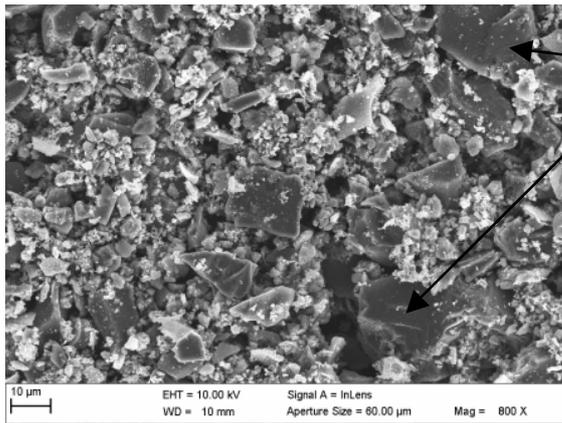
Selon le type de « mélangeage broyage », la formation de la phase est plus ou moins avancée après la calcination, en effet pour les échantillons issus de la poudre broyée par attrition et à l'aide de la pulvérisette®, la phase est quasiment formée à l'issue de cette étape. En revanche, concernant la poudre obtenue par voie liquide, aucun début de formation de phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  n'est décelable après calcination.



**Figure 18: Diffractogramme de rayons X en fonction du type de "mélangeage broyage"**

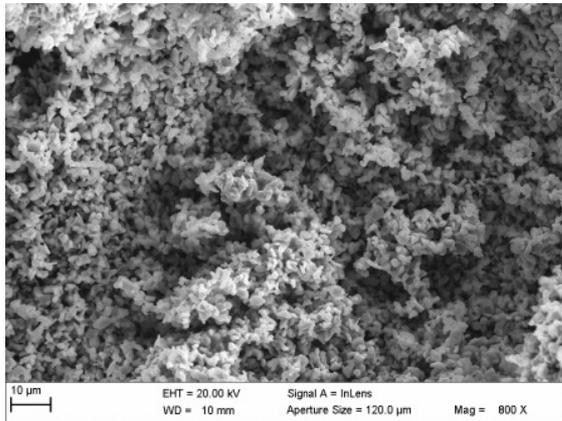
La figure 2 représente les diffractogrammes obtenus après la calcination en fonction de la méthode de préparation (mélangeage-broyage) utilisée. Le diffractogramme de l'échantillon mélangé et broyé par attrition est celui qui présente le maximum de pics correspondant à la phase recherchée. La taille des grains de poudre étant plus fine permet alors une meilleure réactivité des espèces, ce qui amorce de manière plus importante la formation de la phase Co349. En ce qui concerne le mélangeage-broyage par voie citrate, il est à noter que les pics sont plus larges et que l'un des pics principaux de la phase Co349 (pour  $2\theta = 16.5^\circ$ ) est de très faible intensité. Ceci met en évidence la quasi absence de début de formation de la phase voulue à l'issue des 24 heures à  $900^\circ\text{C}$ . Pour l'échantillon issu d'un « mélangeage broyage » en voie solide (pulverisette®), les pics de la phase Co349 sont présents mais il reste également plusieurs pics de phase secondaire.

Ces diffractogrammes peuvent être corrélés aux observations des poudres au microscope électronique à balayage (Figure 3).



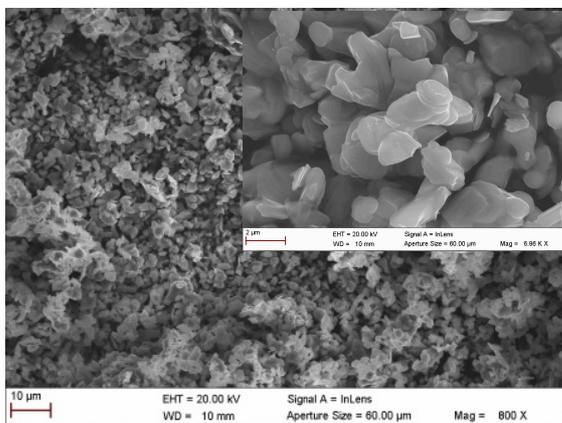
Riche en calcium  
63,7% Ca  
36,3% Co

Poudre « citrate »



41,9% Ca  
58.1% Co

Poudre « attrition »



42,9% Ca  
57.1% Co

Poudre « pulverisette »

**Figure 19 : Images MEB des poudres issues de différentes méthodes de "mélangeage-broyage" après calcination**

Ces observations révèlent que la poudre mélangée et broyée en voie dite « citrate » présente une quantité d'agglomérats importante. De plus, les grains ne sont homogènes ni en taille, ni en forme, ni en composition. En effet, les analyses effectuées présentent de grande disparité

au niveau de la composition des grains, ce qui est cohérent avec le diffractogramme correspondant. En revanche, les mélanges en voie solide (attrition et « pulverisette® ») présentent des grains sous forme de plaquettes de petites tailles (entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ ) homogènes en composition. En ce qui concerne la morphologie des grains, l'insert de la figure 3c nous montre que les grains sont de tailles et de formes plus disperses dans le cas de la pulverisette® que dans le cas de l'attrition.

## ***B-4 Mise en forme***

### ***B-4-1 Pressage isostatique***

Des essais de pressage isostatique ont été menés sur des échantillons préparés sous forme de barreaux. Le but de ces essais était de voir l'influence de la mise en forme sur les densités du matériau et donc sur ses propriétés thermoélectriques. Ces essais permettent d'obtenir des résultats préliminaires sur le rôle de la densité dans les propriétés finales du matériau, indépendamment de tout effet dû à l'anisotropie des propriétés de  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , puisque cette méthode de pressage reste isotrope. Cependant, cette technique de mise en forme ne pourra pas être utilisée pour le frittage forgeage qui nécessite des échantillons sous forme de pastilles.

### ***B-4-2 Pressage uniaxial***

Le même matériau a été mis sous forme de pastille par pressage uniaxial à froid. Cette technique est celle qui sera utilisée pour le frittage forgeage ultérieur de nos échantillons, car elle permet d'obtenir des pastilles de 24 mm de diamètre, compatibles avec le dispositif de frittage forgeage.

## ***B-5 Frittage conventionnel***

Dans cette étude, le frittage conventionnel nous a permis d'obtenir des échantillons servant de références par rapport aux échantillons ayant subi un cycle de frittage forgeage. Les échantillons, quel que soit leur mode de synthèse et de mise en forme, sont portés à 920°C pendant 24 heures sous air. La calcination effectuée à 900°C à l'issue du mélangeage broyage a permis d'amorcer la formation de la phase.

D'après le travail d'Itahara [Itahara-2005], la phase Co349 se forme via une phase intermédiaire  $\text{Ca}_x\text{CoO}_2$ , résultant du mélange de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec  $\text{CaO}$ .  $\text{Ca}_x\text{CoO}_2$  réagit ensuite avec  $\text{CaO}$  pour former la phase  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Mais cette dernière réaction n'est possible qu'après la mise en forme. L'hypothèse est donc que le compactage de la poudre permet de rapprocher les grains des différentes phases et de diminuer le chemin de diffusion des espèces, accélérant ainsi la cinétique de formation de la phase Co349.

La Figure 4 représente les diffractogrammes obtenus pour le mélange (en pulverisette®) des précurseurs, pour ce même mélange ayant subi une décarbonatation à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, puis pour une pastille frittée à  $920^\circ\text{C}$  pendant 24 heures puis rebroyée. On peut constater que la formation de la phase est amorcée au cours du palier à  $900^\circ\text{C}$ . Mais de l'oxyde de cobalt ainsi qu'une phase non identifiée sont également présents. Le frittage des échantillons nous permet d'obtenir la phase pure. On peut donc conclure que le rapprochement des grains lors de la mise en forme permet bien d'améliorer la cinétique de diffusion des espèces.

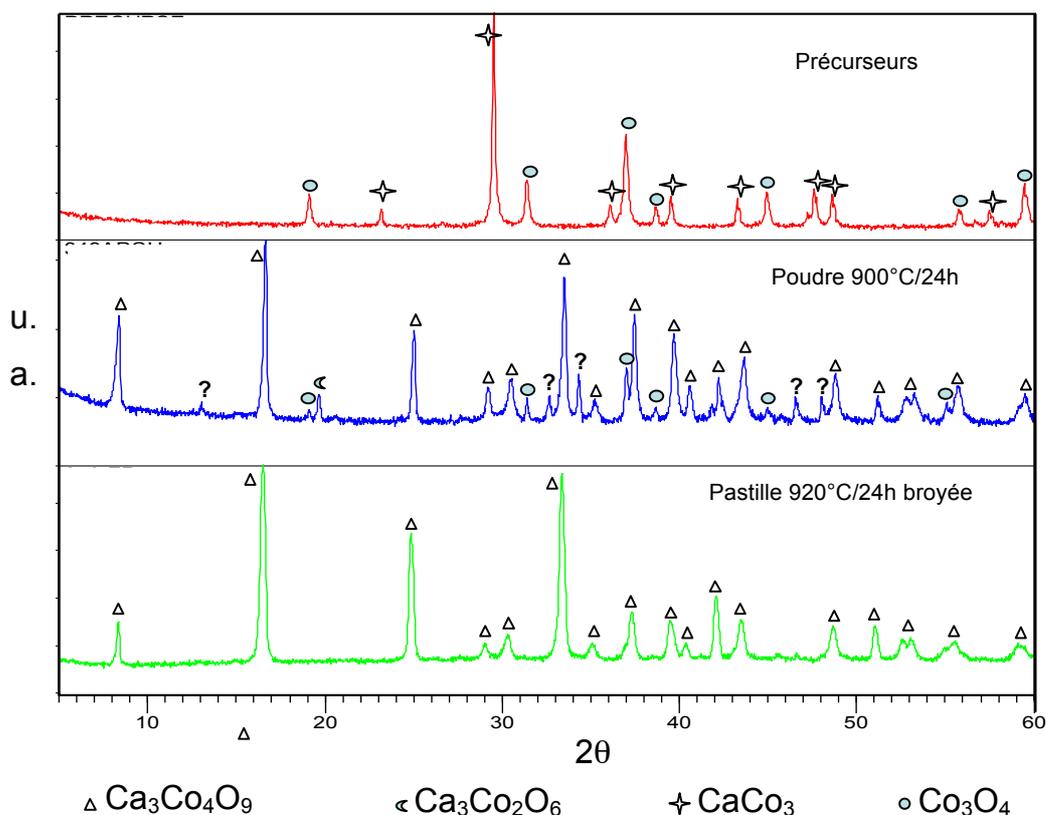


Figure 20: Diffractogrammes à différentes étapes de formation de la phase  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

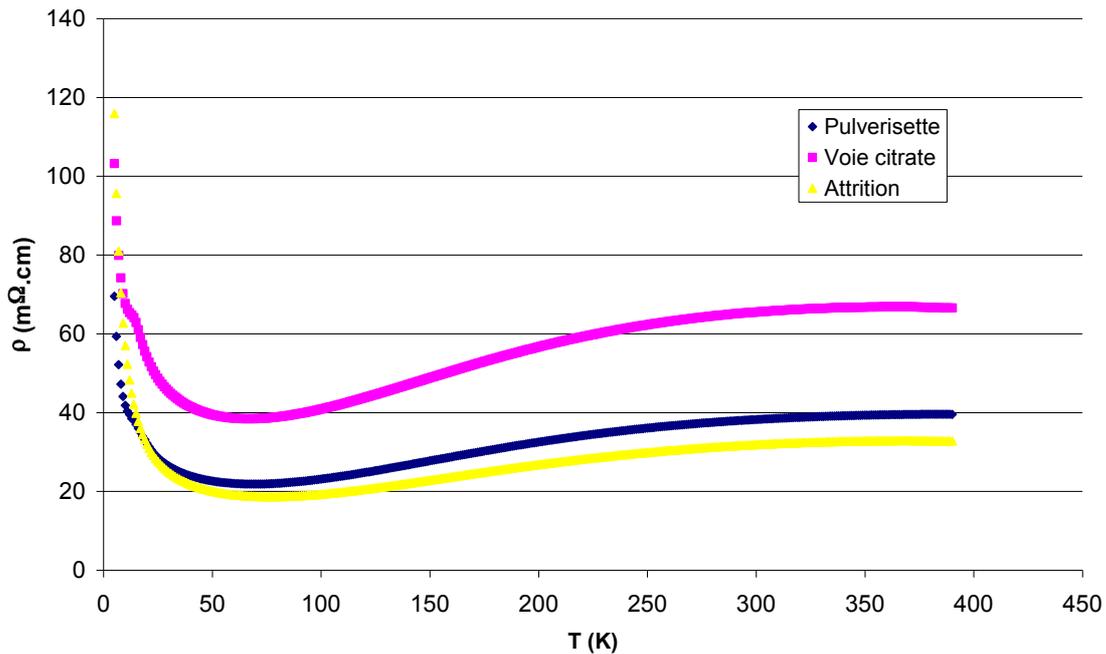
## ***B-6 Propriétés thermoélectriques***

### *B-6-1 Influence du « mélangeage broyage » sur la résistivité électrique*

Afin de comparer, dans un premier temps, la seule influence du mélangeage broyage sur les mesures de résistivités électriques, des échantillons issus de chaque méthode ont été frittés de manière conventionnelle avant d'être mesurés au PPMS.

On constate pour les trois échantillons un comportement similaire, que l'on retrouve sur l'ensemble des échantillons de Co<sub>3</sub>49, à savoir une résistivité électrique décroissante à basse température (entre 5 et 50 K), puis un comportement métallique à partir de 80 K environ. On peut noter un léger « accident » de la courbe de résistivité de l'échantillon « citrate » autour de 10 K lié probablement à un problème de composition.

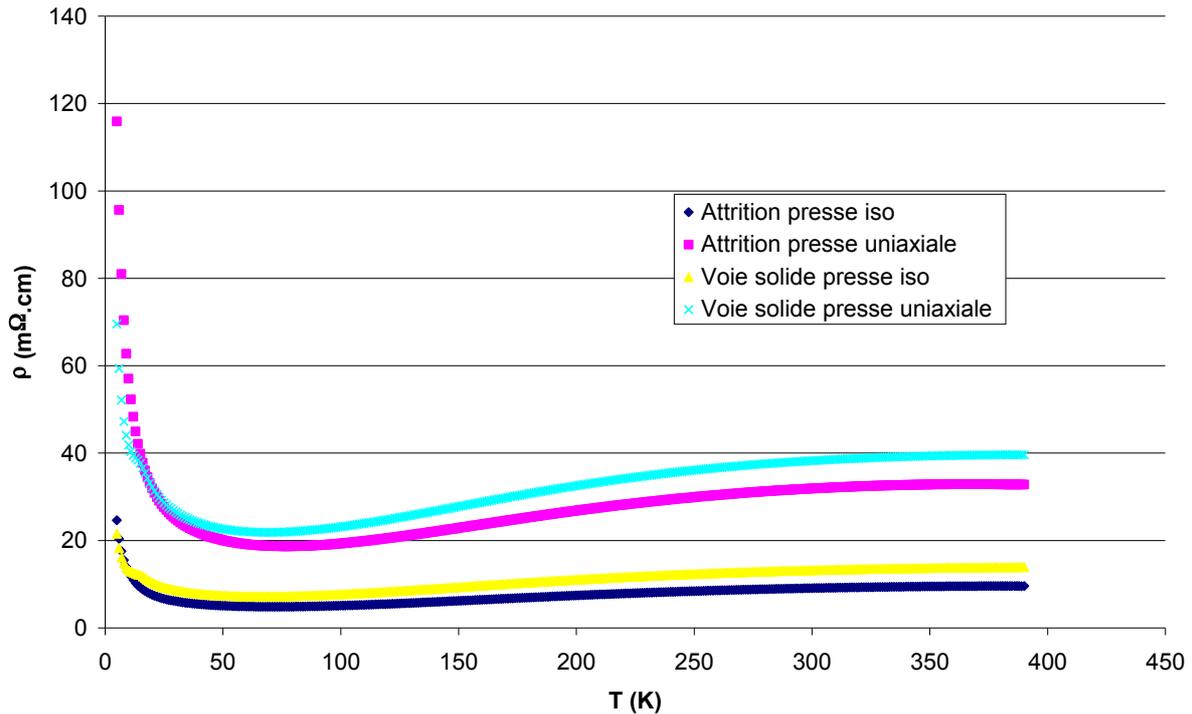
On peut voir sur la Figure 5, que la résistivité des échantillons à 350 K se situe entre 33 mΩ.cm pour l'échantillon issu d'un « mélangeage broyage » par attrition, et 66 mΩ.cm pour l'échantillon issu d'un « mélangeage » en voie citrate. Les échantillons obtenus par attrition et pulverisette® possèdent des résistivités inférieures environ sur tout le domaine de température (20 à 350 K). La densité des échantillons apparaît ici comme le principal facteur influençant les valeurs de résistivités. L'homogénéité de la taille et de la forme des grains facilite le compactage de ces poudres et donc une meilleure densification pendant le frittage. Les valeurs de densités apparentes sont égales à 3,70 et 3,40 g/cm<sup>3</sup> pour les échantillons issus de l'attrition et de la pulverisette® respectivement, ce qui correspond à des taux de densification compris entre 72 et 79% contre 1,43 g/cm<sup>3</sup> soit 30% pour les échantillons « citrate ».



**Figure 21: Influence du "mélangeage broyage" sur la résistivité des échantillons frittés de manière conventionnelle**

*B-6-2 Influence de la mise en forme sur la résistivité électrique*

La figure 6 présente les courbes de résistivités d'échantillons mélangés par attrition ou en « pulverisette® » avec pour chacun d'entre eux deux modes de mise en forme différents : l'un par pressage uniaxial et l'autre par pressage isostatique. Les deux échantillons présentant les résistivités les plus faibles sont ceux compactés par pressage isostatique. En effet, la densité après frittage est directement liée au taux de densification après la mise en forme à froid ( $t = 83,9\%$  pour l'échantillon « presse iso » et  $t = 68,2\%$  pour l'échantillon « presse uniaxiale »): plus celui-ci est élevé, meilleure est la densification [Bernache-Assolant-1993]. Néanmoins, on a vu que pour ce type d'échantillons la densité n'évolue pas au cours d'un frittage traditionnel.



*Figure 22 : Influence de la mise en forme sur la résistivité des échantillons frittés de manière conventionnelle*

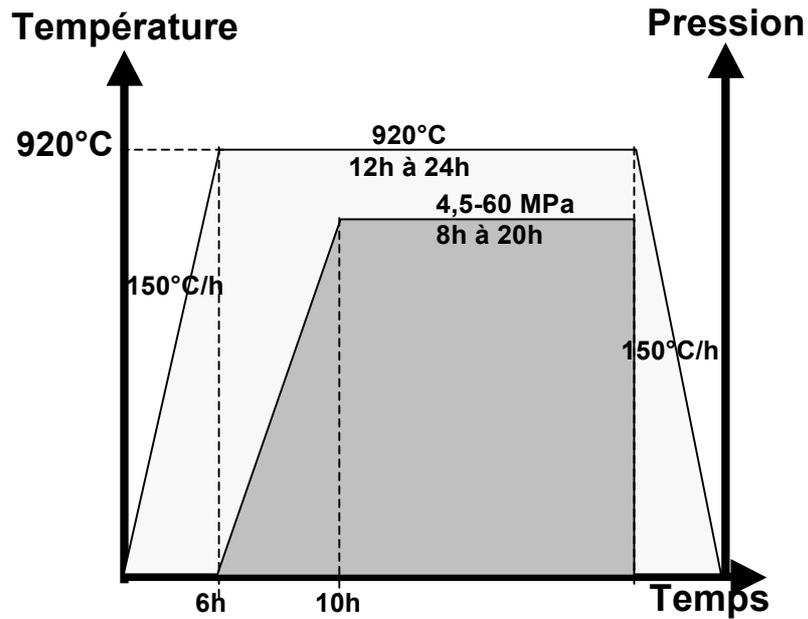
## C- Frittage Forgeage

### *C-1 Procédure expérimentale*

Les trois paramètres principaux à déterminer sont la température, la pression appliquée et la durée de son maintien. Pour ce travail, la température de palier n'a pas fait l'objet d'étude approfondie. En effet, si l'on étudie le diagramme de phase (Figure 1), on observe une décomposition de la phase Co<sub>3</sub>49 à 926°C ce qui nous impose une température de frittage inférieure. La température a donc été fixée à 920°C, en conséquence des essais précédents.

Un profil simple (Figure 7) a été choisi pour faciliter l'étude de la texturation en fonction de deux paramètres restant pris séparément.

La température désirée est établie avant toute action de la presse et maintenue constante pendant le cycle de charge. La pression appliquée est retirée avant la fin du cycle thermique, afin d'éviter d'induire des fissures au sein de la céramique. Le diagramme schématique du cycle de température-pression au cours du temps est le suivant :



*Figure 23 : Profil de température et de pression du cycle de frittage forgeage*

Comme la température, la pression est régulée progressivement. Après 6 heures de montée en température, la pression est appliquée progressivement (en 4 heures). Cette régulation du cycle de frittage forgeage permet une déformation progressive du matériau.

