

Étude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux Ca3Co4O9 texturés pour la conversion d'énergie

Driss Kenfaui

▶ **To cite this version:**

Driss Kenfaui. Étude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux Ca3Co4O9 texturés pour la conversion d'énergie. Matériaux. Université de Caen, 2010. Français. NNT : . tel-00547858

HAL Id: tel-00547858
https://theses.hal.science/tel-00547858

Submitted on 17 Dec 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Caen / Basse Normandie
U.F.R de Sciences
Ecole doctorale SIMEM
Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN

THESE

présentée par :

Driss KENFAUI
Ingénieur ENSICAEN

et soutenue

le 09 mars 2010

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE CAEN

(Arrêté ministériel du 07 août 2006)

Spécialité : Chimie des Matériaux (TH207)

Etude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ texturés pour la conversion d'énergie

---

MEMBRES DU JURY

M. Bertrand LENOIR, Maître de Conférences, HDR LPM, Nancy **(**Rapporteur**)**
M. Gilbert FANTOZZI, Professeur Emérite, INSA, Lyon **(**Rapporteur**)**
M. Claude GODART, Directeur de Recherche, UMR 7182 ICMPE/CNRS, Thiais
M. Daniel CHATEIGNER, Professeur des Universités, UCBN, Caen
M. Redouane MOUSSA, Professeur, Université Hassan II, Casablanca, Maroc
M. Jacques NOUDEM, Maître de Conférences, HDR UCBN, Caen (Co-directeur de thèse)
M. Moussa GOMINA, Chargé de Recherche, CRISMAT, UMR 6508 ENSICAEN/CNRS, Caen (Directeur de thèse)

A mes parents, mes sœurs et mes frères

Remerciements

Ce travail de recherche a été accompli au laboratoire de **CRI**stallographie et **S**ciences des **MAT**ériaux, **CRISMAT** UMR 6508, dirigé par Monsieur Antoine MAIGNAN. Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir accueilli au sein de cette unité du CNRS.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs Gilbert FANTOZZI, Professeur Emérite à l'INSA de Lyon, et Bertrand LENOIR, Maître de conférences à l'Ecole des Mines de Nancy, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les remercie également pour leurs collaborations respectives portant sur la mise en forme des matériaux et les mesures de conductivité thermique.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Claude GODART, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur Daniel CHATEIGNER, Professeur à l'université de Caen Basse-Normandie, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour ses approches originales et fructueuses portant sur l'étude texturale de nos matériaux ainsi que pour ses aides précieuses et ses conseils pertinents concernant l'ensemble des travaux effectués.

Je remercie également Monsieur Redouane MOUSSA, Professeur à l'université Hassan II du Casablanca au Maroc, d'avoir accepté de juger ce travail.

Ces travaux de doctorat ont été encadrés par Messieurs Moussa GOMINA, Chargé de recherche au CNRS, et Jacques NOUDEM, Maître de conférences à l'université de Caen Basse-Normandie. Je leur exprime ma profonde gratitude pour leur attention, leur disponibilité et leurs conseils avisés. Je les remercie tout particulièrement pour la confiance qu'ils m'ont témoignée tout en m'accordant une grande autonomie, et pour m'avoir fait bénéficier généreusement de leurs connaissances, leur savoir faire et leur expérience.

Une pensée toute particulière au corps technique de notre équipe. Je remercie d'abord l'Excellent Jérôme LECOURT pour ses préparations efficaces de la poudre $Ca_3Co_4O_9$, les

renseignements fournis, sa disponibilité et sa bonne humeur. Je ne saurais oublier Alexandra KENNARD, Hugo RENARD, Stéphane LEJUEZ, Didier JEANNE, Jean-Pierre BURNOUF et Julien POUGHON pour leur collaboration sur de nombreuses préparations expérimentales.
Je remercie infiniment Monsieur Guillaume BONNEFONT, ingénieur au laboratoire MATEIS-INSA de Lyon, pour son aide précieuse sur la mise en forme des matériaux au SPS, sa disponibilité et sa sympathie.