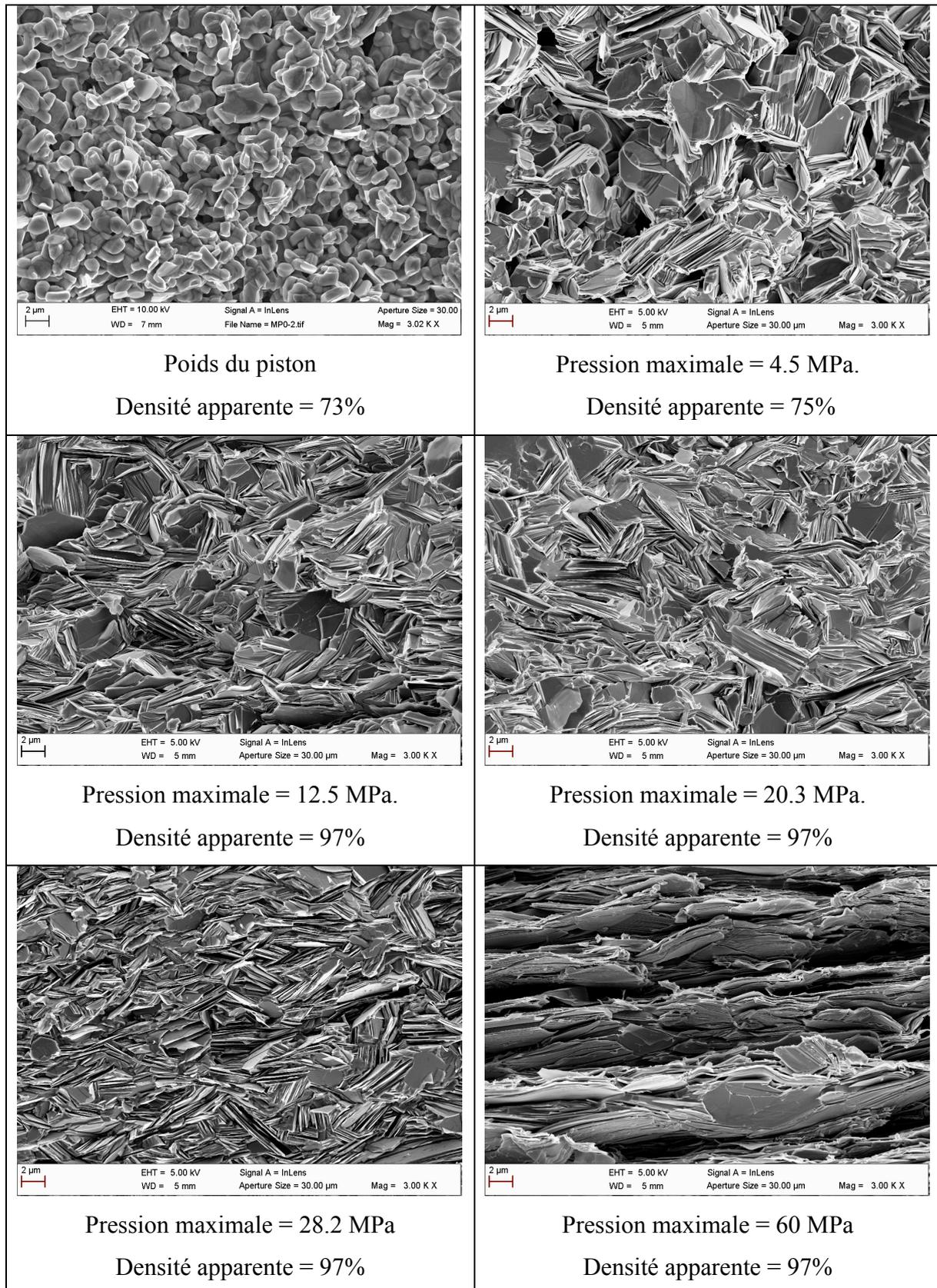
### *C-2 Pression appliquée*

Les différentes pressions appliquées sont comprises entre 4,5 et 60 MPa pour un temps de palier que l'on a choisi de faire varier entre 8 et 20 heures (palier de température de 12 et 24 heures respectivement).

#### *C-2-1 Microstructures*

La figure 8 montre les microstructures de la section des échantillons forgés sous différentes pressions pour un temps de palier de 24 heures en température. Sur ces images, l'axe d'application de la pression est vertical.

On peut voir que l'échantillon n'ayant subi que le poids du piston présente des grains de petite taille avec une orientation totalement aléatoire. Dès l'application d'une faible pression (4,5 MPa), on observe un grossissement important des grains qui se présentent alors sous forme de plaquettes d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Ces observations en microscopie à balayage nous indiquent qu'une pression maximale de 60 MPa permet d'obtenir des échantillons avec un meilleur



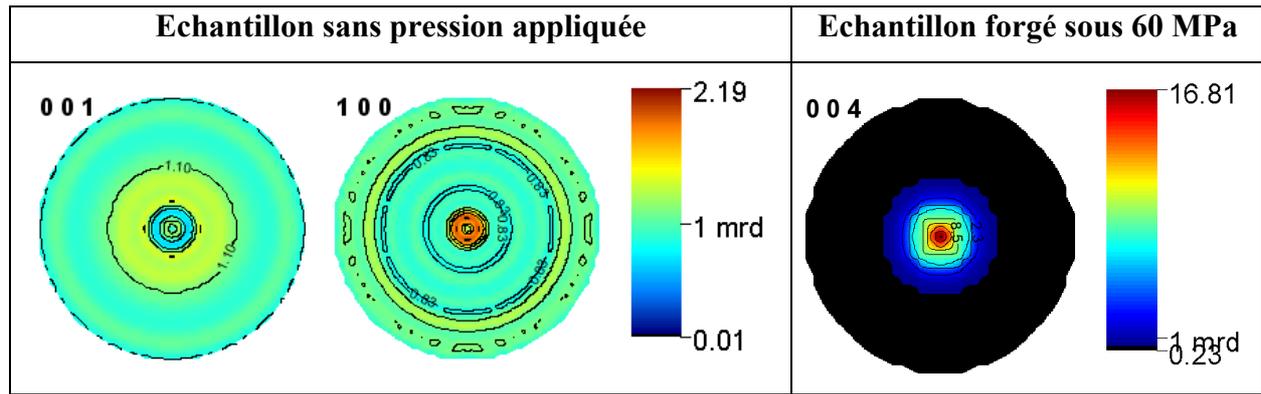
**Figure 24: Images MEB en sections transverses des échantillons ayant subi des pressions de forgeage différentes**

alignement des plaquettes. La croissance de ces plaquettes est très importante sous cette pression, atteignant pour la plupart la dizaine de microns. La dimension mince des plaquettes s'aligne parallèlement à l'axe de pression. Ces observations sont à corrélérer avec les mesures de densités apparentes effectuées sur les mêmes échantillons. On peut voir qu'une densité apparente égale à 97% de la densité théorique est atteinte pour une pression de 12,5 MPa sans alignement important des plaquettes.

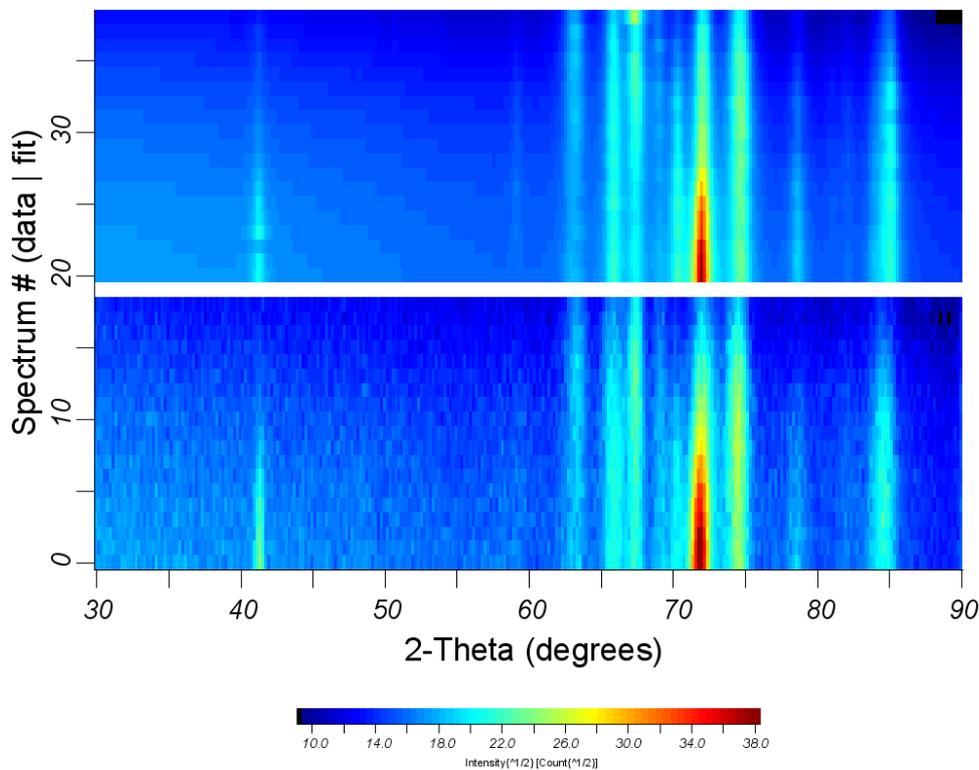
### *C-2-2 Analyse de texture et résistivité électrique*

La figure 9 représente les figures de pôles caractéristiques de nos échantillons. On peut remarquer que l'échantillon n'ayant subi que le poids du piston comme pression, ne présente aucune orientation préférentielle suivant l'axe  $\bar{c}$  ; il est à noter que le maximum de distribution d'orientation (cependant faible) est dans la direction de l'axe  $\bar{a}$ . Ce phénomène est d'ailleurs observable sur plusieurs échantillons ayant subi des faibles pressions (4,5 MPa) comme il sera vu ultérieurement (C-3-2). En revanche, l'échantillon forgé sous 60 MPa présente un pôle centré en  $\chi = 0^\circ$  avec un maximum de distribution d'orientation caractéristique des plaquettes orientées avec leur grande dimension perpendiculaire à l'axe de forgeage. Nous pouvons également noter que l'échantillon forgé présente un minimum à 0,23 ce qui correspond au fait que 23% de l'échantillon n'est pas orienté.

Le tableau 1 récapitule les différents paramètres calculés par le programme MAUD ainsi que les valeurs de résistivité à 350 K des échantillons précédents. Les facteurs de fiabilité obtenus pour l'affinement de l'ODF et des diagrammes sont satisfaisants, avec des  $R_w$  proches des  $R_{exp}$ . La figure 10 permet de se rendre compte du bon accord entre le diagramme expérimental et celui calculé. Il s'agit de l'échantillon forgé sous 20,3 MPa.



*Figure 25: Figures de pôles d'un échantillon sans pression appliquée et d'un échantillon forgé sous 60 MPa*



*Figure 26 : Diagramme 2D expérimental (bas) et calculé (haut)*

La densité de distribution maximale pour les figures de pôles  $\{00l\}$  augmente entre 4,5 et 28,2 MPa. Ce résultat est en bon accord avec les observations MEB.

Les paramètres de maille montrent une tendance à la compression lors de l'application de la pression. Cette tendance ne se confirme pas pour l'échantillon forgé sous 60 MPa, mais celui-ci ayant été mesuré lors d'une autre campagne de mesures, les paramètres de maille ne peuvent pas être rigoureusement comparés. Tous les paramètres (sauf  $\beta$ ) montrent cette tendance, indiquant une déformation isotrope globalement (telle qu'elle peut être sondée par

un diagramme de « poudre »), ce qui est cohérent avec les faibles taux d'orientation observés. En effet, si une force de texture importante était observée, celle-ci serait sans doute à corrélérer avec l'augmentation plus importante des paramètres de maille a et b et d'une diminution du paramètre c. Cette tendance à la compression ne peut pas à l'heure actuelle, en l'absence de valeurs de tenseur élastique pour le monocristal de Co<sub>3</sub>49, nous permettre de calculer les contraintes résiduelles éventuellement présentes dans nos échantillons.

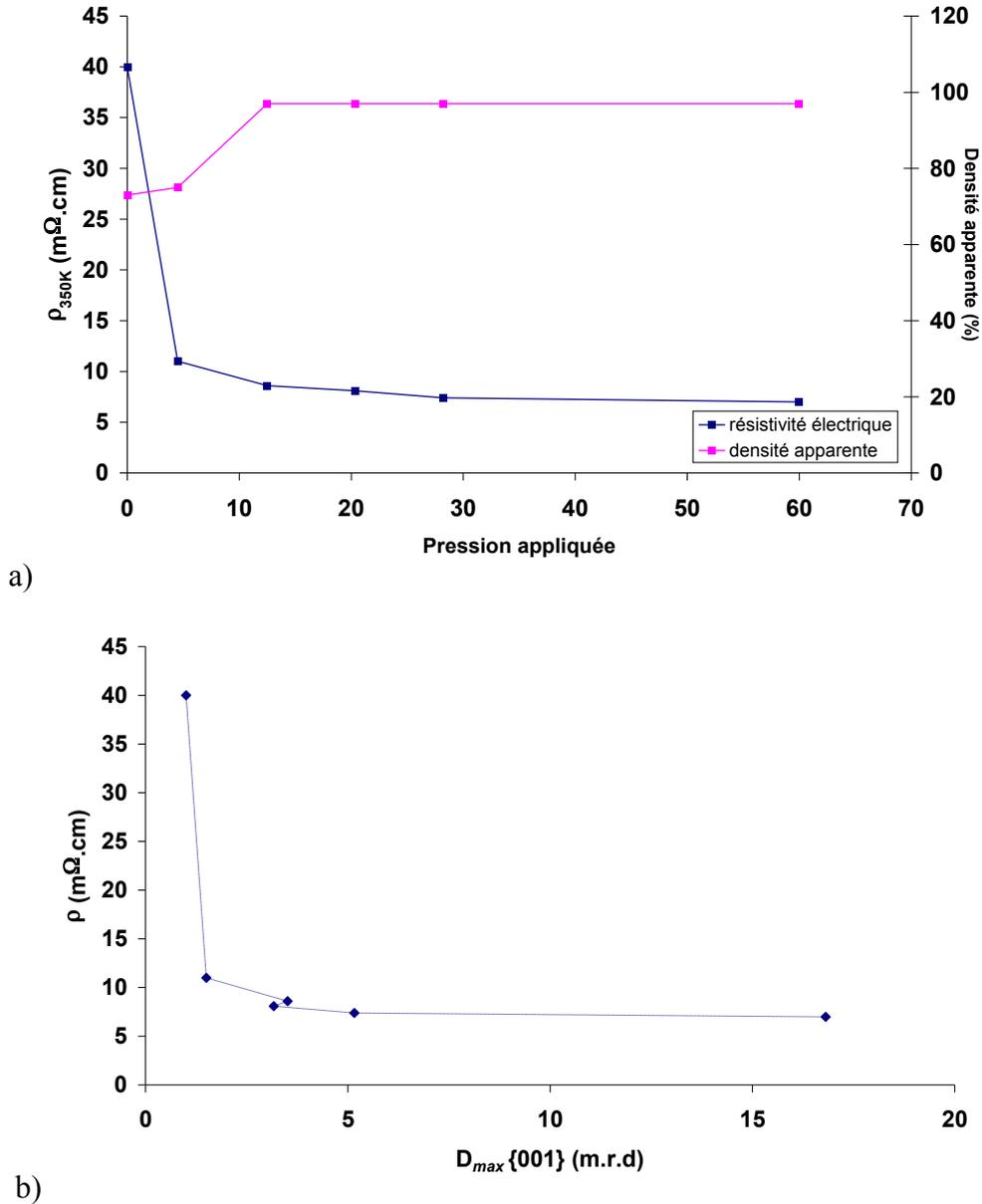
Pression (MPa)	Temps de palier (h)	a (Å) b (Å) c (Å) β (°)	Densité de distribution maximale (m.r.d) {001}	ρ (mΩ.cm) à 350K	Facteurs de reliabilité (Rietveld)	Facteurs de reliabilité (ODF)
Poids du piston	24	4.8427(6) 36.561(3) 10.8390(7) 97.96(1)	1	40	Rw=6.81 Rb=5.32 Rexp=5.89	Rw=5.01 Rb=4.27
4,5	24	4.8505(7) 36.576(6) 10.847(1) 98.07(1)	1,5	10,9	Rw=7.37 Rb=5.82 Rexp=5.90	Rw=5.41 Rb=4.62
12,5	24	4.8542(6) 36.490(6) 10.864(1) 98.10(1)	3,51	8,6	Rw=8.10 Rb=6.31 Rexp=6.26	Rw=7.95 Rb=7.00
20,3	24	4.8494(6) 36.410(4) 10.8479(7) 98.13(1)	3,17	8,1	Rw=10.89 Rb=8.12 Rexp=11.06	Rw=14.40 Rb=13.11
28,2	24	4.8388(8) 36.364(9) 10.827(1) 98.13(1)	5,16	7,4	Rw=10.37 Rb=7.63 Rexp=6.56	Rw=14.40 Rb=13.11
60	24	4.844(1) 36.58(1) 10.848(1)	16,98	7	Rw=16.46 Rb=11.38 Rexp=6.63	Rw=14.55 Rb=20.05

**Tableau 2: Récapitulatif des paramètres calculés par le programme MAUD sur des échantillons ayant subis des pressions différentes**

La figure 11a reporte les valeurs de résistivités à 350 K en fonction de la pression de forgeage appliquée à chaque échantillon. On peut voir que la résistivité électrique diminue de manière significative dès l'application d'une pression même de faible valeur. En revanche, l'application de plus fortes pressions ne fait varier que très faiblement la résistivité électrique alors que la densité apparente ne varie pas du tout. La résistivité à 350 K présente également

un régime de saturation en fonction de la densité de distribution maximale {001} (Figure 11 b)

D'après les observations microstructurales, la diminution de la résistivité entre l'échantillon sans contrainte et celui sous 4,5 MPa peut s'expliquer par la croissance cristalline importante, la variation de densité n'étant pas significative entre ces deux échantillons.

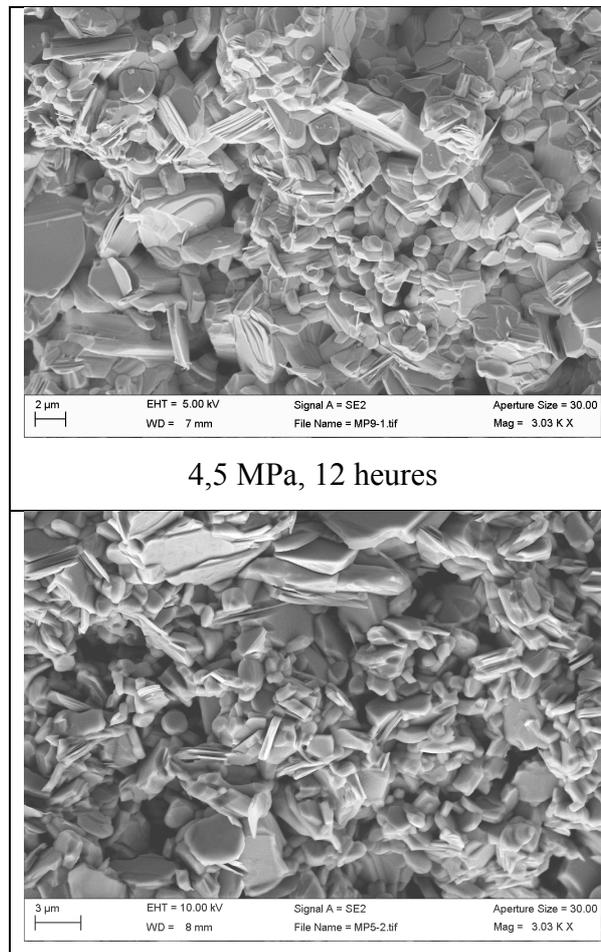


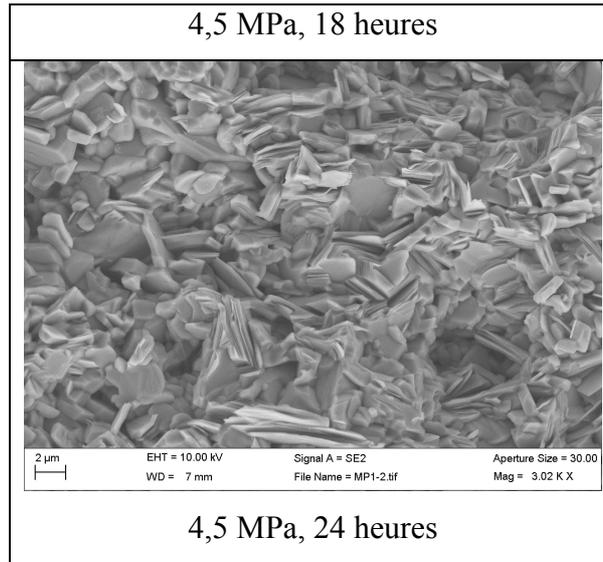
**Figure 27 :** a) Valeur de la résistivité à 350 K en fonction de la pression appliquée  
 b) Valeur de la résistivité à 350 K en fonction de la densité de distribution maximale {001}

### ***C-3 Temps de palier***

#### ***C-3-1 Microstructures***

Les microstructures présentées sur la Figure 12 nous montrent l'évolution de la forme des grains en fonction du temps de palier, lors du cycle de frittage forgeage sous une faible pression appliquée (4,5 MPa). On peut voir que pour l'échantillon ayant subi une pression pendant 12 heures, il reste une quantité importante de grains n'ayant pas réagi. Plus le temps de palier est long, plus les grains se présentent sous forme de plaquettes, indiquant que la croissance des grains s'opère avec une cinétique type de l'ordre de la vingtaine d'heures. Un temps de palier de 24 heures sera donc retenu pour notre étude. D'autre part, le développement des plaquettes est un paramètre extrêmement important pour permettre l'orientation sous pression uniaxiale, surtout à basses pressions. En effet, à basse pression, on ne peut compter que sur la rotation des cristallites sous l'effet de la pression, comme force d'orientation. L'effet du cisaillement des plans cristallins n'intervient peu ou pas.





**Figure 28: Microstructures des échantillons forgés pendant des temps différents sous une même contrainte de 4,5 MPa.**

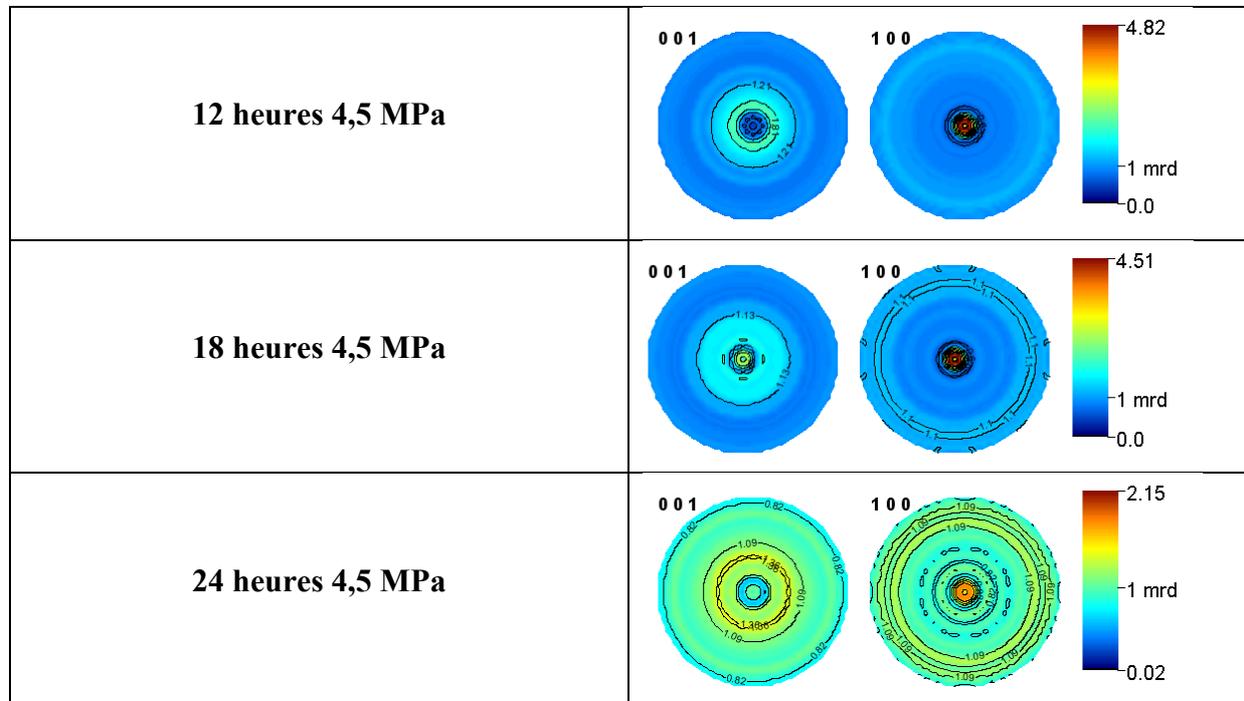
### *C-3-2 Analyse de texture et résistivité électrique*

Différents temps de palier ont été testés afin de voir l'évolution de la texture en fonction de la durée du maintien sous charge des échantillons à haute température. La rampe de montée en charge est fixée à 4 heures. Les temps indiqués sont donc les temps des paliers de température.

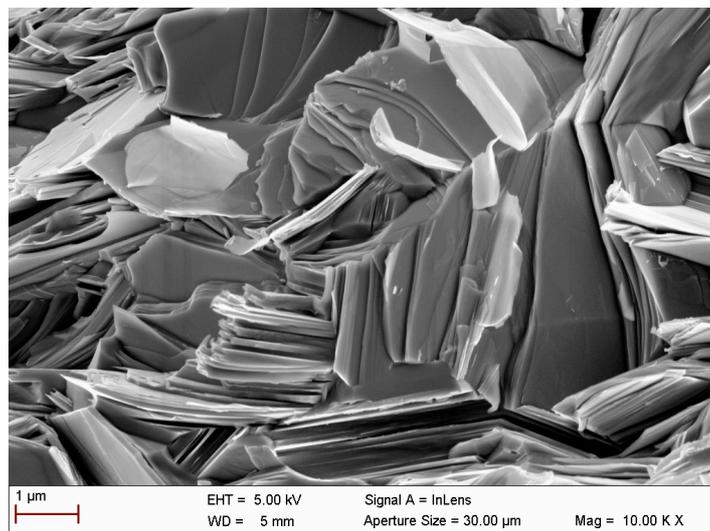
On peut noter (Tableau 2) que les facteurs de reliabilité obtenus pour l'affinement de l'ODF et des diagrammes sont satisfaisants avec des  $R_w$  proches des  $R_{exp}$ .

Les figures de pôles (Figure 13) montrent que le maximum de densité d'orientation se situe sur les figures de pôles  $\{100\}$ , ce qui correspond à une légère orientation des plaquettes suivant l'axe  $\vec{a}$ . C'est pourquoi dans le Tableau 2, nous indiquons les valeurs de distribution maximales pour les figures de pôles  $\{100\}$ . Cette orientation est inattendue et semble pour le moment difficilement explicable sauf si un gradient thermique existe lors des étapes précédentes d'élaboration, induisant cette croissance des plaquettes favorable. Les images obtenues au MEB confirment cette tendance avec des plaquettes perpendiculaires les unes aux autres (Figure 14). Néanmoins, cette orientation a tendance à décroître avec l'augmentation du temps de palier. L'augmentation du temps de palier conduit en effet, à une diminution de

l'orientation des plaquettes suivant leur axe  $\vec{a}$ . Cette baisse d'orientation selon  $\vec{a}$ , est à corrélérer à une augmentation de l'alignement des plaquettes suivant l'axe  $\vec{c}$ .



*Figure 29 : Figures de pôles des échantillons forgés sous 4,5 MPa pendant des temps différents*



*Figure 30: Image MEB d'un échantillon présentant des plaquettes orientées parallèlement à l'axe de forgeage vertical*

La valeur de résistivité électrique à 350 K pour un temps de palier de 24 heures est significativement diminuée (10,9 mΩ.cm) par rapport à celles obtenues pour des temps de palier de 12 et 18 heures qui sont de 16,8 et 16,4 mΩ.cm respectivement. La quantité importante de grains n'ayant pas réagi après 12 et 18 heures de palier est probablement responsable de ces valeurs plus élevées.

Pression (MPa)	Temps de palier (h)	a (Å) b (Å) c (Å) β (°)	Densité de distribution maximale (m.r.d) {100}	ρ(mΩ.cm) à 350K	Facteurs de reliabilité (Rietveld)	Facteurs de reliabilité (ODF)
4,5	12	4.8506(6) 36.591(5) 10.851(1) 98.00(1)	4,82	16.8	Rw=7.98 Rb=6.19 Rexp=6.53	Rw=9.24 Rb=7.70
4,5	18	4.8374(6) 36.503(4) 10.8313(8) 98.05(1)	4,51	16.4	Rw=7.18 Rb=5.63 Rexp=6.13	Rw=5.15 Rb=4.32
4,5	24	4.8505(7) 36.576(6) 10.847(1) 98.07(1)	2,15	10,9	Rw=7.37 Rb=5.82 Rexp=5.90	Rw=5.41 Rb=4.62

**Tableau 3 : Récapitulatif des paramètres calculés par le programme MAUD sur des échantillons ayant subi des temps de palier différents.**

## D- Autres méthodes de préparation d'échantillons Co349

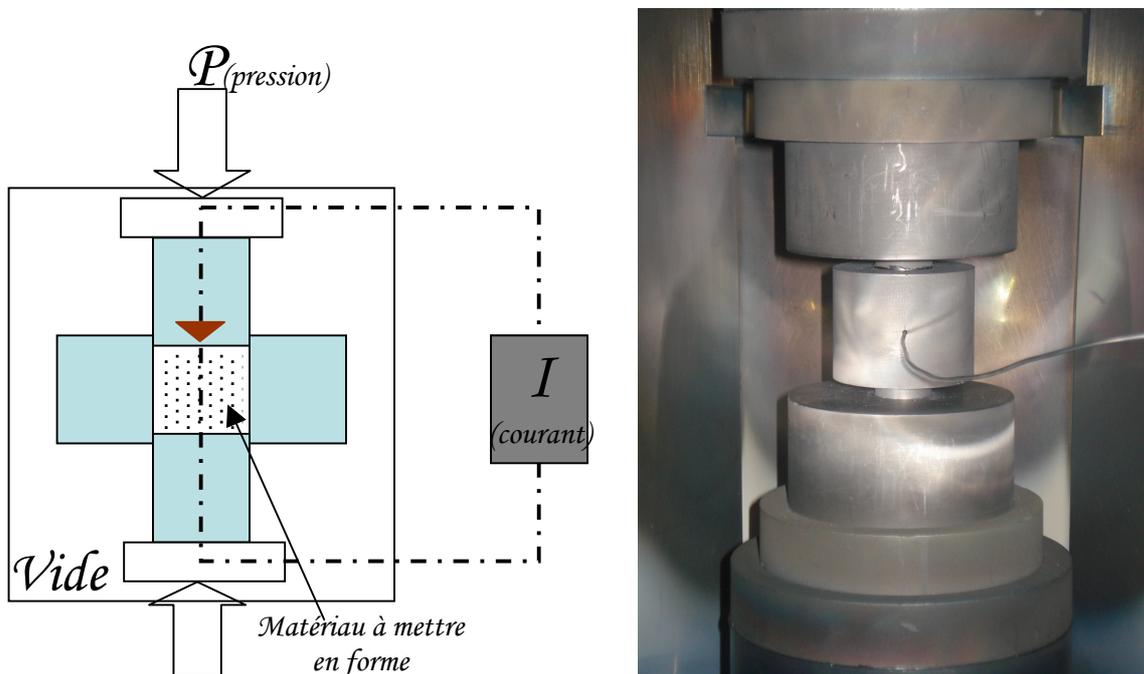
### *D-1 Frittage flash : "Spark Plasma Sintering"(SPS)*

Plusieurs auteurs [Sano-2003, Zhou-2003, Liu-2005, Huang-2006] ont utilisés le « spark plasma sintering » pour la fabrication de céramiques Co349. Ce procédé de frittage flash leur permet d'obtenir des échantillons denses en un minimum de temps.

#### *D-1-1 Principe*

Le SPS est une méthode comparable au pressage à chaud conventionnel car les précurseurs sont introduits dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uniaxiale lors du frittage. Généralement, les pistons et la chemise sont en graphite ce qui permet des températures d'utilisation atteignant 2000°C et des pressions jusqu'à 200 MPa. La chambre

est placée le plus souvent sous vide secondaire mais le recourt à une atmosphère neutre (argon, azote...), réductrice (hydrogène) ou éventuellement oxydante est également possible. Mais dans cette dernière configuration, l'utilisation de graphite est à proscrire. La différence principale entre le SPS et le pressage à chaud classique est la source de chaleur. En effet, dans le cas du SPS, un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) est appliqué via deux électrodes. Dans le cas d'un échantillon peu ou non conducteur, l'essentiel du courant passe à travers la matrice. En ce qui concerne les échantillons conducteurs, la quantité de courant passant à travers ces derniers est fonction de la différence de conductivité entre la matrice et le matériau.



**Figure 31: Schéma de principe du frittage SPS et photo du dispositif de la plateforme de Toulouse (CEMES/CIRIMAT)**

Le principal avantage de ce dispositif réside dans l'obtention de matériaux denses dans un temps beaucoup plus court et à des températures plus basses que celles utilisées dans le cas d'un frittage conventionnel.

#### *D-1-2 Etat de l'art de la mise en forme de Co349 par SPS*

Le frittage par SPS apparaît être une technique prometteuse dans la fabrication de matériaux Co349 denses présentant des propriétés thermoélectriques intéressantes. En effet, l'amélioration de la densité permet de diminuer la résistivité électrique sans affecter le

coefficient de Seebeck, ce qui entraîne une augmentation du facteur de puissance [Sano-2003, Zhou-2003]. Néanmoins, il faut noter que la technique SPS seule permet d'améliorer la densité des échantillons et donc de diminuer la résistivité électrique, mais qu'elle est presque toujours couplée à une méthode qui permet d'aligner les grains. Plusieurs auteurs [Sano-2003, Zhou-2003] ont utilisé l'alignement des plaquettes sous champ magnétique avant de consolider les échantillons par SPS, ce qui leur a permis d'obtenir des résistivités de 5 à 6 mΩ.cm à l'ambiante. Liu *et al.* [Liu-2005] ont synthétisé la poudre précurseur par voie sol-gel et ont comparé des échantillons frittés de manière conventionnelle à des échantillons frittés par SPS. Ils ont constaté la présence d'une porosité importante pour les premiers (densité de 70% de la densité théorique) et une amélioration de la densité (99%) ainsi qu'un alignement des grains pour les seconds. Ceci entraînant une amélioration de la résistivité, à savoir un passage de 34 mΩ.cm pour les échantillons frittés classiquement à 9 mΩ.cm à l'ambiante pour les échantillons SPS. Huang *et al.* [Huang-2006] ont, quant à eux, synthétisé de nombreux monocristaux qu'ils ont ensuite déposé dans un moule en graphite avant de consolider l'ensemble à l'aide du dispositif SPS. Une valeur de résistivité de 4 mΩ.cm à l'ambiante a été obtenue pour ce type d'échantillons.

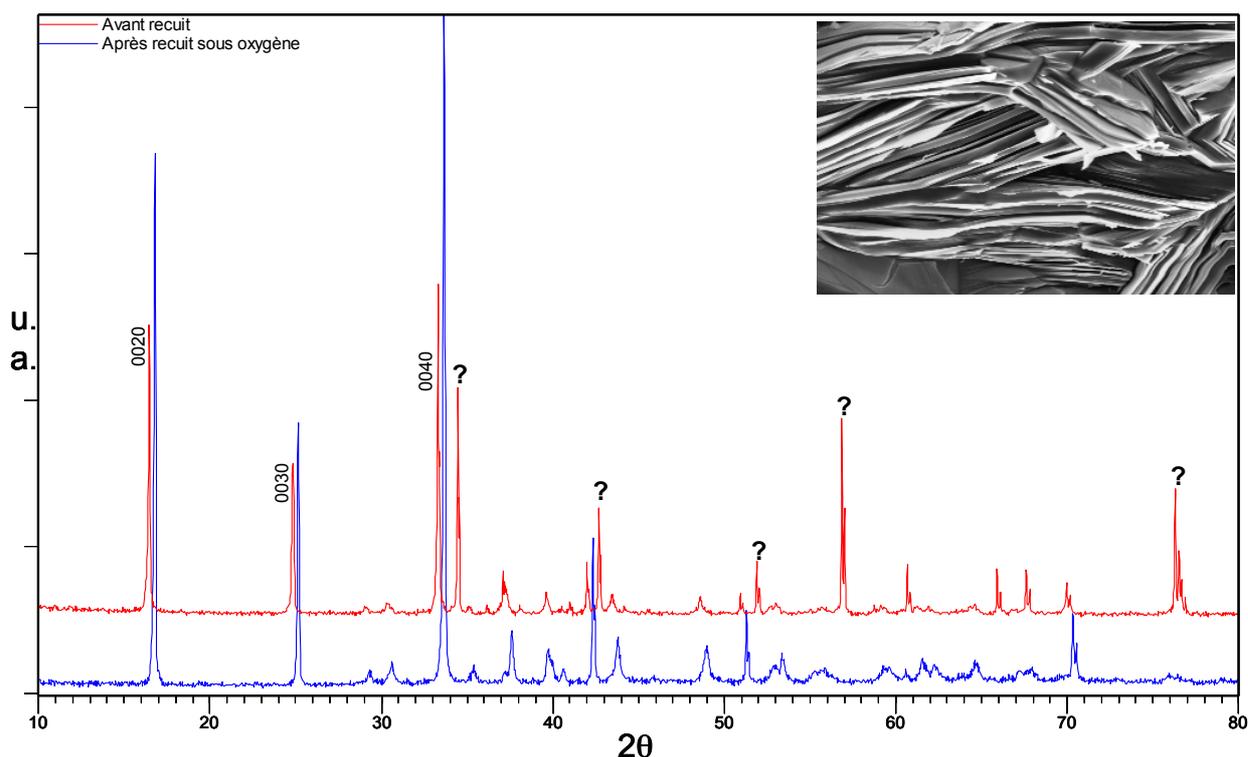
Il ressort donc de ces différents travaux que c'est la combinaison d'un pré-alignement des grains au sein des échantillons suivi du frittage par SPS qui améliore la conductivité électrique. Le coefficient Seebeck n'étant pas affecté par la mise en forme, le facteur de puissance est ainsi amélioré.

### *D-1-3 Résultats*

Nous nous sommes intéressés à cette technique de frittage flash afin de comparer la diminution de la résistivité électrique obtenue par le frittage forgeage avec celle liée au frittage SPS. Les échantillons ont été élaborés à la plateforme nationale de frittage flash de Toulouse en collaboration avec J. Galy du CEMES. Seuls quelques essais y ont été effectués et les premiers résultats sont présentés ci-dessous.

La cinétique de formation de la phase Co<sub>349</sub> atteignant une vingtaine d'heures, nous avons décidé de « préfrirter » des pastilles de 13 mm de diamètre à 920°C pendant 24 heures. Ces pastilles sont ensuite placées dans un moule en graphite de 20 mm afin de ne pas avoir de contraintes latérales. La plateforme du CIRIMAT à Toulouse utilise le système SPS « Dr. Sinter SPS 2080 » de la société japonaise « Sumimoto Coal Mining Co. ». Le courant appliqué est un courant électrique pulsé de 2000 A, passant à travers l'enceinte sous vide (10<sup>-3</sup>

bar). Le cycle appliqué comprend une montée rapide en température et en pression. Une pression uniaxiale de 50 MPa est appliquée pendant deux minutes. La température est régulée à l'aide d'un thermocouple fixé sur la cellule de mise en forme. Deux températures ont été choisies 750°C et 850°C pour le cycle SPS. Après deux minutes de palier, le courant est arrêté et la pression relâchée afin d'éviter la formation de fissures pendant le refroidissement. Les échantillons ont ensuite été polis afin d'éliminer toute trace de graphite, puis recuits sous oxygène à 800°C pendant 6 heures pour obtenir la bonne stoechiométrie en oxygène. En effet, le vide utilisé agit comme une atmosphère réductrice et les diffractogrammes de rayons X présentés à la figure 16 montrent l'intérêt de ce recuit pour retrouver la phase  $\text{Co}_3\text{C}_4\text{O}_9$ . On peut noter un léger décalage des pics qui peut être dû à l'insertion d'oxygène dans la structure. Une étude plus approfondie est toutefois nécessaire pour déterminer l'origine exacte de ce décalage. De plus, on peut voir que les raies  $(00l)$  sont plus fines que les autres. Ceci est probablement lié à l'empilement des plaquettes suivant la direction  $\vec{c}$  comme on peut le voir sur l'encart de la figure 16.



**Figure 32: Diffractogrammes de RX des échantillons "SPS" avant et après recuit sous oxygène. Encart : Zoom de l'image MEB d'un échantillon « SPS »**

L'analyse de texture a été réalisée à partir des diffractogrammes de rayons X obtenus à partir du diffractomètre 4-cercles, et les données ont été traitées à l'aide du logiciel MAUD. On peut

voir sur les figures de pôles  $\{001\}$  de la figure 17, le maximum de densité d'orientation (4,92 et 4,93 mrd) centré en  $\chi = 0^\circ$  caractéristique de l'alignement des plaquettes avec leurs axes  $\bar{c}$  parallèles à l'axe de la contrainte. On peut noter que la température utilisée (750°C ou 850°C) ne modifie pas la force de la texture. Ces premiers résultats sont à corrélérer aux observations microstructurales de la figure 18. En effet, on remarque que les grains sont bien sous forme de plaquettes et que les échantillons présentent un alignement de ces dernières comparables à celui obtenu avec le frittage forgeage.