Un grand merci également à tous les membres de l'équipe qui ont contribué à rendre très agréable cette période de thèse. Je pense à mes coloc-de-bureau Simon THIBAULT, Clément KELLER, Isabel HERVAS et Pierre Antoine DUBOS. Ainsi qu'à Joël BREARD, Erik HUG, Sylvain MARINEL, Jean-Paul JERNOT, Christelle HARNOIS, Patricia JOUANNOT-CHESNEY, Sophie EVE, Emmanuel GUILMEAU et Eric LECOURT, Karine CHARLET, Marlène PREVEL, Sébastien LEMONNIER Natalia BELLIDO, Aurélie MICHOT, David BLOND, Shekhar BHAME, Jamal ARBAOUI, Jérémie AUCHER, Benoît DUCHEMIN, Jérôme BAZIN, Francois-xavier LEFEVRE et Karim OUARI. Aux doctorants à qui je souhaite bonne chance : Haitao CAO, Sébastien LOISEAU, Jérôme CHOTTIN, Etienne SAVARY, Emmanuel COMBE, Nahed MOUTALIBI, Fanny DESTAING, Antony THUAULT, Simon QUETEL-WEBEN et Sébastien ARNAUD.

Je n'oublie pas l'efficacité et la sympathie de Madame Marie-France HAMELIN que je remercie chaleureusement.

A toutes ces personnes, je tiens à renouveler mes remerciements et ma reconnaissance pour la convivialité et la sympathie dont ils ont fait part à mon égard.

Enfin, je dédie ce travail à mes parents, mes sœurs et mes frères qui n'ont jamais manqué de me soutenir et de m'encourager. Mention Spéciale à mon grand frère Mohammed qui était mon 'coach' le long de mes parcours scolaire et universitaire et qui a su trouver les mots et les moyens pour me remotiver chaque fois que j'en avais besoin.

Table des matières

Introduction générale 17

Chapitre I

La thermoélectricité: Application à la famille des oxydes lamellaires

1. Introduction 23

2. Historique des matériaux thermoélectriques 25

3. Applications, avantages et inconvénients 28

3.1. L'électricité à partir de la chaleur rejetée 28

3.2. L'électricité à partir de la chaleur humaine 29

3.3. La réfrigération thermoélectrique 30

4. Les effets thermoélectriques 30

4.1. L'effet Seebeck 30

4.2. L'effet Peltier 31

4.3. L'effet Thomson 32

5. L'efficacité thermoélectrique 32

5.1. Sélection et optimisation des matériaux thermoélectroniques 34

5.2. Pouvoir thermoélectrique ou Coefficient Seebeck 36

5.3. La conductivité électrique 37

5.4. La conductivité thermique 38

5.4.1. Mécanisme de type électronique 39

5.4.2. Mécanisme de type vibratoire 40

6. Les matériaux avancés pour les applications thermoélectriques 41

6.1. Les skutterudites 41

6.2. Les chalcogénures 43

6.3. Les autres matériaux thermoélectriques 44

6.4. Les oxydes 46

7. Les oxydes de cobalt à structure lamellaire désaccordée $Ca_3Co_4O_9$ 50

7.1. Etat de l'art : monocristaux 50

7.2. Structure cristallographique 51
7.3. Origine du fort pouvoir thermoélectrique dans les oxydes de cobalt 52
7.4. Etat de l'art : matériaux massifs $Ca_3Co_4O_9$ 55
7.4.1. Modes de synthèse 55
7.4.2. Céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consolidées 55
8. Conclusion 59
Références 61

Chapitre II

Procédés d'élaboration - Techniques de caractérisations microstructurales et thermoélectriques