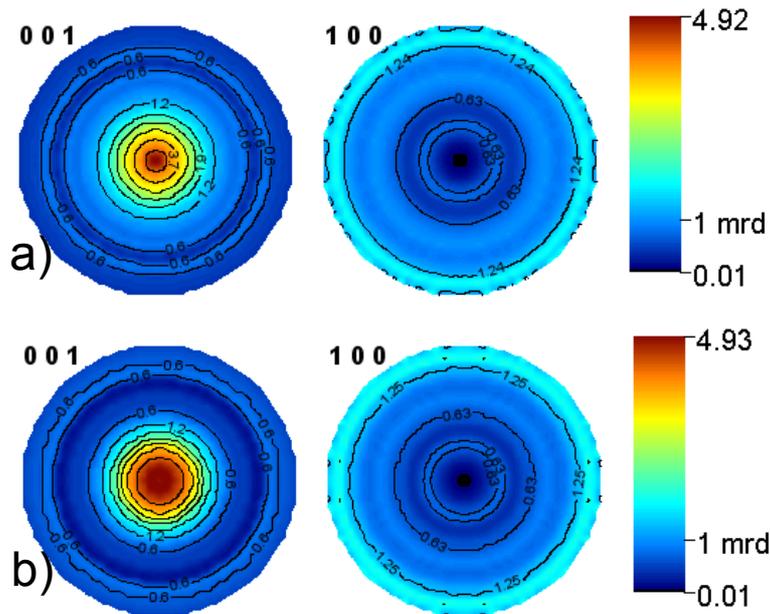


Figure 33: Figures de pôles des échantillons a) SPS 850°C b) SPS 750°C

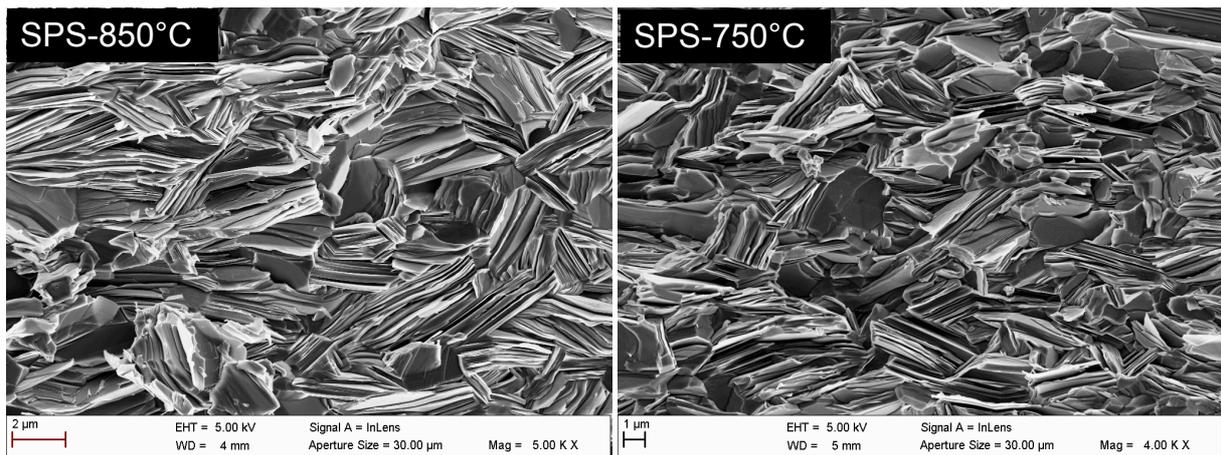
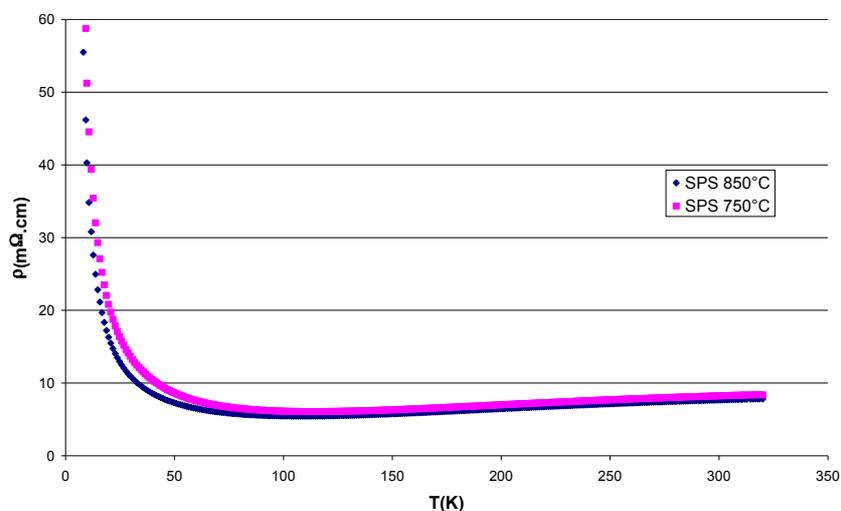


Figure 34: Images MEB des échantillons SPS

L'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température a été mesurée pour les échantillons ayant subi un cycle « SPS » (Figure 19). On peut voir que le comportement électrique est le même que pour l'ensemble des échantillons déjà présentés avec des

résistivités à l'ambiante d'environ  $8 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . Ces valeurs sont comparables à celles obtenues sur les échantillons forgés.



**Figure 35: Résistivité en fonction de la température pour les échantillons "SPS"**

Les mesures du pouvoir thermoélectrique pour ces échantillons donnent un coefficient Seebeck de  $125 \mu\text{V}/\text{K}$  quelque soit la température appliquée, ce qui correspond à la valeur obtenue pour un échantillon fritté de manière conventionnelle ou un échantillon forgé. Le fait que le pouvoir thermoélectrique est intrinsèque au matériau et non à la microstructure des échantillons est donc une fois encore vérifié.

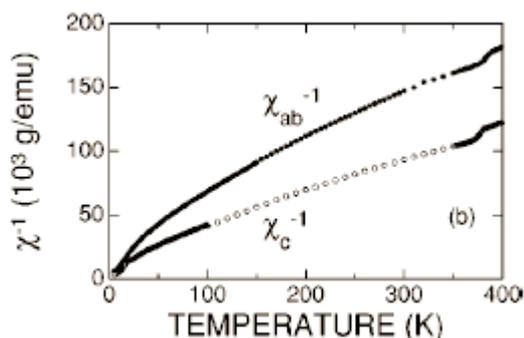
#### *D-1-4 Conclusion*

Le frittage SPS permet une densification rapide du matériau. Dans le cadre des premiers essais effectués, nous avons utilisé une configuration proche de celle du frittage forgeage. L'échantillon sous forme de pastille est libre de se déformer sans contrainte latérale. Cette déformation à chaud entraîne un début d'alignement des plaquettes permettant une diminution de la résistivité électrique. Nous avons obtenu ainsi des résultats comparables à ceux du frittage forgeage, en terme de densité, de texture et de propriétés thermoélectriques. Néanmoins, la cinétique de formation de la phase  $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Sb}_2\text{S}_2$  nous impose un traitement thermique préalable à l'étape SPS qui ne nous permet pas de bénéficier du principal avantage du SPS : à savoir la mise en forme de matériaux en un minimum de temps.

## D-2 Alignement sous champ magnétique

### D-2-1 Principe

L'anisotropie de structure de Co349 apparaît aussi au niveau des propriétés magnétiques. En effet, plusieurs travaux [Masset-2000, Sugiyama-2003] ont mis en évidence l'anisotropie de susceptibilité magnétique dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  et suivant l'axe  $\vec{c}$ . La susceptibilité magnétique selon l'axe  $\vec{c}$ ,  $\chi_c$ , est environ 1,5 fois plus grande que dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ ,  $\chi_{ab}$ , pour une large gamme de température (Figure 20). Cette anisotropie permet alors d'envisager l'alignement des plaquettes dans Co349 en soumettant le matériau à un champ magnétique.



**Figure 36: Anisotropie de susceptibilité magnétique dans Co349. [Sugiyama-2003]**

En effet, l'énergie d'une particule monocristalline non magnétique est donnée par la relation [Zhou-2003]:

$$E = -\mu_0 \chi (1 - \chi N) H^2$$

**Équation 30**

$\mu_0$  : Permittivité du vide

$\chi$  : Susceptibilité magnétique

$N$  : Facteur démagnétisant

$H$  : Champ magnétique appliqué

Lorsqu'une particule possédant une anisotropie de susceptibilité est soumise à un champ magnétique, elle tend à tourner d'un angle qui minimise l'énergie d'anisotropie :

$$\Delta E = -\mu_0 \Delta \chi (1 - \Delta \chi N) H^2$$

**Équation 31**

En appliquant un champ magnétique de 3 Teslas sur Co349 avant de fritter l'échantillon par SPS, Zhou *et al.* [Zhou-2003] ont obtenu des échantillons denses et orientés. A l'aide du « Lotgering factor », F [Lotgering-1959], ils ont pu comparer l'orientation d'un échantillon fritté avec et sans alignement préalable sous champ magnétique.

$$F = \frac{(P - P_0)}{(1 - P_0)}$$

**Équation 32**

$$P = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad \Sigma I \text{ est la somme des intensités des pics d'un échantillon orienté.}$$

$$P_0 = \frac{\sum I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)} \quad \Sigma I \text{ est la somme des intensités des pics pour une poudre.}$$

F varie donc de 0, pour une poudre parfaite, à 1 pour un échantillon complètement orienté.

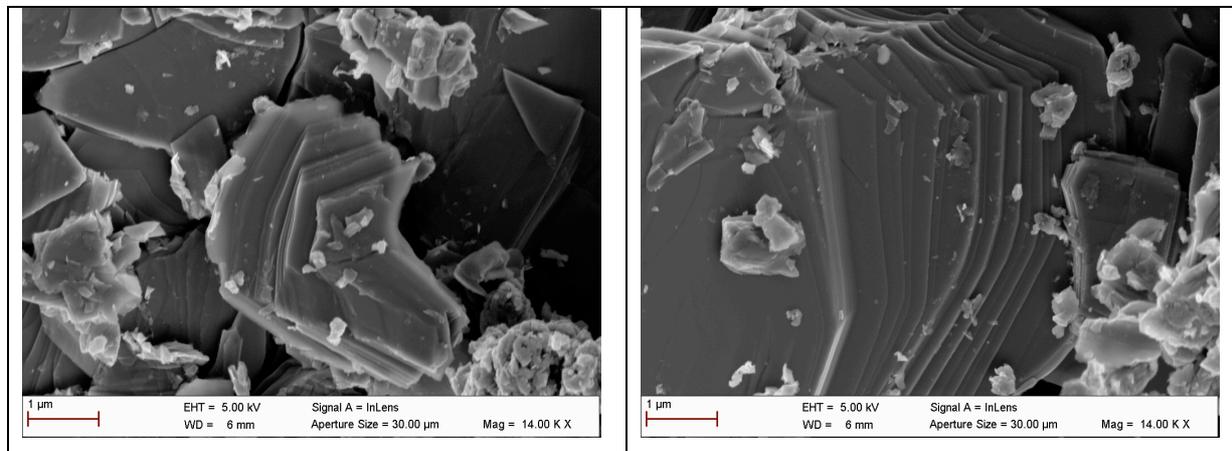
Les résultats obtenus [Zhou-2003] montrent bien l'efficacité de l'application d'un champ magnétique sur l'échantillon avant l'étape de frittage. En effet, le facteur F passe de 0.63 pour l'échantillon simplement fritté à 0.92 pour un échantillon aligné sous champ magnétique avant frittage.

Si l'on corrèle ce premier résultat aux valeurs de résistivités électriques, on trouve un rapport entre les résistivités électriques à l'ambiante parallèlement et perpendiculairement au champ magnétique appliqué égal à 5.4.

*D-2-2 Résultats*

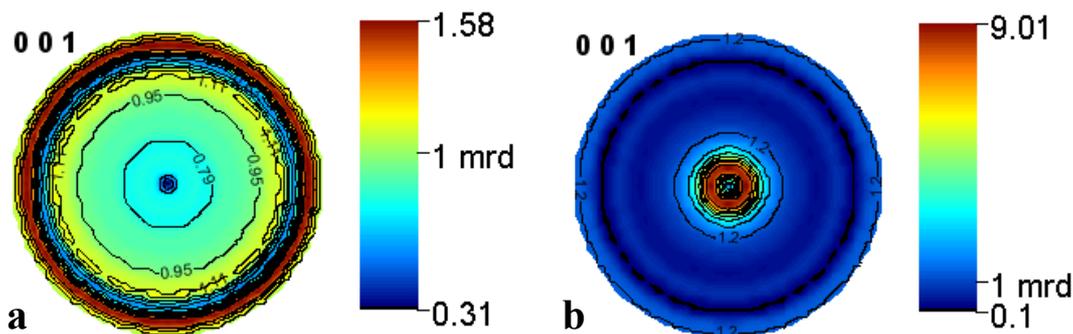
Des premiers essais ont été réalisés en collaboration avec le CRETA (Consortium de Recherches pour l'Emergence de Technologies Avancées) de Grenoble. A partir de pastilles forgées que nous avons broyées, nous avons pu obtenir de la poudre contenant des grains sous forme de plaquettes individuelles (le plus possible) (Figure 21). Ces plaquettes ont ensuite été mélangées à de l'araldite pour soumettre l'ensemble à un champ magnétique de 7 Teslas, avant séchage du liant.

Une étude de la texture a été réalisée à partir des diffractogrammes de rayons X obtenus au diffractomètre 4 cercles du laboratoire CRISMAT. Une mesure de la résistivité électrique apparaît impossible sur ces échantillons à cause de liant organique, mais l'intérêt consiste ici à montrer la faisabilité de l'orientation sous champ magnétique à partir de nos pastilles forgées.



**Figure 37: Images MEB de plaquettes issues du broyage manuel d'une pastille forgée**

D'après les figures de pôles  $\{001\}$  recalculées par le programme MAUD (Figure 22), on voit clairement apparaître l'orientation des plaquettes de l'échantillon soumis à un champ magnétique. En effet, la figure de pôles  $\{001\}$  est caractérisée par un pôle centré sur la position  $\chi = 0^\circ$ , direction du champ magnétique appliqué, avec un maximum de densité d'orientation égal à 9 mrd contre 1.58 pour l'échantillon non texturé. Cette valeur de 9 mrd est parmi les plus fortes obtenue jusqu'à présent dans nos matériaux. Elle montre l'intérêt d'utiliser une orientation par champ magnétique, préalable au frittage. Le désavantage lié à l'usage du liant reste encore problématique, mais on pourrait envisager de choisir un liant autre que l'araldite, qui s'évaporerait en chauffant lors du frittage sans effondrer l'alignement des plaquettes. Cette voie reste encore à explorer.



**Figure 38: Figures de pôles (001) : (a) échantillons sans application d'un champ magnétique (b) échantillon soumis à un champ magnétique de 7 Teslas.**

## E- Conclusion

Les différents essais réalisés au cours de cette étude ont permis d'identifier le procédé d'élaboration de nos matériaux le plus efficace. Un mélangeage broyage en voie solide à l'aide de la pulverisette® est retenu pour sa rapidité à mettre en œuvre et son efficacité dans l'obtention de poudre homogène. La mise en forme par pressage uniaxial nous est indispensable afin d'utiliser le procédé de frittage forgeage.

L'étude a mis en évidence l'importance de la taille de grains et de la densité des échantillons sur la résistivité électrique de Co349. En effet, on a pu voir que l'application d'une faible pression permettait de faire croître de manière importante les grains et ainsi de diminuer de manière significative la résistivité électrique. De plus, une densité proche de la densité théorique permet d'obtenir des valeurs de résistivités fiables.

L'étude de la texture nous a permis de déterminer les paramètres de frittage forgeage les plus appropriés. Une pression de 28,2 MPa est un bon compromis permettant d'obtenir des échantillons denses et alignés et d'épaisseur suffisante pour envisager des applications. De plus, les échantillons élaborés ainsi, présentent des résistivités d'environ 7 mΩ.cm à 300 K, valeur comparable aux meilleures valeurs relevées dans la littérature.

D'autres méthodes d'élaboration ont été envisagées comme le frittage par « SPS », ou le recours à l'alignement des plaquettes sous champ magnétique mais ces dernières nécessitent un approfondissement de l'étude afin de mettre en évidence les meilleurs paramètres pour l'utilisation de ces techniques.

## Chapitre 4

### *Substitutions et mesures à hautes températures*

#### **A- Origine des performances thermoélectriques dans la phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$**

Les recherches sur les oxydes thermoélectriques ont connu un fort développement après la découverte d'un pouvoir thermoélectrique élevé dans le composé  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [Terasaki-1997]. Ce composé présentant de nombreux points communs avec l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , un rappel de ses propriétés sera dressé avant de comprendre en quoi elles permettent d'expliquer le comportement thermoélectrique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

##### *A-1 Cobaltite de type $\text{Na}_x\text{CoO}_2$*

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  est constitué d'un empilement successif selon l'axe  $\vec{c}$  de plans  $\text{CoO}_2$  de type  $\text{CdI}_2$  entre lesquels des plans de sodium partiellement remplis s'intercalent. Les plans  $\text{CoO}_2$  sont constitués d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  reliés par les arêtes. Les octaèdres sont légèrement aplatis suivant la direction d'empilement et l'angle Co-O-Co est proche de  $90^\circ$ . Les atomes de cobalt se trouvent sur un réseau triangulaire avec un angle Co-O-Co de  $98,5^\circ$  [Singh-2000].

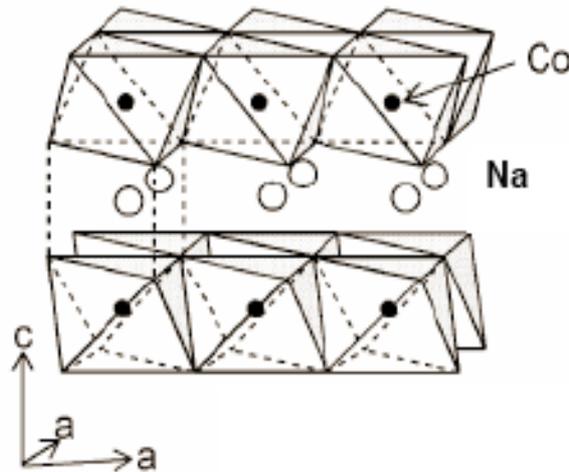


Figure 39: Structure cristalline de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  d'après [Terasaki-2003]

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  est un bon matériau thermoélectrique de type p car avec une résistivité métallique à  $200 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  et un coefficient Seebeck  $S = 100 \mu\text{V}/\text{K}$  à 300 K, son facteur de puissance (sur monocristal) est de l'ordre de  $50 \mu\text{W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-1}$  contre  $40 \mu\text{W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour le classique  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . La densité de porteurs est de l'ordre de  $10^{21}$ - $10^{22} \text{cm}^{-3}$  ce qui est éloigné de la densité optimale  $n_0 = 10^{19} \text{cm}^{-3}$  des matériaux thermoélectriques. C'est cette forte densité qui pourrait expliquer le comportement métallique de ce matériau malgré une faible mobilité des porteurs ( $\mu \approx 13 \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  contre  $150 \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) [Terasaki-1997].

L'origine du fort pouvoir thermoélectrique de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  fait l'objet de nombreuses études : La première, proposée par Koshibae [Koshibae-2000], considère un mode de conduction par saut (hopping). Les électrons 3d du cobalt se déplacent de site en site sur le réseau  $\text{CoO}_2$ . La seconde hypothèse est issue du calcul de bande réalisé par Singh [Singh-2000] en tenant compte de la structure de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  et de sa distorsion structurale. Ces deux hypothèses sont compatibles avec la configuration électronique présentée en Figure 2.

Sous l'effet du champ cristallin, les orbitales d se séparent en trois orbitales  $t_{2g}$  de basse énergie et deux orbitales  $e_g$  de plus haute énergie séparées par un gap d'environ 2 eV [Singh-2000, Zhou-2004]. La distorsion structurale évoquée plus haut entraîne la séparation des orbitales  $t_{2g}$  entre deux orbitales  $e'_g$  et une orbitale  $a_{1g}$ . A partir des équations de Boltzmann, le calcul obtenu dans cette configuration donne une valeur du coefficient Seebeck de  $110 \mu\text{V}/\text{K}$  à 300 K proche de la valeur expérimentale. Le cobalt se trouve donc en configuration bas-spin.

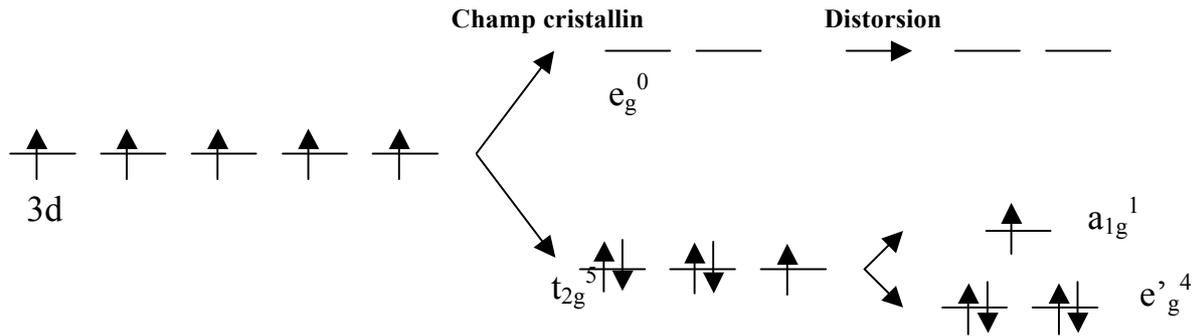


Figure 40: Niveaux d'énergie pour le cation  $Co^{4+}$  (LS) dans les plans  $CoO_2$ . On passe à  $Co^{3+}$  (LS) en complétant la dernière orbitale  $t_{2g}$ .