1. Le frittage 69
1.1. Généralités 69
1.2. Les mécanismes de transport de matière lors du frittage en phase solide 70
1.3. Frittage conventionnel et frittage sous charge 72
2. Choix du procédé de mise en forme 74
3. Pressage à chaud, HP (Hot Pressing) 74
3.1. Principe 74
3.2. Appareillage 75
3.3. Cellule de travail 76
3.4. Cycle de pressage à chaud 77
3.5. Préparation d'une céramique $Ca_3Co_4O_9$ par HP 78
4. Frittage Flash SPS (Spark Plasma Sintering) 78
4.1. Un peu d'histoire… 79
4.2. Principe et appareillage 80
4.3. Influence de certains paramètres extrinsèques 81
4.3.1. Vitesse de montée en température 82
4.3.2. Pression 82
4.3.3. Le courant électrique 83
4.4. Préparation d'une céramique $Ca_3Co_4O_9$ par SPS 84
5. Méthodes d'analyses microstructurales 85
5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 85

5.1.1. Emission des électrons secondaires ... 86
5.1.2. Emission des électrons rétrodiffusés ... 86
5.1.3. Emission de rayons X ... 86
5.2. Diffraction des rayons X et des neutrons, analyse de la texture ... 87
5.2.1. Principe et limitations des diagrammes θ-2θ ... 87
5.2.2. Analyse combinée par diffraction ... 89
5.2.2.1. Justification ... 89
5.2.2.2. Protocole expérimental ... 90
5.2.2.3. Normalisation des figures de pôles ... 91
5.2.3. Etude de la texture par diffraction des neutrons ... 94
6. Techniques de mesures thermoélectriques ... 96
6.1. Mesures à basse température (5-350 K) ... 96
6.1.1. Résistivité ... 96
6.1.2. Coefficient Seebeck et conductivité thermique ... 97
6.2. Mesures à haute température (350-900 K) ... 99
6.2.1. Résistivité et coefficient Seebeck ... 99
6.2.1.1. Appareillage ... 99
6.2.1.2. Principe ... 100
6.2.2. Conductivité thermique ... 101
7. Conclusion ... 104
Références ... 105

Chapitre III

Analyses microstructurale, texturale et thermoélectrique des céramiques $Ca_3Co_4O_9$

1. Introduction ... 111
2. Céramiques $Ca_3Co_4O_9$ frittées ... 111
2.1. Elaboration ... 111
2.2. Microstructure et texture ... 112
3. Céramiques $Ca_3Co_4O_9$ texturées par HP ... 114
3.1. Analyse microstructurale ... 114
3.2. Analyse texturale ... 116
3.3. Propriétés thermoélectriques ... 120
3.3.1. Caractérisation à basse température ... 120
3.3.1.1. Résistivité électrique, ρ^{ab} ... 120
3.3.1.2. Résistivité électrique ρ^{c} ... 123
3.3.1.3. Anisotropie de la résistivité électrique ... 124

3.3.2. Caractérisation à haute température 126
3.3.2.1. Résistivité électrique, ρ^{ab} 126
3.3.2.2. Coefficient Seebeck S^{ab} et facteur de puissance 127

4. Céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consolidées par frittage flash - SPS 129

4.1. Elaboration 129

4.2. Microstructures 130
4.2.1. Effet de la pression uniaxiale σ_{SPS} 130

4.3. Texture cristallographique 132
4.3.1. Influence de la pression uniaxiale σ_{SPS} 132
4.3.2. Influence de la température palier T_{SPS} 136
4.3.3. Influence de la pression résiduelle 137

4.4. Caractérisations thermoélectriques 140
4.4.1. Influence de la pression uniaxiale, σ_{SPS} 140
4.4.1.1. Résistivité électrique ρ^{ab} 140
4.4.1.2. Coefficient Seebeck S^{ab} et facteur de puissance PF^{ab} 141
4.4.2. Influence de la température palier, T_{SPS} 142
4.4.2.1. Résistivité électrique 142

5. Conclusion 145

Références 146

Chapitre IV

Etude du comportement mécanique et des propriétés thermiques de céramiques thermoélectriques $Ca_3Co_4O_9$