### A-2 « Misfits »

Le composé Co349 fait partie de la famille des oxydes lamellaires à structure désaccordée (misfits) de formule  $[(AO)_n]^{RS}[CoO_2]_{b_1/b_2}$ . Ces composés sont formés de plans  $CoO_2$  constitués d'octaèdres reliés par les arêtes, séparés par des couches AO de type NaCl (ou RS pour Rock Salt) avec comme valeurs possibles  $n = 2, 3$  ou  $4$ . Nous nous contenterons ici d'aborder les cas  $n = 4$  et le cas particulier Co349 appartenant à la famille des misfits de type  $n = 3$ .

Comme pour  $Na_xCoO_2$ , l'interprétation des grandeurs thermoélectriques des misfits est complexe. En effet, il existe de nombreux paramètres influençant ces grandeurs, et plusieurs d'entre elles sont difficiles à déterminer, comme la stoechiométrie en oxygène ou encore la valence du cobalt, présent dans les deux sous réseaux. De nombreux articles existent concernant cette phase et l'amélioration potentielle de ses propriétés thermoélectriques, mais la comparaison des résultats provenant d'équipes de recherche différentes apparaît difficile compte tenu de la disparité des valeurs relevées.

Nous nous attacherons donc à l'interprétation de l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de deux critères: le coefficient  $b_1/b_2$  et les substitutions.

A-2-1 Misfits de type  $n = 4$

Il s'agit de composés de formulation idéale  $[(\text{BiO})_2(\text{A}'\text{O})_2]^{RS}[\text{CoO}_2]_{b_1/b_2}$  où A' est un alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ ). L'empilement dans ces composés correspond à deux couches centrales BiO bordées par deux couches externes A'O qui correspondent au bloc RS, et des couches  $\text{CoO}_2$  comme dans Co349 (Figure 3 : Le composé  $[\text{Bi}_{1,74}\text{Sr}_2\text{O}_4]^{RS}[\text{CoO}_2]_{1,82}$  est un exemple de composé  $n = 4$ ).

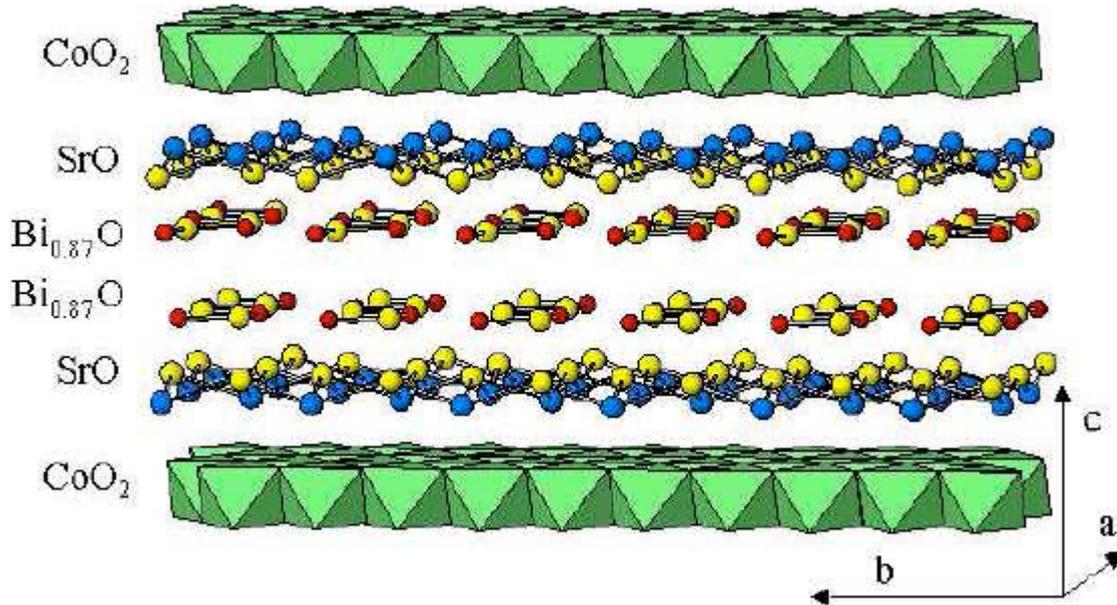


Figure 41 : Représentation cristallographique de  $[\text{Bi}_{1,74}\text{Sr}_2\text{O}_4]^{RS}[\text{CoO}_2]_{1,82}$  [Leligny-2000]

Des substitutions effectuées sur ce type de composé ont permis de mettre en évidence un lien entre le rapport d'incommensurabilité  $b_1/b_2$  et la valeur du coefficient Seebeck. Nous résumons ici une partie des résultats obtenus par Maignan *et al.* [Maignan-2004].

D'après la formule de Heikes généralisée (ou relation de Koshibae), le coefficient Seebeck est fortement influencé par la concentration en trous « $\text{Co}^{4+}$ » dans la couche  $\text{CoO}_2$ . Pour modifier cette concentration, la substitution du cobalt est envisageable, mais la couche  $\text{CoO}_2$  étant très stable chimiquement, seule la substitution du cobalt par le rhodium est reportée dans la littérature [Pelloquin-2004, Okada-2005, Klein-2006]. Néanmoins, la substitution d'éléments dans le sous réseau NaCl permet également de modifier la valence du cobalt. En effet, la valence du cobalt dans la couche  $\text{CoO}_2$  peut s'obtenir par la neutralité électronique, soit :

$$v_{\text{Co}} = x + 3 = 4 - \frac{\alpha}{b_1/b_2}$$

Équation 33

$\alpha$  : Charge du bloc RS ( $\alpha > 0$ )  
 $x$  : Concentration en trous «  $\text{Co}^{4+}$  »

La valence du cobalt dépend donc de la composition de la couche RS et du paramètre  $b_1/b_2$ . Pour  $\alpha$  constant,  $v_{\text{Co}}$  augmente si  $b_1/b_2$  augmente. Le problème est que  $\alpha$  est également une inconnue dans cette équation.

Des substitutions au sein de la couche RS ont été réalisées dans des composés misfits  $n = 4$  à base de bismuth [Maignan-2004].

Les rayons ioniques des cations alcalino-terreux sont tels que  $r_{\text{Ba}^{2+}} > r_{\text{Sr}^{2+}} > r_{\text{Ca}^{2+}}$ , ce qui diminue le paramètre de maille  $b_1$  lorsque l'on passe de  $\text{Ba}^{2+}$  à  $\text{Ca}^{2+}$ . Le paramètre  $b_2$  restant inchangé, on a alors une augmentation du rapport  $b_1/b_2$  entre  $[\text{Bi}_{1,7}\text{Co}_{0,3}\text{Ca}_2\text{O}_4]^{\text{RS}}[\text{CoO}_2]_{1,67}$  et  $[\text{Bi}_2\text{Co}_{0,2}\text{Ba}_{1,8}\text{O}_4]^{\text{RS}}[\text{CoO}_2]_2$ . En supposant que la substitution n'a pas d'influence sur la stoechiométrie en oxygène du bloc RS, la charge électrique de ces blocs reste inchangée. L'augmentation du rapport  $b_1/b_2$  entraîne donc une augmentation du degré d'oxydation du cobalt des couches  $\text{CoO}_2$ , correspondant à une augmentation du nombre de porteurs. La formule de Heikes généralisée, (qui relie ce nombre de porteurs au coefficient Seebeck) prédit donc bien les résultats expérimentaux, à savoir une diminution de  $S$  quand  $b_1/b_2$  augmente (Figure 4).

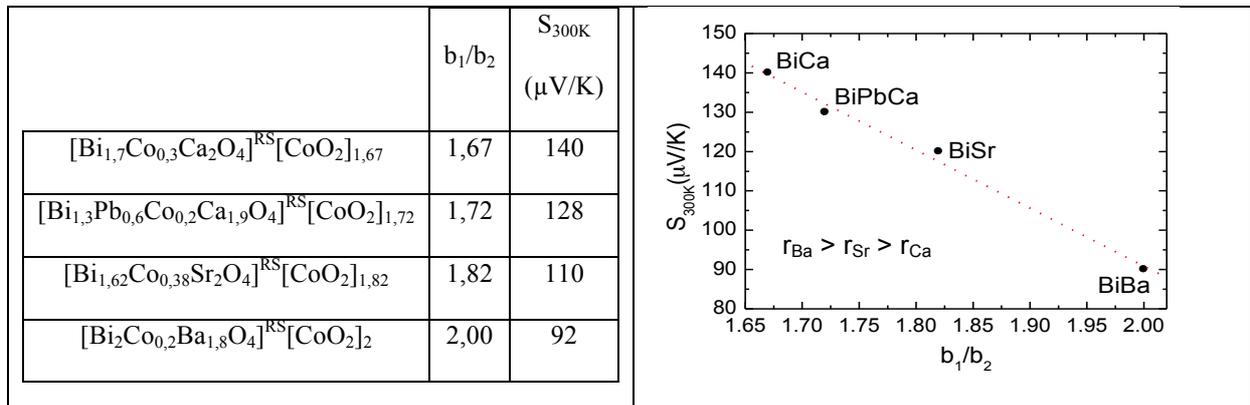


Figure 42: Variation du coefficient Seebeck à 300K en fonction de  $b_1/b_2$  dans les misfits 4 couches [Maignan-2004]

La formule de Heikes permet donc de comprendre qualitativement pourquoi  $S$  augmente quand le taux de  $\text{Co}^{4+}$  diminue. Cependant, il est difficile de l'utiliser quantitativement du fait du nombre d'inconnues ( $\alpha$  et la stoechiométrie en oxygène). La valeur de  $\beta = 1/6$ , associée aux états bas spin a aussi été remise en question [Pollet-2007].

*A-2-2 Co349*

**(a) Pouvoir thermoélectrique**

Comme nous l'avons présenté au chapitre 2 (Tableau 1), les valeurs de coefficient Seebeck du composé Co349 varient peu en fonction des auteurs. En ce qui nous concerne, ces valeurs ne varient pas en fonction de nos modes d'élaboration, ce qui correspond bien au fait que le pouvoir thermoélectrique n'est lié qu'à la composition chimique du matériau. Les valeurs obtenues sur nos céramiques (ayant subies un cycle de frittage forgeage ou non) présentent des valeurs de coefficient Seebeck à 300 K comparables à celles obtenues sur monocristaux [Masset-2000] ( $S \approx 125-130 \mu\text{V/K}$ ).

Si l'on compare les propriétés thermoélectriques de Co349 à celles de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , il ressort que le coefficient Seebeck de Co349 est élevé et du même ordre de grandeur que celui de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $S = 100 \mu\text{V/K}$  à 300 K). Le coefficient Seebeck augmente rapidement avec T à basse température et se stabilise en adoptant une valeur constante jusqu'à environ 300 K, avant d'augmenter de nouveau vers 350 K. La formule de Heikes reprise par Koshibae [Koshibae-2000] (Equation 2), indique que le paramètre déterminant dans le calcul de S est la concentration de porteurs x, une fois le rapport  $g_3/g_4$  connu. Les analyses effectuées par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) montrent que les orbitales  $t_{2g}$  sont occupées et que les porteurs se concentrent essentiellement dans la bande  $a_{1g}$ , qui correspond aux états les plus localisés [Mizokawa-2005]. En utilisant la formule de Heikes généralisée avec la concentration de porteurs déterminée par Mizokawa, on trouve une valeur de S égale à  $119\mu\text{V/K}$ . Celle-ci se rapproche des valeurs expérimentales comprises entre 125 et  $130 \mu\text{V/K}$  que nous mesurons à 300 K sur nos échantillons. En revanche, en adaptant le modèle de Boltzmann, Takeuchi [Takeuchi-2004] calcule une valeur de S de  $80 \mu\text{V/K}$  à 300 K plus éloignée des valeurs expérimentales.

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x}\right)$$

**Équation 34**

La formule de Heikes semble donc plus appropriée pour prévoir le pouvoir thermoélectrique de Co349. En revanche, celle-ci est valable pour un pouvoir thermoélectrique indépendant de

la température, ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales, qui montrent qu'après la présence d'un plateau jusqu'à 300 K, le coefficient Seebeck a tendance à augmenter de nouveau vers 350 K. Néanmoins, cette formule reste valable pour la détermination du coefficient Seebeck à l'ambiante : une hypothèse proposée par Klein [Klein-2006] est que l'augmentation observée après 350 K pourrait provenir d'une contribution diffusive. La partie haute température serait alors décrite par  $S = S_0 + AT$  où  $S_0$  est la valeur du plateau et le terme  $AT$  représente la contribution diffusive. La formule de Heikes généralisée nous sert donc à déterminer la valeur de  $S_0$ .

### (b) Résistivité électrique

La résistivité est peu élevée en général (entre 3,8 et 36 m $\Omega$ .cm selon les auteurs) et la conductivité thermique faible (entre 1,7 et 3,6 W/mK selon les auteurs). La résistivité de Co<sub>349</sub> reste néanmoins plus importante que celle de Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et à basse température, elle augmente lorsque T diminue. Tous les travaux présentant des mesures de résistivité électrique à basse température montrent cette augmentation. Puis vers 80 K, on peut remarquer une transition vers un comportement métallique. En ce qui concerne les plus hautes températures, le comportement de la résistivité en fonction de la température varie selon les auteurs. Si l'on regarde les mesures effectuées dans une gamme de température large (entre 5 et 600 K), on peut observer un plateau entre 400 et 500 K avant d'amorcer une diminution de la résistivité à partir de 500 K [Masset-2000, Limelette-2005]. Ces mêmes auteurs ont d'ailleurs remarqué la présence d'une transition autour de 400 K attribuée à une probable transition de spin de Co<sup>4+</sup> et Co<sup>3+</sup>. En revanche d'autres auteurs ont montré une stabilité de la résistivité entre 300 et 900 K [Liu-2005, Katsuyama-2006]. La différence de comportement des résistivités électriques est difficilement interprétable.

## B-Substitutions

De nombreuses substitutions ont été réalisées afin d'étudier comment elles pouvaient modifier les propriétés thermoélectriques du composé Co<sub>349</sub>, et ainsi tenter de mieux comprendre les mécanismes de conduction dans ces systèmes. Certaines substitutions créent des modifications importantes.

### ***B-1 Etat de l'art***

Dans le cas des substitutions dans le composé Co<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, la charge du bloc CoO<sub>2</sub> varie par substitution du cobalt dans la couche RS. Contrairement à ce qui se passe dans les composés « 4 couches », le rapport  $b_1/b_2$  reste ici quasiment inchangé. En revanche, pour certaines substitutions par le Pb, le Ti ou le Fe [Maignan-2002a, Maignan-2004b, Liu-2006], les valeurs de S sont élevées. Les cations Pb et Ti étant sous leurs formes tétravalentes, la charge  $\alpha$  augmente lors de la substitution, ce qui revient à une diminution de la quantité de porteurs « Co<sup>4+</sup> », et entraîne donc une augmentation de S. Cette augmentation est d'ailleurs significative, permettant au coefficient Seebeck de passer de 125  $\mu\text{V/K}$  pour le composé non substitué à 160, 165 et 200  $\mu\text{V/K}$  pour le Ti(40%), le Pb(40%) et le Fe(5%) respectivement. En revanche, on constate que pour les substitutions au Pb(10%) et au Ta(10%) [Oide-2005], S reste proche de 120  $\mu\text{V/K}$ . Néanmoins, Oide remarque une légère augmentation par rapport à sa propre valeur de S à 300 K pour un échantillon non substitué : + 7% d'augmentation pour l'échantillon substitué au Pb(10%) et + 14 % pour l'échantillon substitué au Ta(10%), à basse comme à haute température.

Les différences importantes entre les valeurs de coefficient Seebeck obtenues par les auteurs sont probablement dues aux problèmes de stoechiométrie en oxygène. En effet, les valeurs de S peuvent varier en fonction du taux d'oxygène dans la structure [Karpinnen-2004].

Formulation chimique	$S_{300K}(\mu V/K)$	$\rho_{300K} (m\Omega.cm)$	Cation substituant	Référence
$[Ca_2CoO_3]^{RS}[CoO_2]_{1,62}$	125	36	-	[Masset-2000]
$[Pb_{0,4}Ca_2Co_{0,6}O_3]^{RS}[CoO_2]_{1,61}$	165	100	$Pb^{4+}$	[Maignan-2002]
$[Ti_{0,4}Ca_2Co_{0,6}O_3]^{RS}[CoO_2]_{1,61}$	160	-	$Ti^{4+}$	[Maignan-2004]

Formulation chimique	$S_{300K}(\mu V/K)$	$\rho_{300K} (m\Omega.cm)$	Cation substituant	Référence
$[Ca_2CoO_3]^{RS}[CoO_2]_{1,62}$	115	22	-	[Oide-2005]
$[Pb_{0,1}Ca_2Co_{0,9}O_3]^{RS}[CoO_2]_{1,62}$	121	16	$Pb^{4+}$	[Oide-2005]
$[Ta_{0,1}Ca_2Co_{0,9}O_3]^{RS}[CoO_2]_{1,61}$	129	23	$Ta^{5+}$	[Oide-2005]
$Ca_3Co_4O_9$	130	14	-	[Liu-2006]
$Ca_3Co_{3,95}Fe_{0,05}O_9$	200	12	$Fe^{3+}$	[Liu-2006]

Tableau 4: Substitution du Cobalt dans la couche RS.

En ce qui concerne les valeurs de résistivité électrique, il apparaît difficile de conclure quant à l'influence des substitutions. D'une part, les valeurs de résistivité électrique sont très influencées par la densité et donc les paramètres de mise en forme, comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, et d'autre part, même de manière qualitative les résultats divergent. En effet, Oide constate une amélioration de la résistivité électrique pour la substitution au Pb (16  $m\Omega.cm$  à 300 K contre 22 pour le non substitué) alors que la substitution au Ta ne modifierait quasiment pas cette valeur (23  $m\Omega.cm$ ). Liu constate quant à lui une diminution de  $\rho_{300K}$  avec la substitution au fer mais toutes ces valeurs (pour différents taux de substitution) sont comprises entre 12 et 14  $m\Omega.cm$  (pour le non substitué). Pour la substitution au Pb, Maignan *et al.* constatent une augmentation de cette valeur. Ce résultat est en accord avec l'interprétation de l'augmentation du coefficient Seebeck, à savoir que le taux de porteurs «  $Co^{4+}$  » diminué par la substitution, diminue également la conductivité électrique. Cependant, on peut regretter le fait que ces groupes n'aient pas rapporté de valeurs de densités des échantillons ou même de microstructures, sachant leurs rôles prépondérants dans l'interprétation rigoureuse des valeurs de résistivités électriques. De plus, l'absence de valeurs de conductivité thermique empêche toute conclusion quant à l'amélioration possible des propriétés thermoélectriques liée à ces substitutions. Seules des études sur monocristaux dans

un premier temps, puis sur céramiques densifiées dans un second temps permettraient de conclure de manière rigoureuse.

En résumé, si l'on peut expliquer, au moins de manière qualitative, l'influence des substitutions, il apparaît difficile de prévoir quantitativement cette influence. De plus, le recours à des méthodes de mesure différentes en fonction des auteurs joue un rôle sans doute prépondérant dans la divergence des valeurs.

### ***B-2 Substitution sur le site du calcium par différents éléments terre rare***

Afin de mieux comprendre les propriétés thermoélectriques du composé Co349, nous avons choisi de procéder à plusieurs substitutions au sein du bloc RS pour modifier la charge  $\alpha$  de celui-ci. Notre choix s'est porté sur des substitutions sur le site du calcium par des cations trivalents. Nous avons choisi de substituer des cations terres rares de valence au moins égale à 3.

#### ***B-2-1 Méthode expérimentale***

Les différentes substitutions ont été réalisées pour obtenir les compositions nominales  $\text{Ca}_{2-x}\text{TR}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  (avec TR : Ce, Pr, Nd, Eu, Dy, Yb). Les précurseurs sous forme d'oxyde de terres rares, d'oxyde de cobalt et de carbonate de calcium ont été mélangés en voie solide à la pulverisette® pendant 30 minutes. Le mélange ainsi obtenu a subi une décarbonatation à 900°C pendant 24 heures pour amorcer la synthèse. Des échantillons sous forme de pastille ont ensuite été réalisés à la presse uniaxiale à froid, avant d'être frittés à 920°C pendant 24 heures. Deux séries d'échantillons ont ainsi été élaborés : d'une part ceux frittés sans contrainte mécanique, et d'autre part ceux ayant subis un cycle de frittage forgeage (sous une pression de 30MPa).

Les analyses EDS réalisées à l'aide du microscope électronique à balayage ont permis de vérifier que les compositions réelles étaient très proches des compositions nominales (Tableau 2), sauf dans le cas de la substitution par le cérium.