1. Introduction 149

2. Techniques expérimentales 150

2.1. Test d'indentation 150
2.1.1. Microindentation 150
2.1.1.1. Mesure de la microdureté Vickers 150
2.1.1.2. Mesure de la ténacité 151
2.1.2. Nanoindentation 151
2.1.2.1. Généralités 151
2.1.2.2. Principe 152
2.1.2.3. Mesure de la raideur de contact 153
2.1.2.4. Nanoindentation des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ 154

2.2. Tests de flexion trois points 156
2.2.1. Préparation des éprouvettes pour les essais de flexion 156
2.2.2. Calcul de la contrainte à la rupture et du module élastique 158

2.2.3. Calcul de la ténacité 158

3. Propriétés mécaniques 159

3.1. Microdureté Vickers d'une céramique isotrope 159

3.2. Propriétés mécaniques des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ texturées par HP 160
3.2.1. Microdureté Vickers 160
3.2.2. Résultats de nanoindenation 161
3.2.2.1. Module d'Young et nanodureté 163
3.2.3. Résultats des essais de flexion 166
3.2.3.1. L'allure des courbes charge-déplacement du point d'appui 166
3.2.3.2. Contrainte à la rupture et ténacité 166

3.3. Propriétés mécaniques des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consolidées par SPS 170
3.3.1. Influence de la pression uniaxiale σ_{SPS} 170
3.3.1.1. Nanodureté et module d'Young 170
3.3.1.2. Contrainte à la rupture et ténacité 171
3.3.2. Effet de la température palier T_{SPS} 172
3.3.2.1. Nanodureté et module d'Young 172
3.3.2.2. Contrainte à la rupture et ténacité 172

4. Comportement thermique 174

4.1. Propriétés thermiques des échantillons texturés par HP 174

4.2. Propriétés thermiques des échantillons consolidés par SPS 175

5. Conclusion 178

Références 179

Chapitre V

Elaboration de céramiques texturées $Ca_3Co_4O_9$ épaisses adaptées pour des applications - Anisotropie de leurs propriétés thermoélectriques

1. Introduction 183

2. Fabrication de matériaux épais à partir des échantillons texturés par le procédé HP 184

2.1. Empilement '5-couches' 184
2.1.1. Préparation 184
2.1.2. Microstructure 185
2.1.3. Caractérisation thermoélectrique 186
2.1.3.1. Mesures à basse température 186
a) *Résistivités électriques* ρ^{ab} *et* ρ^{c} 186
b) *Anisotropie de la résistivité électrique,* ρ^{c}/ρ^{ab} 187
2.1.3.2. Mesures à haute température 188
2.1.4. Caractérisation mécanique 189

2.2. Empilement '30-couches' 189
2.2.1. Fabrication 189
2.2.2. Analyse de la texture cristallographique 190
2.2.3. Etude de l'anisotropie des propriétés thermoélectriques 193
2.2.3.1. Préparation des échantillons pour les mesures thermoélectriques 193
2.2.3.2. Mesures à basse température 194
a) *Résistivités électriques,* ρ^{ab} *et* ρ^{c} 194
b) *Anisotropie de la résistivité,* ρ^{c}/ρ^{ab} 195
c) *Coefficient Seebeck* 196
d) *Conductivité thermique* 197
e) *Facteur de mérite* 198
2.2.3.3. Mesures à haute température 198
a) *Résistivités électriques,* ρ^{ab} *et* ρ^{c} 198
b) *Anisotropie de la résistivité,* ρ^{c}/ρ^{ab} 199
c) *Coefficients Seebeck,* S^{ab} *et* S^{c} 200
d) *Facteurs de puissance* PF^{ab} *et* PF^{c} 202
e) *Conductivités thermiques,* κ^{ab} *et* κ^{c} 204
f) *Facteurs de mérite* ZT^{ab} *et* ZT^{c} 209

3. Texturation des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ par le procédé SPS 210

3.1. Elaboration 211

3.2. Microstructures 212

3.3. Caractérisations thermoélectriques 214

4. Conclusion 217

Références 218

Conclusion générale..... 221

Perspectives..... 227

Annexes..... 233

Introduction générale

Introduction générale

La production annuelle d'énergie mondiale est d'environ 11 milliards de tonnes équivalent pétrole (tep). Elle est assurée essentiellement par les combustibles fossiles (pétrole, gaz et charbon) qui semblaient inépuisables et ont, en tout cas, suffi jusque là à étancher la soif inextinguible d'énergie de nos sociétés. Toutefois, ces combustibles sont en voie d'épuisement; en témoignent la flambée des prix du pétrole et les dernières estimations alarmantes des réserves énergétiques mondiales qui situent l'horizon de début de la fin de l'ère pétrole à environ 50 ans. En outre, les *scenarii* énergétiques prévoient une augmentation de 50 à 300 % de la production mondiale d'énergie d'ici 2050. Il est d'ores et déjà évident qu'une telle augmentation ne pourra se faire sur le modèle actuel, basé essentiellement sur ces énergies fossiles, dont l'utilisation conduit par ailleurs à des émissions massives de CO_2 responsables d'un changement climatique de grande ampleur.

Une telle situation suscite actuellement une prise de conscience générale et occupe le devant de la scène depuis les engagements internationaux signés par de nombreux pays lors du protocole de Kyoto en 1997. En effet, le projet de loi de mise en œuvre du Grenelle de l'environnement, loi dite Grenelle 1, qui permettra de réduire de 25 % la consommation d'énergie fossile de la France d'ici 2020 a été adopté par le parlement en juillet 2009. Le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC, prix Nobel de la paix en 2007) recommande une diminution de 25 à 40 % des émissions de gaz à effet de serre d'ici 2020. Plus récemment, le sommet climatique de Copenhague (décembre 2009), qui a rassemblé 192 pays, avait pour objectif de parvenir à un accord chiffré et contraignant de réduction de ces émissions.

Ainsi, le développement de nouvelles sources d'énergie non polluantes est retenu en tant que stratégie incontournable pour relever ces défis énergétiques et environnementaux, quels que soient les efforts que la communauté internationale pourra faire dans la maîtrise de la demande énergétique. La conversion thermoélectrique comme d'autres sources alternatives (l'énergie éolienne, l'énergie solaire, l'énergie hydroélectrique, la biomasse, etc.) peut jouer un rôle important dans ce double combat. Elle permet en fait la génération d'électricité à partir de la chaleur disponible, par le biais de dispositifs de conversion thermoélectrique (effet Seebeck) et apparaît donc comme un procédé attractif de production d'énergie propre. En effet, une grande partie de la production mondiale d'énergie est dépensée finalement sous

forme de chaleur non utilisée. Dans l'industrie automobile, par exemple, les pertes thermiques représentent plus de 60 % du volume de carburant consommé. A ce titre, les constructeurs automobiles s'inscrivent désormais dans de grands projets avec des objectifs clairement affichés d'une diminution de 10 % de la consommation de carburant d'origine fossile, au profit de la conversion thermoélectrique. Le chalenge est de convertir la chaleur au niveau des points chauds du véhicule (pot d'échappement, moteur…) en énergie électrique directement utilisable pour la commande des organes mécaniques et l'alimentation de l'habitacle. La conversion thermoélectrique a déjà fait ses preuves, notamment comme production d'énergie électrique pour les sondes spatiales lointaines.

Outre cet aspect d'apport d'électricité, les matériaux thermoélectriques, à même de refroidir (effet Peltier) par pompage de chaleur, constituent un moyen important de réfrigération (réfrigérateurs thermoélectriques) avec de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique.