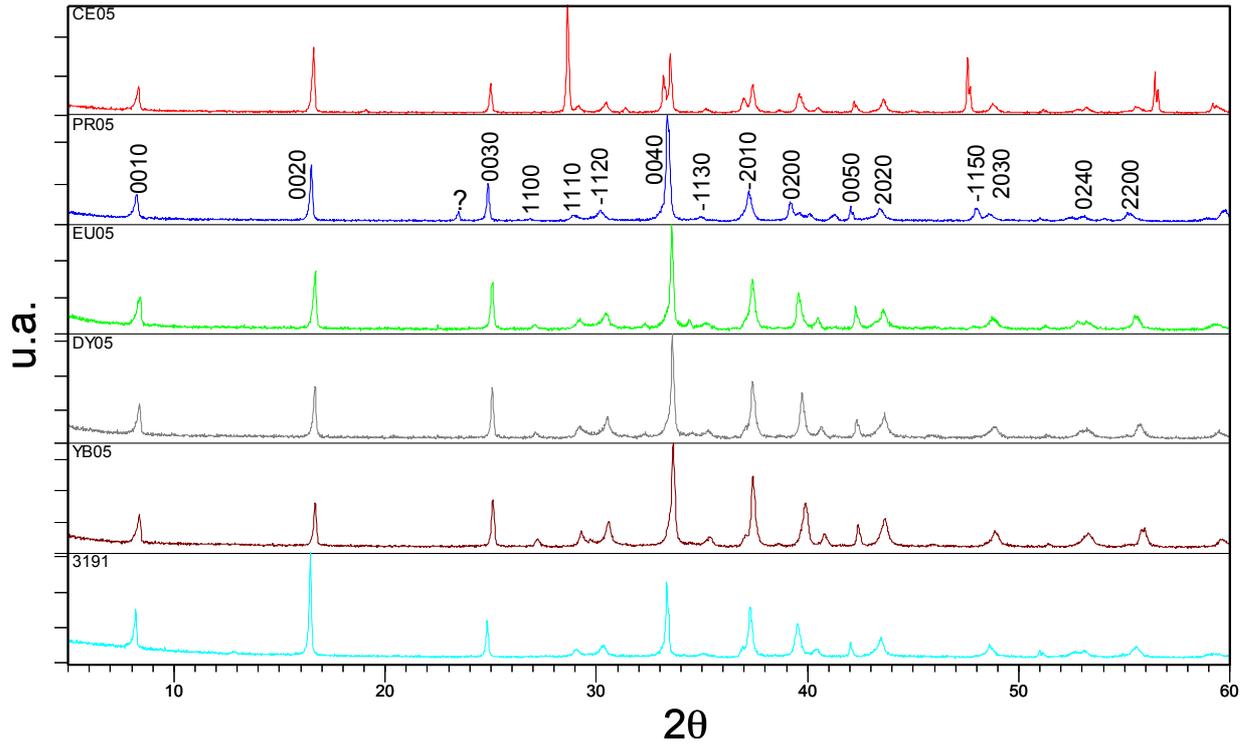
<b>Composition nominale</b>	<b>Analyse EDS</b>		
	<b>%Co</b>	<b>%Ca</b>	<b>%(TR)</b>
$\text{Ca}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	55.6	33.1	11.5
$\text{Ca}_{2,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	57.6	35.1	7.3
$\text{Ca}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	56.8	35.3	7.9

$\text{Ca}_{2,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	57.2	35.6	7.2
$\text{Ca}_{2,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	57.0	35.3	7.7
$\text{Ca}_{2,5}\text{Yb}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	56.9	35.7	7.4

Tableau 5 : Analyses EDS

### B-2-2 Diffraction des rayons X

La figure 5 montre les diffractogrammes des échantillons frittés sans contrainte. L'échantillon au cérium présente de nombreux pics qui n'ont pas pu être indexés ce qui nous laisse penser qu'il existe une phase secondaire en présence, et qui est cohérent avec les analyses EDS effectuées. Pour cette raison, nous ne présenterons pas les caractérisations électriques relatives à la substitution par le cérium. L'échantillon au praséodyme présente également un pic qui n'a pu être indexé, mais les autres pics correspondant bien à la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , on suppose qu'il s'agit pour cet échantillon de la présence d'une impureté (probablement de l'oxyde de calcium). Avec l'aide d'Olivier Perez, un affinement par la méthode Rietveld à l'aide du logiciel JANA2000 a été réalisé sur ces échantillons afin d'en extraire les paramètres de maille nous permettant de déterminer le rapport  $b_1/b_2$ . D'après le tableau 3, on peut voir que plus le rayon ionique du cation substituant est petit, plus les paramètres de maille du premier sous réseau diminuent. En ce qui concerne le paramètre  $b_2$ , il n'y a pas d'évolution ce qui est cohérent avec l'insertion du cation substituant au sein du premier sous réseau.


 Figure 43: Diffractogrammes de " $\text{Ca}_{2,5}\text{TR}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$ "

Composition nominale	Rayon ionique du substituant	a	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	c	b <sub>1</sub> /b <sub>2</sub>
$\text{Ca}_{2,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	1,06	4,852	4,597	2,820	10,85	1,630
$\text{Ca}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	1,04	4,849	4,581	2,819	10,85	1,625
$\text{Ca}_{2,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	0,98	4,849	4,571	2,824	10,838	1,619
$\text{Ca}_{2,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	0,92	4,837	4,545	2,820	10,805	1,612
$\text{Ca}_{2,5}\text{Yb}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$	0,86	4,832	4,533	2,824	10,799	1,605

Tableau 6: Paramètres de maille des échantillons substitués

### B-2-3 Pouvoir thermoélectrique

L'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température est présentée à la Figure 6 pour chacune des substitutions. On peut voir que la substitution ne modifie pas l'allure des courbes. Le coefficient Seebeck augmente fortement jusqu'à 150 K, avant de se stabiliser. Toutes les substitutions ont permis d'augmenter la valeur du plateau. En effet, la substitution d'un cation terre rare trivalent permet d'augmenter la charge  $\alpha$  du bloc RS et de faire ainsi diminuer la concentration de porteurs  $x$ , entraînant alors une augmentation du coefficient Seebeck.

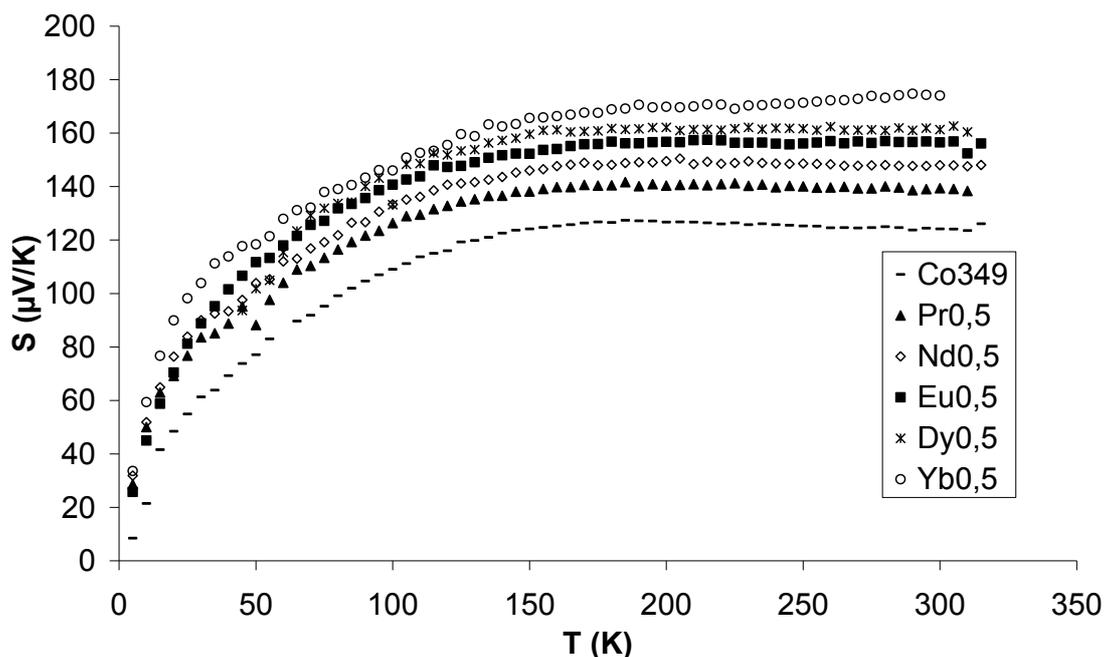


Figure 44: Evolution du coefficient Seebeck en fonction de la température de " $Ca_{2,5}TR_{0,5}Co_4O_9$ "

En revanche, cette explication ne suffit pas à comprendre la nature de cette augmentation en fonction du cation substituant. Le tableau 4 reporte les valeurs obtenues du coefficient Seebeck à 300 K, les rapports  $b_1/b_2$  résultant de l'affinement des diffractogrammes, la valence du cobalt de la couche  $CoO_2$  tirée de la relation de Koshibae (à partir des valeurs de S), et la valence calculée en fixant la valence du cobalt de la couche RS à 3 pour chacune des substitutions.

Composition nominale	Rayon ionique du cation substituant (Å)	$b_1/b_2$	$S_{300K}$ (µV/K)	$\nu_{Co}$ (Koshibae)	$\nu_{Co}$ (avec $\nu_{Co}^{RS} = 3$ )
$Ca_{2,5}Pr_{0,5}Co_4O_9$	1,06	1,630	140	3,543	3,202
$Ca_{2,5}Nd_{0,5}Co_4O_9$	1,04	1,625	148	3,518	3,200
$Ca_{2,5}Eu_{0,5}Co_4O_9$	0,98	1,619	156,5	3,494	3,197
$Ca_{2,5}Dy_{0,5}Co_4O_9$	0,92	1,612	161	3,480	3,194
$Ca_{2,5}Yb_{0,5}Co_4O_9$	0,86	1,605	174	3,443	3,190

Tableau 7

On peut remarquer, que plus la taille du cation substituant est importante, plus le rapport  $b_1/b_2$  est grand. Or, l'augmentation du rapport  $b_1/b_2$  induit une augmentation du degré d'oxydation du cobalt de la couche  $\text{CoO}_2$ , ce qui d'après Koshibae, fait diminuer le coefficient Seebeck. On obtient alors comme le montre la Figure 7, une relation linéaire entre  $S_{300\text{K}}$  et le rapport  $b_1/b_2$ .

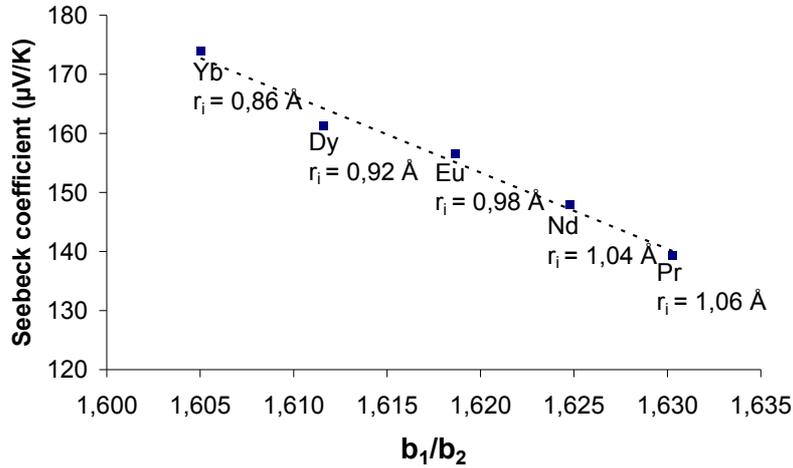


Figure 45: Valeur du coefficient Seebeck à 300K en fonction du rapport  $b_1/b_2$

On retrouve donc un résultat similaire à celui observé par Maignan *et al.* [Maignan-2004] pour les misfits « 4 couches ».

En ce qui concerne les valeurs de valence du cobalt, bien que les valeurs obtenues diffèrent, on observe une tendance commune entre les deux méthodes. On peut donc obtenir une tendance de l'évolution de la valence du cobalt en fonction du cation substituant, mais il apparaît difficile de la déterminer de manière quantitative.

Afin de déterminer le taux d'oxygène de nos matériaux, nous avons effectué des dosages iodométriques sur les échantillons substitués. Les résultats montrent un taux d'oxygène constant de 9,3 quelles que soient les substitutions effectuées. Ce taux correspond à des valences globales de cobalt pour  $\text{Co}_{349}$  de l'ordre de 3,02, ce qui est incohérent avec les valeurs présentes dans le tableau 3 et qui impliquerait la présence de  $\text{Co}^{2+}$ . Ces valeurs ne sont donc pas des valeurs absolues mais elles nous permettent de comparer les échantillons les uns par rapport aux autres. Malheureusement ce dosage ne permet pas de différencier la valence du Co du bloc RS ou de la couche  $[\text{CoO}_2]$ . Cependant, ces dosages nous montrent que le taux d'oxygène est stable dans nos matériaux et que le respect de conditions de synthèse identiques pour l'ensemble des échantillons permet de ne pas attribuer les modifications des propriétés thermoélectriques à une modification de ce taux. Ceci est cohérent avec les résultats de

Karppinen [Karppinen-2004] qui utilise des conditions de synthèse et de recuit drastiques pour obtenir des variations significatives de S par changement du taux d'oxygène.

### *B-2-4 Résistivité électrique*

La figure 8 présente les résistivités des échantillons  $\text{Ca}_{2,5}\text{TR}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$ . Ceux-ci se comportent différemment de Co349. Comme nous l'avons déjà décrit, Co349 présente un comportement métallique à température ambiante avec  $\rho_{300\text{K}} = 40 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . La résistivité diminue jusqu'à 80K environ où elle atteint un minimum ( $\rho_{80\text{K}} \approx 20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ) puis augmente faiblement à basse température ( $\rho_{10\text{K}} \approx 42 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Cette allure de courbe est caractéristique de Co349. Tous les échantillons substitués présentent un comportement similaire entre eux mais différent de celui de Co349. Les échantillons substitués montrent un caractère semi conducteur sur toute la gamme de température mesurée (5 à 400 K) avec des valeurs à l'ambiante plus élevées que pour Co349. Celles-ci sont comprises entre  $\rho_{300\text{K}} \approx 62 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  pour la substitution au néodyme et  $\rho_{300\text{K}} \approx 106 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  pour la substitution au dysprosium. La perte de métallicité avec les substitutions est fréquente et déjà reportée [Wang-2003a, Wang-2003b]. Elle correspond également à l'augmentation du coefficient Seebeck de ces échantillons. On la retrouve également dans des misfits différents comme  $[\text{Pb}_{0,7}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0,3}\text{O}_3]^{\text{RS}}[\text{CoO}_2]_{b1/b2}$  où la résistivité du composé  $x=0$  présente un comportement métallique et perd cette métallicité pour  $x \geq 1$  [Maignan-2002].

Sauf pour la substitution par l'ytterbium, on peut observer une bonne corrélation entre l'augmentation du coefficient Seebeck et l'augmentation de la résistivité, en effet l'échantillon au dysprosium présente une résistivité électrique et un coefficient Seebeck parmi les plus élevés. De même, la substitution par le praséodyme présente un coefficient Seebeck et une résistivité électrique parmi les plus faibles.

La figure 9 présente les résistivités des échantillons  $\text{Ca}_{2,5}\text{TR}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$  ayant subi un cycle de frittage forgeage. Pour tous les échantillons, on observe un comportement similaire à celui des échantillons frittés, avec une diminution de la résistivité liée au procédé de mise en forme. Les valeurs obtenues à 300 K sont comprises entre 13  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$  pour l'échantillon substitué au praséodyme et 42  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$  pour celui substitué au dysprosium. Néanmoins, l'amplitude de cette diminution ( $= \frac{\rho_{300\text{K}}^{\text{fritté}}}{\rho_{300\text{K}}^{\text{forgé}}}$ ) varie d'une substitution à l'autre malgré les conditions de

frittage forgeage appliquées identiques, et il est difficile d'établir une valeur commune de

cette amplitude à tous les échantillons. Une étude approfondie de l'influence de ces substitutions sur la microstructure et la texture permettrait de mieux comprendre l'évolution de la résistivité sur ces échantillons.

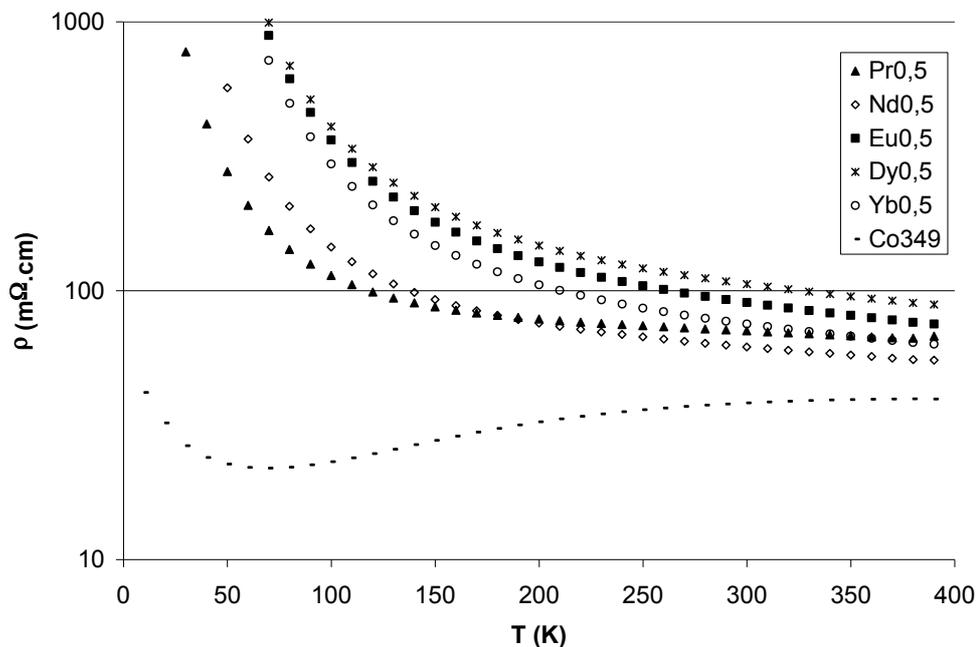


Figure 46: Résistivités mesurées sur " $Ca_{2,5}TR_{0,5}Co_4O_9$ " frittés

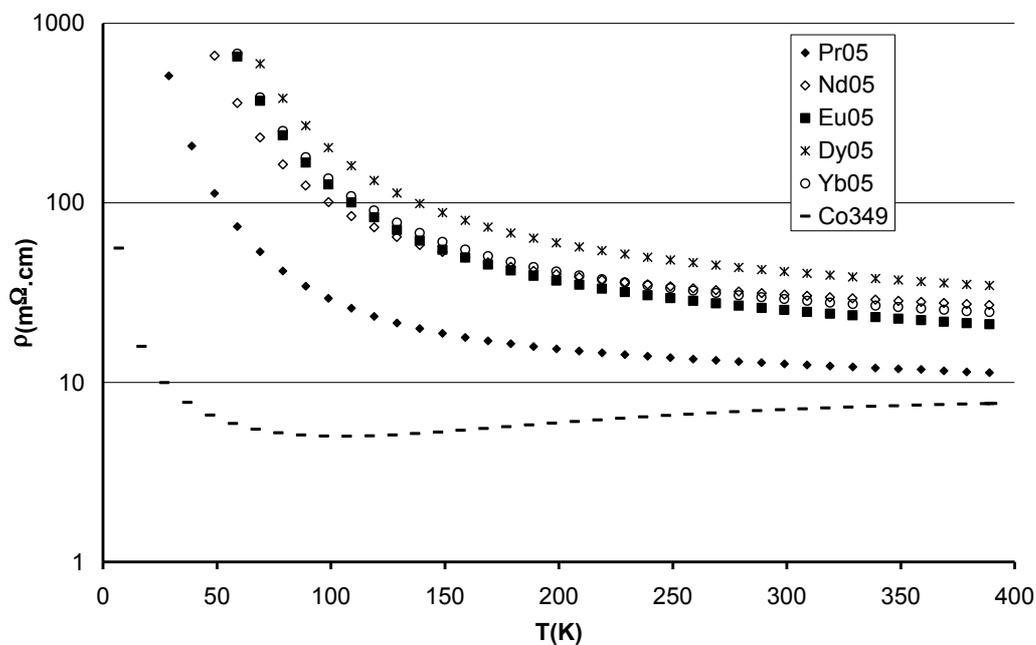


Figure 47: Résistivités mesurées sur " $Ca_{2,5}TR_{0,5}Co_4O_9$ " ayant subi un cycle de frittage forgeage

*B-2-5 Conclusion*

Le tableau 3 reprend les valeurs des propriétés thermoélectriques à 300 K des échantillons substitués avec d'une part les échantillons frittés de manière conventionnelle et d'autre part ceux ayant subis un cycle de frittage forgeage, les coefficients Seebeck à 300 K et le facteur de puissance calculé pour les échantillons forgés. On peut constater que malgré l'amélioration du coefficient Seebeck, la résistivité reste trop élevée pour améliorer le facteur de puissance.

Composition nominale	Résistivités des échantillons frittés $\rho_{300K}$ (m $\Omega$ .cm)	Résistivités des échantillons forgés $\rho_{300K}$ (m $\Omega$ .cm)	Coefficient Seebeck $S_{300K}$ ( $\mu$ V/K)	Facteur de puissance $F_{300K}$ ( $10^{-4}$ WK $^{-2}$ m $^{-1}$ )
<b>Co349</b>	38	7	125	2.2
<b>Ca<sub>2,5</sub>Nd<sub>0,5</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub></b>	62	31	148	0.7
<b>Ca<sub>2,5</sub>Yb<sub>0,5</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub></b>	75	29	174	1.0
<b>Ca<sub>2,5</sub>Pr<sub>0,5</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub></b>	71	13	140	1.5
<b>Ca<sub>2,5</sub>Eu<sub>0,5</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub></b>	90	25	156.5	1.0
<b>Ca<sub>2,5</sub>Dy<sub>0,5</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub></b>	106	42	161	0.6

*Tableau 8: Facteur de puissance à 300K des échantillons forgés*

En ce qui concerne la conductivité thermique, nous n'avons pas réalisé d'étude approfondie de cette dernière mais nous pouvons néanmoins émettre quelques hypothèses. La résistivité des échantillons substitués étant supérieure à celle de Co349, la contribution électronique de la conductivité thermique  $\kappa_e$  des échantillons substitués sera inférieure à celle de Co349. De plus, en substituant un élément terre-rare sur le site du calcium, on introduit du désordre dans la structure : d'une part lié à la différence de masse molaire entre le calcium ( $M_{Ca} = 40.08$  g/mol) et les éléments terre-rare (de  $M_{Pr} = 140.91$  g/mol à  $M_{Yb} = 173.04$  g/mol), et d'autre part lié à la différence de valence, de +2 pour le calcium à +3 pour les éléments terre-rare. La contribution phononique de la conductivité thermique  $\kappa_p$  doit alors être moindre que dans Co349. On s'attend donc à ce que la substitution entraîne globalement une diminution de la conductivité thermique.

Compte tenu de l'incertitude importante liée aux mesures de la conductivité thermique évoquée au chapitre 2, les seules mesures réalisées sont à analyser avec beaucoup de précautions. Les valeurs relevées à 200 K (à cette température les effets liés à la radiation sont

moindres) sur des échantillons élaborés de manière identique (présentant des densités d'environ 72 % de la densité théorique) montrent que les valeurs des échantillons substitués sont toutes inférieures à celle de Co349. En effet, à 200 K la conductivité thermique est de 1.4 W/mK pour Co349 et se situe entre 0.4 W/mK pour l'échantillon substitué à l'euporium et 1.2 W/mK pour celui substitué au praséodyme. Néanmoins ces valeurs ne constituent pas des valeurs absolues compte tenu de la densité et de la forme des échantillons qui devraient être identiques pour pouvoir les comparer en toute rigueur.

### ***B-3 Analyse de texture***

Actuellement, des analyses de texture sur les échantillons substitués ayant subis un cycle de frittage forgeage sont en cours. Les premiers résultats obtenus nous rassurent sur le fait que la substitution ne détériore pas la texture, pour les échantillons substitués au Nd, Dy, Ce et Eu. Pour les autres échantillons nous n'avons pas pu obtenir de diagrammes de diffraction neutronique, faute de temps. En effet, la figure de pôle présentée à la figure 10 pour l'échantillon dopé au dysprosium indique bien un maximum de densité d'orientation de 18 mrd centré en  $\chi = 0^\circ$ . Cependant, cette valeur très élevée est à relativiser car les diffractogrammes de neutrons enregistrés ne sont pas à l'heure actuelle affinés avec toute satisfaction. En particulier on peut voir (Figure 10), des raies sur le diagramme expérimental (bas) qui n'appartiennent pas à Co349 ni aux oxydes simples précurseurs. Les contributions les plus intenses de cette (ou ces) phases résiduelles sont localisées à  $57^\circ$  et  $65^\circ$  en  $2\theta$ . Comme on peut le remarquer, la phase donnant ces raies est également texturée, et de façon étroitement "liée" à la phase 349 (sauf pour le composé au Ce pour lequel aucune texture n'est observée pour la phase résiduelle). Cette correspondance de texture laisse penser qu'une relation de croissance existe entre la phase 349 et la phase résiduelle. On relève également sur le diagramme calculé (haut) que la contribution  $00\ell$  à bas angles à  $27^\circ$  est attendue avec une beaucoup plus forte intensité qu'observée pour cet échantillon. Cette "quasi" extinction de raie observée pourrait être due à une modification structurale dont il reste encore à déterminer la nature. D'autre part, nous ne pouvons pas non plus exclure que le(s) phases résiduelles ne contribuent pas aux raies localisées à  $42^\circ$  et  $72,5^\circ$ .

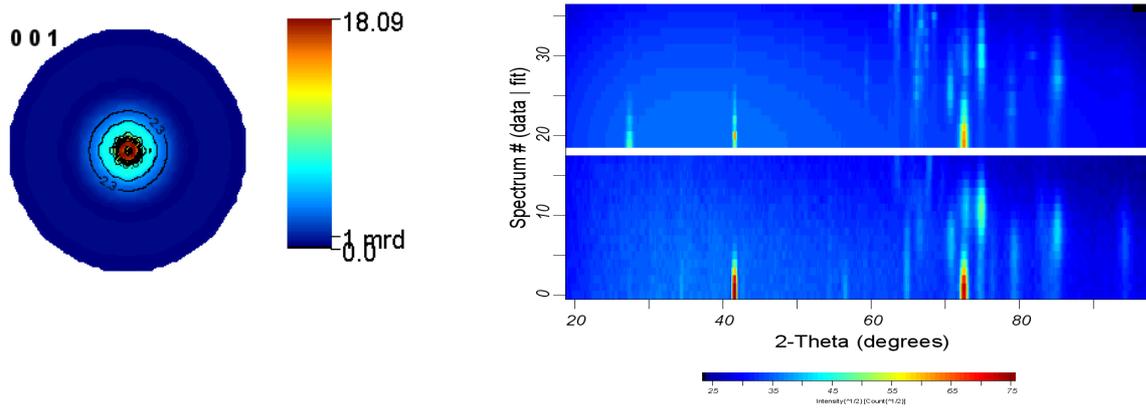


Figure 48: Figure de pôle  $\{001\}$  et diagramme 2D calculé (haut) et observé (bas) de  $Ca_{2.5}Dy_{0.5}Co_4O_9$  forgé

## C- Propriétés thermoélectriques à hautes températures

Les oxydes thermoélectriques ont comme principal avantage leur stabilité en température. Afin d'évaluer les performances du composé Co349 au dessus de l'ambiante, des mesures « hautes températures » ont été réalisées en collaboration avec le groupe de chimie du solide de l'EMPA (« Materials Science and technology ») de Zürich.

### C-1 Procédure expérimentale

L'appareillage utilisé est le modèle RZ2001i de la société Ozawa Science au Japon. Il permet de mesurer simultanément la résistivité électrique et le coefficient Seebeck sur une gamme de température de l'ambiante à 1273K. Les mesures peuvent être réalisées sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Les échantillons utilisés doivent être sous forme de barreau d'environ 10 mm de longueur et de  $2 \times 2$  mm<sup>2</sup> de section, et la résistivité électrique est mesurée par une méthode 4 points. Deux contacts électriques sont placés aux extrémités de l'échantillon et deux autres plus au centre du barreau. Deux plaques de platine assurent les contacts aux extrémités de manière mécanique, les contacts du centre sont assurés par des fils de platine enroulés autour de l'échantillon (Figure 11).

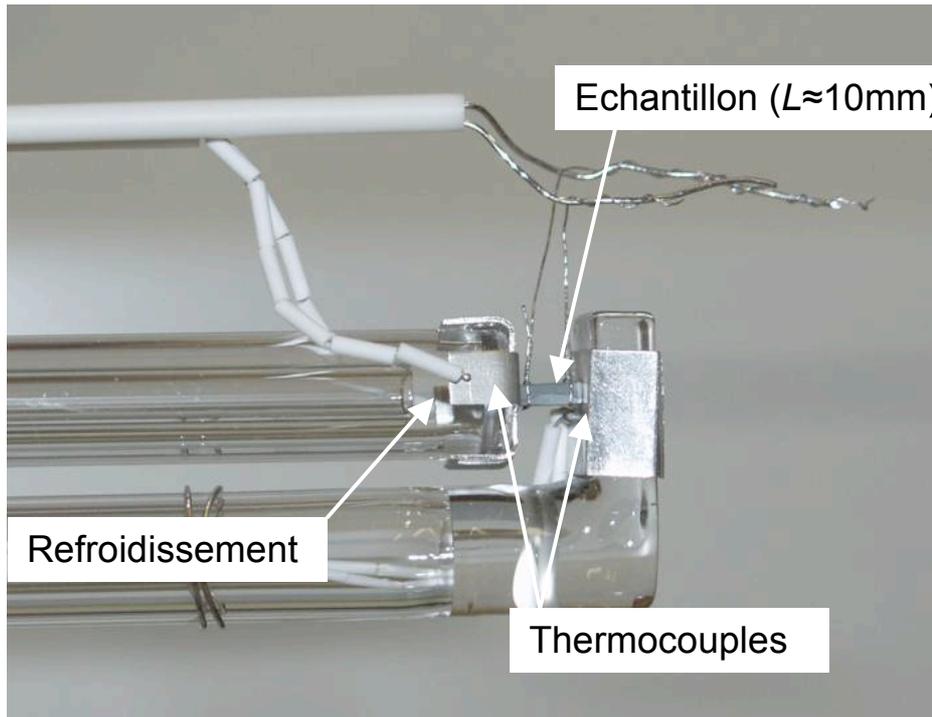


Figure 49: Dispositif de mesures du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique à hautes températures RZ2001i (EMPA Zürich)

Pour les mesures du coefficient Seebeck, un gradient de température est appliqué à l'échantillon en refroidissant l'une des extrémités avec de l'air froid. La différence de potentiel générée par l'échantillon est enregistrée. Afin de mesurer la température de l'échantillon à chacune de ses extrémités, un thermocouple est placé sur les plaques de platine au contact de l'échantillon.

## **C-2 Résultats**

### *C-2-1 Résistivité électrique*

La figure 12 représente la résistivité d'un même échantillon du composé Co<sub>3</sub>49 mesuré de 5 à 400K au laboratoire CRISMAT et de 340 à 1140 K à l'EMPA (Zürich). On constate qu'il existe un bon accord entre les deux courbes. La résistivité a tendance à diminuer légèrement entre 500 et 1000 K. Ceci est comparable à ce que l'on trouve dans la littérature [Li-2000]. Certains auteurs ont décrit plusieurs transitions. La première, autour de 400 K [Masset-2000, Limelette-2005], peu visible sur notre courbe, est attribuée à une transition d'état de spin des Co<sup>3+</sup> et Co<sup>4+</sup> de la couche CoO<sub>2</sub>. Puis une seconde transition autour de 550K, qui amorce dans

notre cas la légère diminution de résistivité électrique, est également décrite mais nécessite d'autres recherches pour en déterminer l'origine.

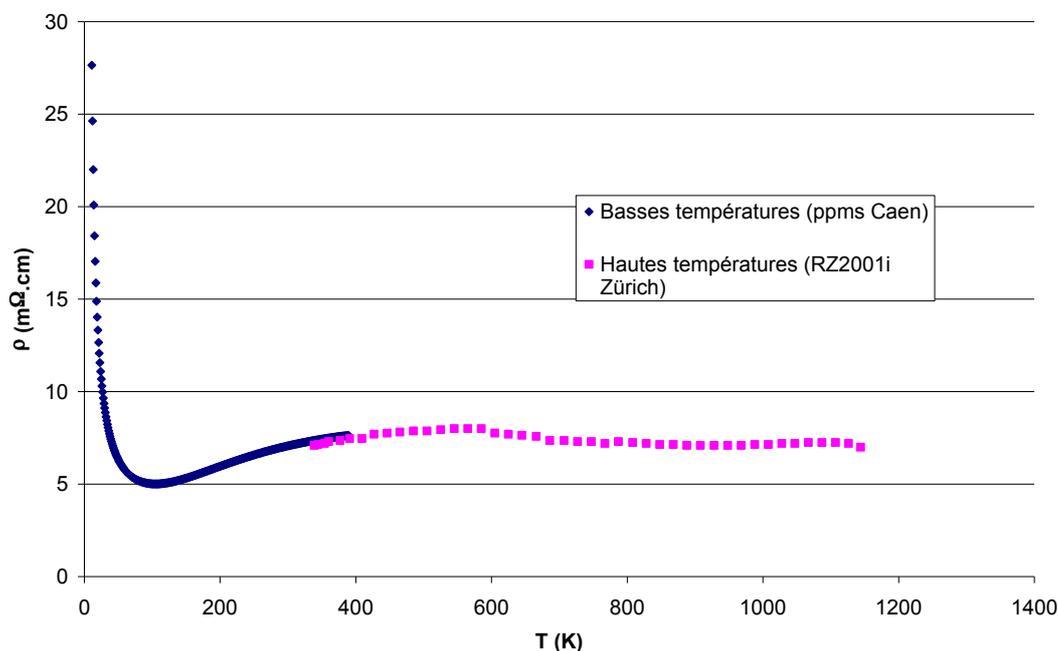


Figure 50: Résistivité électrique du composé  $Co_{349}$  mesurée à basse température (Caen) et à haute température (Zürich)

### C-2-2 Coefficient Seebeck

On peut voir sur la figure 13, que les valeurs à basses et hautes températures du coefficient Seebeck présentent un bon accord également. Comme décrit au début du chapitre, on observe bien une augmentation du coefficient Seebeck à partir de 400 K. La courbe présente d'ailleurs un accident à cette température que l'on peut relier à l'accident de la résistivité observé par Masset [Masset-2000], lui-même attribué à une transition de spin. Cette transition est visible sur l'ensemble des échantillons substitués aux terres rares que nous avons mesurés (Figure 14).

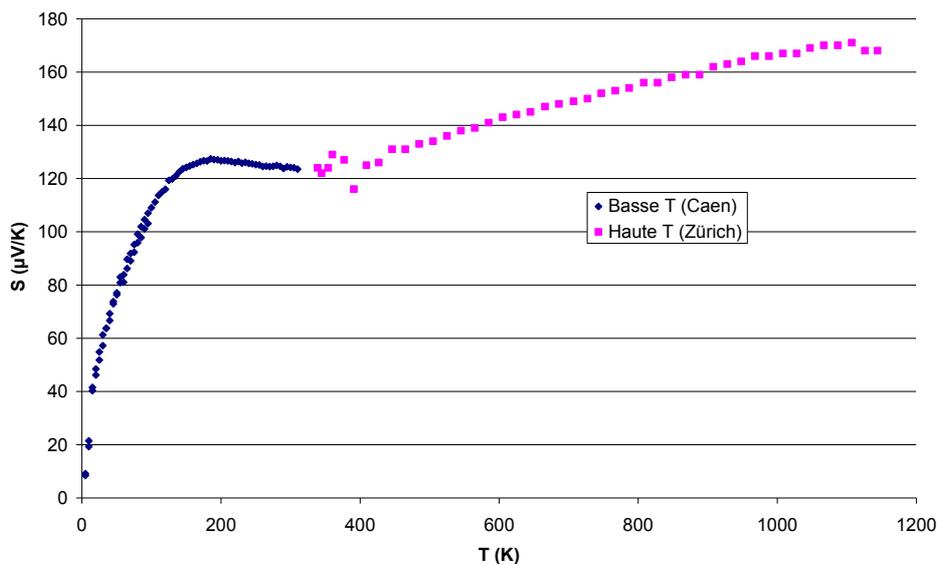


Figure 51: Coefficient Seebeck à basse et haute température

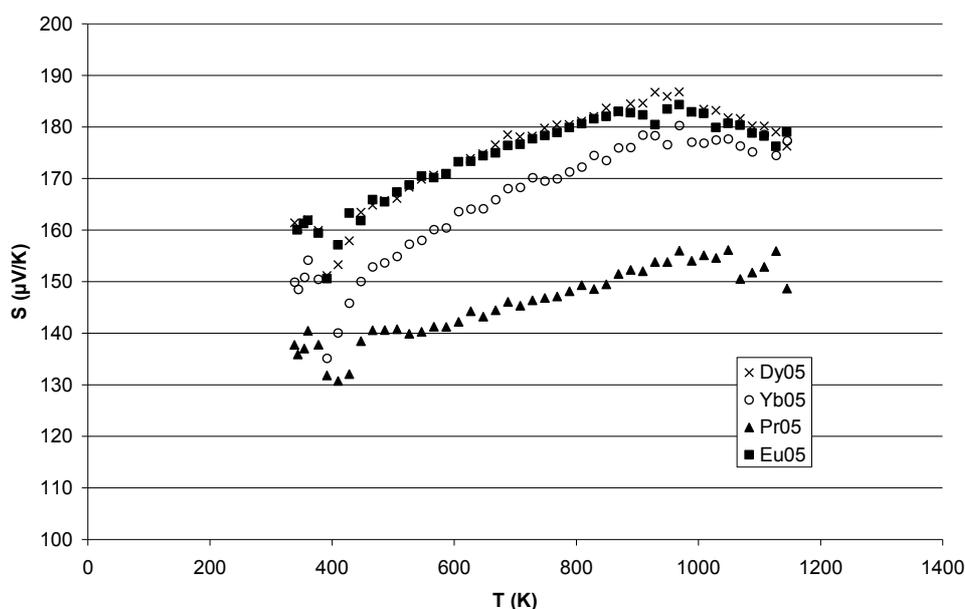


Figure 52: Coefficient Seebeck en fonction de la température entre 340 et 1140 K de  
«  $Ca_{2,5}TR_{0,5}Co_4O_9$  »

Deux hypothèses peuvent expliquer l'accident sur la courbe du coefficient Seebeck en fonction de la température observable à 400 K et sur l'ensemble des échantillons mesurés (substitués ou non). La première, déjà mentionnée plus haut, correspond à une transition de spin des  $Co^{3+}$  et  $Co^{4+}$  [Masset-2000]. La seconde hypothèse est liée à une modification structurale observée autour de 400 K [Muguerra-2007]. Cette transition structurale correspond à une transition d'un état désordonné (à l'ambiante) à un état ordonné après 400 K. Comme le montre la figure 15, des études par diffraction de rayons X en température ont

permis de mettre en évidence une mise en ordre des atomes au sein de la couche [CoO] du premier sous réseau. En effet, à température ambiante les taux d'occupation des atomes de cobalt et d'oxygène sont très proches, ce qui laisse deux positions potentielles pour ces atomes (Figure 15b). Puis après 400 K, l'observation d'une augmentation des taux d'occupation a permis de lever l'incertitude sur la position du cobalt avec une unique position possible. Quand à l'oxygène les taux d'occupation étant très proches, on ne peut alors considérer qu'une seule position moyenne (Figure 15c).

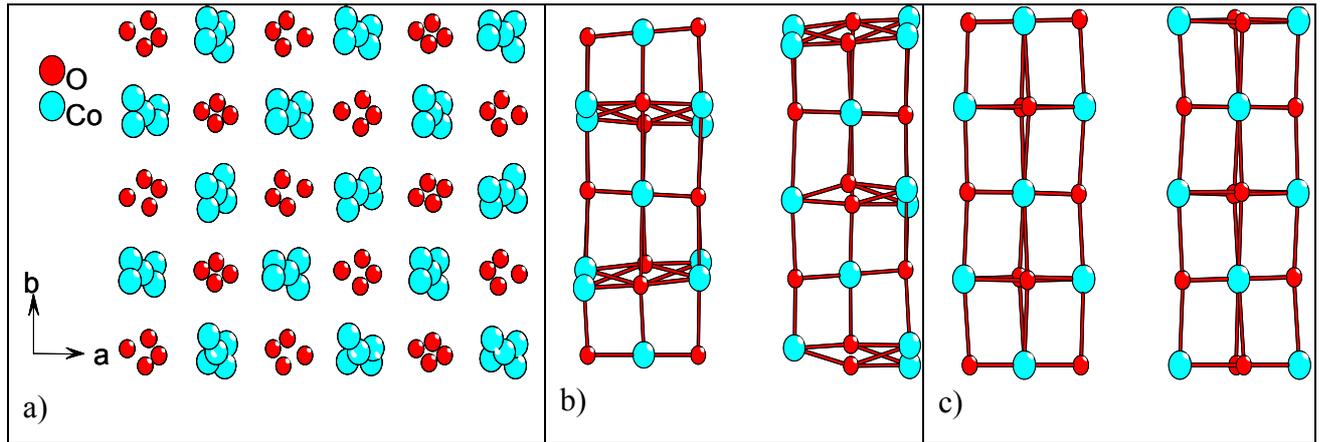


Figure 15: Transition desordre-ordre dans la couche [CoO] a)Structure moyenne b)Structure affinée à température ambiante c)Ordre après 400 K

### C-2-3 Conductivité thermique

Des mesures de conductivité thermique à haute température ont pu être réalisées à l'EMPA (Zürich) qui dispose d'un équipement NETZSCH LFA 457 Microflash. Il s'agit d'une méthode par laser flash qui permet de mesurer la diffusivité thermique. Un laser chauffe le côté de l'échantillon (idéalement un disque de diamètre compris entre 12,7 et 15 mm et d'épaisseur comprise entre 1,5 et 3,5 mm). La chaleur se propage à travers l'échantillon et produit une augmentation de la température sur l'autre surface de la pastille. Cette élévation de température est mesurée en fonction du temps par un détecteur infra rouge. D'autre part la chaleur spécifique a été mesurée par calorimétrie différentielle à l'aide d'un appareillage NETZSCH DSC 404 C et la densité mesurée par la méthode d'Archimède. Ensuite la conductivité thermique peut alors être déterminée par la relation :

$$\kappa(T) = D(T) * d * Cp(T)$$

#### Équation 35

$\kappa$  : Conductivité thermique (W/mK)

$D$  : Diffusivité thermique (mm<sup>2</sup>/s)

d : Densité de l'échantillon ( $\text{g/cm}^3$ )  
Cp : Chaleur spécifique ( $\text{J/g/K}$ )

Seule la conductivité thermique de Co349 a été mesurée et la valeur obtenue à 1000 K est de 1,3 W/mK pour un échantillon présentant une densité de 98% de la densité théorique.

## D- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tenté d'optimiser les propriétés thermoélectriques de Co349. D'après Heikes, le nombre de porteurs est une des grandeurs principales responsables des valeurs du coefficient Seebeck. Nous avons donc essayé de le modifier par des substitutions. L'ensemble des matériaux synthétisés a été analysé par diffraction des rayons X et EDS. L'évolution des paramètres de maille nous montre que les éléments terre rare se sont bien substitués au calcium dans la structure.

De plus, les substitutions réalisées rendent compte de l'influence de ce taux de porteurs sur le rapport  $b_1/b_2$  et donc sur le coefficient Seebeck. Celui-ci a d'ailleurs pu être augmenté de façon significative avec une valeur de 174  $\mu\text{V/K}$  à l'ambiante pour «  $\text{Ca}_{2,5}\text{Yb}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$  ». Malheureusement l'augmentation du coefficient Seebeck par le nombre de porteurs entraîne également une augmentation de la résistivité électrique que nous avons tenté de compenser par le procédé de frittage forgeage. Nous avons ainsi obtenu des valeurs de facteur de puissance comprises entre  $0,6 \cdot 10^{-4}$  et  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$  à 300 K. Une optimisation des taux de substitutions et du procédé de frittage forgeage sur les échantillons substitués est à envisager afin de pouvoir augmenter les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. De plus, les incertitudes liées à la mesure de la conductivité thermique nous empêchent de déterminer avec précision le facteur de mérite ZT.

En ce qui concerne les caractérisations à haute température, bien qu'incomplètes, elles nous permettent de déterminer une valeur de ZT à 1000 K pour le composé Co349. En effet, les mesures réalisées à Zürich nous permettent d'obtenir un ZT de l'ordre de 0,3 à 1000 K, comparable aux meilleures valeurs relevées dans la littérature [Xu-2002]. Pour nos échantillons de Co349, nous obtenons une résistivité de 7  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ , un coefficient Seebeck de 167  $\mu\text{V/K}$  et une conductivité thermique de 1,3 W/mK à 1000 K.

Des cycles de mesures ont été réalisés à haute température et ne montrent pas de différence significative entre les mesures relevées pendant la montée en température et celles relevées pendant la descente (Figure 16). On peut donc en conclure que nos matériaux sont stables jusqu'à 1200 K. En revanche, même si la formule de Heikes nous a permis de décrire de manière qualitative les évolutions de coefficient Seebeck à l'ambiante, elle reste insuffisante pour les hautes températures. En effet, pour l'ensemble des échantillons mesurés une augmentation du coefficient Seebeck à haute température est observée.

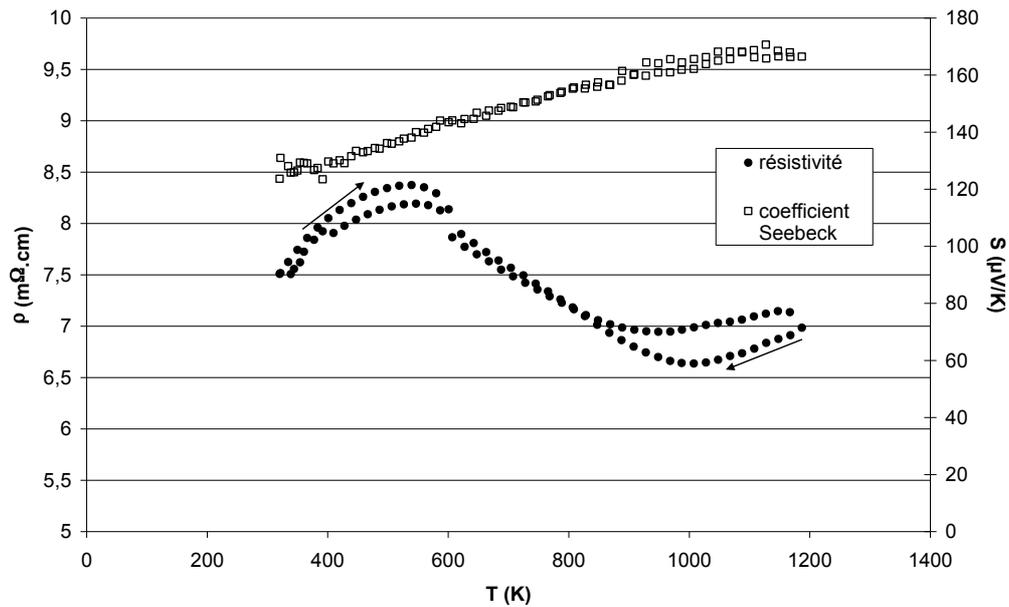


Figure 16: Cycle de la résistivité électrique et du coefficient Seebeck de Co349 à haute température

## Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude de la texturation par frittage forgeage de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (Co349) et à l'amélioration de ses propriétés thermoélectriques grâce au contrôle des paramètres d'élaboration et à l'influence de substitutions. L'intégration de ces matériaux dans des modules de conversion thermoélectrique apparaît possible à l'échelle du laboratoire mais n'a pas fait l'objet d'étude approfondie dans le cadre de cette thèse. Néanmoins, la réalisation au laboratoire, d'un tel module a permis d'obtenir des premiers résultats que nous présenterons en perspectives.

La première partie de cette étude s'est articulée autour de l'élaboration de céramiques thermoélectriques Co349. Après avoir optimisé les différentes étapes de la synthèse dans le but d'obtenir des céramiques denses et texturées, nous avons tenté de comprendre l'influence de ces différents paramètres sur les propriétés thermoélectriques.

Les différentes expériences menées nous ont conduit à mélanger les précurseurs en voie solide à l'aide d'un broyage semi planétaire, puis de leurs faire subir un cycle de calcination afin d'obtenir la phase Co349 pure après frittage. Plusieurs expériences de frittage forgeage ont été réalisées et nous ont permis de déterminer des paramètres pertinents pour l'obtention de céramiques denses, texturées et présentant des résistivités électriques à l'ambiante inférieure à  $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  comparables aux valeurs reportées dans la littérature. A 300 K, nous obtenons donc un facteur de puissance de  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$  à comparer à la valeur de  $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$  obtenue sur des monocristaux de Co349 élaborés au laboratoire [Muguerra-2007]. L'étude de la texture par diffraction de rayons X et de neutrons avait pour but de relier la texture aux valeurs de résistivité électrique. Nous avons pu constater que l'application de fortes pressions de forgeage ne permettait pas de diminuer de manière significative la résistivité électrique, bien que la force de texture soit impotante.

D'autres méthodes d'élaboration de céramiques Co349 ont été expérimentées ; notamment le procédé de frittage flash par « Spark Plasma Sintering » (SPS) qui a permis d'obtenir des céramiques denses et présentant des propriétés thermoélectriques comparables à celles obtenues par frittage forgeage. Néanmoins, cette technique nécessite d'être étudiée de manière plus approfondie afin de comprendre les mécanismes de frittage mis en jeu.

La seconde partie de ce travail avait pour but d'optimiser les propriétés thermoélectriques de Co<sub>3</sub>4<sub>9</sub> par des substitutions, en essayant de relier le taux de porteurs aux propriétés remarquables que sont un pouvoir thermoélectrique élevé associé à une résistivité électrique de type métallique. Au travers d'une étude bibliographique dans un premier temps, puis de substitutions dans un second temps nous avons pu établir un lien entre la quantité de porteurs et les propriétés électriques de Co<sub>3</sub>4<sub>9</sub>. Malheureusement l'augmentation du coefficient Seebeck par la diminution du nombre de porteurs est associée à l'augmentation de la résistivité électrique. Ceci empêche donc l'amélioration des valeurs de facteur de puissance des échantillons substitués qui restent inférieures à celle de Co<sub>3</sub>4<sub>9</sub>.

En revanche, les mesures réalisées à haute température ont confirmé la performance des matériaux Co<sub>3</sub>4<sub>9</sub> (non substitués) avec l'obtention d'un ZT de 0,3 à 1000 K et nous ont conforté dans le choix de ce composé comme matériau de type p pour l'élaboration de modules de conversion thermoélectrique.

## Perspectives

Nous avons montré au cours de ce travail qu'il était possible d'obtenir des céramiques  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  denses, texturées et présentant des résistivités de  $7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  pour un coefficient Seebeck de  $120 \mu\text{V}/\text{K}$  à l'ambiante. Les premières mesures effectuées à plus haute température mettent en évidence une augmentation du coefficient Seebeck avec à  $1000 \text{ K}$ , la valeur de  $160 \mu\text{V}/\text{K}$ . La résistivité électrique à  $1000 \text{ K}$  est de  $7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ , ce qui confirme bien la potentialité de ces matériaux à haute température. Un module « 4 jambes » a pu être réalisé au laboratoire par Sébastien Lemonnier dans le cadre de sa thèse (en cours) intégrant les céramiques Co349 élaborées au cours de ce travail.

Bien que suffisante pour les différentes caractérisations, l'épaisseur des échantillons élaborés est trop faible pour leur intégration dans des modules. Nous avons donc décidé de procéder à l'empilement de plusieurs de ces échantillons pour obtenir des « jambes » intégrables dans un module. Dans cette partie, nous présenterons brièvement l'état de l'art des modules de conversion à base de Co349, puis nous exposerons les premiers résultats relatifs au module réalisé au laboratoire.

### Etat de l'art

Plusieurs modules utilisant le composé Co349, substitué ou non, comme matériau de type p ont été réalisés et sont rapportés dans la littérature [Matsubara-2001, Funahashi-2004, Reddy-2005]. Le facteur de mérite de Co349 étant maximal pour des températures proches de  $1000 \text{ K}$ , il faut lui associer un matériau de type n opérant dans la même gamme de température et avec des performances similaires. Matsubara *et al.* et Reddy *et al.* ont utilisés des manganites  $\text{CaMnO}_3$ . Funahashi *et al.* proposent un module à base de  $\text{Bi-LaNiO}_3$  pour le matériau de type n et de  $\text{Bi-Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  pour le matériau de type p. Le tableau 1 présente les différentes caractéristiques des modules réalisés à partir de Co349. Pour chaque matériau les premières dimensions correspondent à la section des jambes et la dernière à la longueur de ces dernières.  $T_c$  représente la température au niveau de la jonction chaude.  $\Delta T$  correspond à la différence de température entre les deux jonctions.  $P_{\text{max}}$  est la puissance débitée ; celle-ci est ramenée à

un seul couple ( $P_{\max}/N$  avec  $N$ , le nombre de couples) afin de pouvoir comparer les modules les uns aux autres.

Les résultats montrent que des modules à base de Co349 dopé au bismuth [Funahashi-2004] sont capables de fournir une puissance d'environ 100 mW par couple. Si l'on compare ce résultat à un dispositif à base de SiGe, ce dernier pourrait fournir idéalement 1 à 1,5 W par couple [Vining-1995]. Cependant, la durée de vie d'un tel module sous air n'est que de quelques jours alors qu'un module à base d'oxydes ne voit pas sa puissance maximale délivrée diminuer, même après plusieurs jours d'utilisation sous air [Matsubara-2001].

Type n (a*b*L)	Type p (a*b*L)	N	T <sub>chaud</sub> (K)	ΔT	V <sub>0</sub> (mV)	P <sub>max</sub> /N	Référence
La-CaMnO <sub>3</sub> (5*3*30)	Gd-Co349 (5*3*30)	8	1046	390	988	7.9	[Matsubara-2001]
Bi-LaNiO <sub>3</sub> (3.7*4*4.7)	Bi-Co349 (3.7*4*4.7)	1	1073	500	100	94	[Funahashi-2004]
Sm-CaMnO <sub>3</sub> (4*4*10)	Co349 (4*4*10)	2	1000	652	400	15.7	[Reddy-2005]
Sm-CaMnO <sub>3</sub> (4*4*5)	Co349 (4*4*5)	2	1000	652	400	12.2	[Reddy-2005]

Tableau1: Caractéristiques des modules utilisant Co349 comme matériau de type p

## Procédure expérimentale

Plusieurs échantillons élaborés par frittage forgeage dans les mêmes conditions (920°C pendant 24 heures sous 28 MPa), sont découpés sous forme de carrés de 10-10 mm au centre (endroit le plus dense et le mieux texturé) des pastilles. Ces derniers ont ensuite été empilés à l'aide du dispositif de frittage forgeage avec comme seule pression le poids du piston à une température de 900°C pendant 8 heures. Une analyse par diffraction de rayons X d'un échantillon empilé montre que ce dernier traitement favorise la texture du matériau. En effet, on peut voir sur la figure de pôles {001} (Figure 1) que le maximum de densité d'orientation atteint 8 mrd ce qui est supérieur à la valeur trouvée sur un seul échantillon qui était de 5,16 mrd (cf chapitre 3). Une mesure de la résistivité électrique (Figure 1) sur ce même échantillon à confirmer les résultats précédents, à savoir que la résistivité ( $\rho_{350K} = 7.24 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ) reste

inchangée par rapport à celle d'un seul échantillon forgé. L'image obtenue au microscope optique (Figure 2) nous montre que les interfaces entre les différents échantillons peuvent être améliorées.

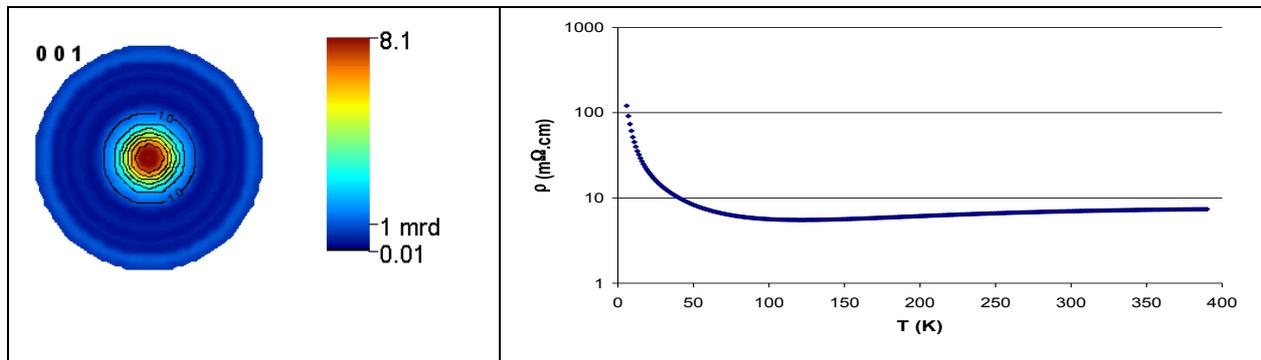


Figure 1: Figure de pôles  $\{001\}$  et résistivité électrique d'un empilement d'échantillons forgés

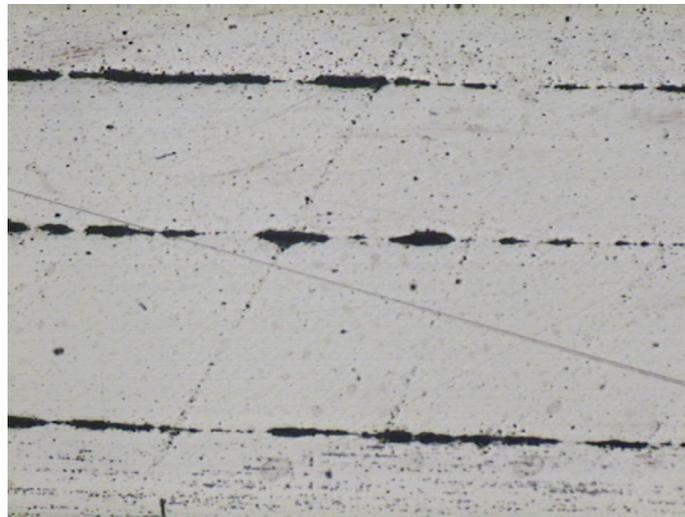


Figure 2: Image de l'empilement de plusieurs échantillons forgés obtenue au microscope optique

Des barreaux de 5 mm de longueur et de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  de section ont ensuite été découpés au cœur de ces échantillons empilés afin d'obtenir les « jambes p » pour la préparation du module. Les « jambes n » (de dimensions identiques) sont réalisées à partir du matériau  $\text{Ca}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{MnO}_3$  (élaboré par Sébastien Lemonnier). Les barreaux sont reliés électriquement en série par des feuilles d'argent de 1 mm d'épaisseur. L'ensemble est placé entre deux plaques d'alumine de  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  et de 1 mm d'épaisseur et maintenu par de la laque d'argent 2949N de Dupont. L'ensemble du module subit ensuite un traitement thermique à  $920^\circ\text{C}$  pendant 12 heures pour assurer de bons contacts électriques et thermiques.

## Résultats

Le module ainsi réalisé est fonctionnel et délivre une tension à vide  $V_0$  de 300 mV pour un gradient thermique  $\Delta T$  de 540 K et une température  $T_{\text{chaud}}$  de 911 K. Dans de telles conditions, la puissance maximale, calculée à partir de la relation  $P_{\text{max}} = V_0^2/4R$  (avec  $R$  la somme des résistances internes des barreaux et des résistances de contact), est de l'ordre de 65 mW soit 32,5 mW par couple. Les valeurs obtenues sont donc du même ordre de grandeur que celles relevées dans la littérature.

*Références bibliographiques*

-A-

-B-

- [Boullay-1996] P. Boullay, B. Domenges, M. Hervieu, D. Groult, and B. Raveau, Chem. Mater. 8, 1482 (1996).

-C-

-D-

-E-

-F-

- [Funahashi-2003] R. Funahashi, S. Urata, T. Kouchi, M. Mikami, 22<sup>nd</sup> Int. Conf. Thermoelectr. Proc., La Grande Motte, p184 (2003).

-G-

- [Goldsmid-1964] H. Goldsmid, Thermoelectric refrigeration, 1964

-H-

- [Huang-2006] X.Y. Huang, Y. Miyasaki, K. Yubuta, Y. Oide, T. Kajitani 25<sup>th</sup> Int. Conf. Thermoelectr. Proc., Vienne (2006).

-I-

- [Itahara-2004a] H. Itahara, J. Sugiyama, T. Tani, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 731 (2002)
- [Itahara-2005] H. Itahara, W.S. Seo, S. Lee, H. Nozaki, T. Tani, K. Koumoto, J. Am. Chem. Soc. 127, 6367 (2005).

-J-

-K-

- [Katsuyama-2006] S. Katsuyama, M. Ito, 25<sup>th</sup> Int. Conf. Thermoelectr. Proc., Vienne (2006).
- [Koshibae-2000] W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, Phys. Rev. B 62,6869(2000).

-L-

- [Li-1999] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, H. Yamada, J. Mater. Chem. 9, 1659(1999).
- [Li-2000] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, S. Sodeoka, H. Yamada, Chem. Mater. 12, 2424 (2000)
- [Liu-2005] Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C.W. Nan, J. Am. Ceram. Soc., 88, 1137 (2005)
- [Liu-2006] C.J. Liu, L.C. Huang, J.S. Wang, Appl. Phys. Lett 89,204102 (2006)

-M-

- [Mahan-1998] G.D. Mahan, *Solid State Physics*, Academic Press 51, 81(1998).
- [Masset-2000] A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, Phys. Rev. B62,166(2000)

- [Masuda-2003] Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani, W.S. Seo, K. Koumoto, *J. Mater. Chem.* 13, 1094 (2003)
- [Matsubara-2001] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Sodeoka, T. Shimizu, K. Ueno, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3627 (2001).
- [Mikami-2005] M. Mikami, N. Ando, R. Funahashi, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 2186 (2005).

-N-

- [Nagahama-2002] D. Nagahama, T. Tani, Y. Masuda, H. Itahara, T. Yonesawa, K. Koumoto, 21<sup>st</sup> Int. Conf. Thermoelectr.
- [Nan-2002] J. Nan, J. Wu, Y. Deng, C.W. Nan, *Solid State Communication*, 124, 243 (2002).

-O-

- [Ohtaki-2006] [http://ohtaki.cube.kyushu-u.ac.jp/Ohtaki\\_Lab/index.html](http://ohtaki.cube.kyushu-u.ac.jp/Ohtaki_Lab/index.html)

-P-

-Q-

-R-

- [Robert-2005] R. Robert, S. Romer, A. Reller, A. Weidenkaff, *Adv. Engineering Mat.* 2005, 7, No.5

-S-

- [Sano-2003] M. Sano, S. Horii, I. Matsubara, R. Funahashi, M. Shikano, J. Shimoyama, K. Kishio, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 198 (2003)

-T-

- [Tani-2003] T. Tani, H. Hitahara, C. Xia, J. Sugiyama, *J. Mater. Chem.* 13, 1865(2003)

[Terasaki-1997] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56, R12685 (1997).

-U-

-V-

-W-

[Woermann-1970] E. Woermann, A. Muan, J. Inorg. Nucl. Chem., 1970,32,1455.

-X-

[Xu-2002a] G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, I. Matsubara, Y. Zhou, Appl. Phys. Lett. 80, 3760(2002).

-Y-

-Z-

[Zhou-2003] Y. Zhou, I. Matsubara, S. Horii, T. Takeuchi, R. Funahashi, M. Shikano, J. Shimoyama, K. Kishio, W. Shin, N. Izu, N. Murayama, J. Appl. Phys.93, 2653(2003).