Bien que découverte il y a plus d'un siècle, la conversion thermoélectrique n'est pas encore passée au stade d'applications à grande échelle du fait des efficacités limitées des générateurs thermoélectriques imputables essentiellement au faible facteur de mérite, $ZT= S^2T / \rho \kappa$ (S est le coefficient Seebeck, T la température absolue, ρ la résistivité électrique et κ la conductivité thermique) des matériaux utilisés. Mais, l'amélioration des connaissances sur les phénomènes physiques mis en jeu dans la thermoélectricité et le développement des méthodes de synthèse et de caractérisation des matériaux thermoélectriques, ont permis la production de nombreux composés dont la valeur ZT avoisine (et même dépasse pour certains composés) l'unité, critère retenu pour les applications potentielles.

A l'heure actuelle, la majorité des dispositifs thermoélectriques existants sont à base de matériaux utilisables à la température ambiante comme Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3, aux températures intermédiaires tel Pb(Sn)Te, ou bien à haute température comme les composés du système Ge-Si. La majorité d'entre eux est néanmoins instable sous air et représente une biotoxicité non négligeable. Ceci explique en partie l'intérêt porté aux oxydes thermoélectriques stables aux conditions atmosphériques et à haute température, surtout depuis la publication en 1990 des performances de certains composés de la famille des oxydes.

L'attention de nombreux groupes de chercheurs à travers le monde est essentiellement retenue par les oxydes à structure lamellaire désaccordée, non seulement pour leurs performances compétitives face aux matériaux thermoélectriques conventionnels, mais aussi pour la non-toxicité de leurs constituants. Plus particulièrement, le composé $Ca_3Co_4O_9$ s'impose comme l'un des candidats les plus sérieux pour les applications de conversion

d'énergie à haute température. En effet, il possède un fort pourvoir thermoélectrique coexistant avec une faible résistivité et présente l'avantage d'être thermiquement et chimiquement stable sous air sur une large plage de température.
L'une des principales approches adoptées pour améliorer le facteur de mérite ZT de ces matériaux à l'état polycristallin est de réduire leur résistivité. Ainsi, des céramiques denses et fortement texturées avec une faible densité de joints de grains ont été produites. Cette microstructure leur confère également une bonne fiabilité nécessaire pour la fabrication de microdispositifs thermoélectriques.

L'objectif de ce travail consiste à élaborer des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ denses et texturées en vue d'atteindre des performances thermoélectriques élevées et une fiabilité qui permet leur emploi au sein de dispositifs compétitifs. Cela requiert l'optimisation concomitante des propriétés mécaniques et thermoélectriques ainsi que l'étude de leur anisotropie. Nous avons donc développé des matériaux multicouches suffisamment épais pour ces caractérisations et adaptés à la préparation des modules thermoélectriques.

Le premier chapitre de ce mémoire introduit les bases de la thermoélectricité. Les effets thermoélectriques et les paramètres influençant le facteur de mérite et régissant le choix des matériaux sont discutés. L'historique des matériaux thermoélectriques et l'état de l'art des composés les plus développés, notamment les oxydes, sont dressés. Un intérêt particulier est porté aux travaux consacrés à l'oxyde $Ca_3Co_4O_9$.

Le deuxième chapitre décrit les différents protocoles expérimentaux que nous avons utilisés dans ce travail. Nous définissons d'abord les différents types et mécanismes de frittage avant de présenter les trois différents procédés d'élaboration utilisés : frittage conventionnel CS, pressage à chaud HP et frittage flash SPS. Nous détaillons ensuite la méthode d'analyse combinée par diffraction de rayonnements X et des neutrons, adoptée pour l'étude quantitative de la texture de céramiques $Ca_3Co_4O_9$. Nous présentons enfin les techniques de mesure de résistivité, du coefficient Seebeck et de conductivité thermique à basse et à haute température.

L'objectif du troisième chapitre est l'optimisation des propriétés thermoélectriques des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ à travers la détermination des mérites respectifs des trois procédés d'élaboration utilisés. Nous examinons l'effet des cycles thermomécaniques sur la microstructure et la texture de ces matériaux et déterminons les conditions expérimentales

optimales. La méthode d'analyse combinée est utilisée pour identifier et quantifier les différentes composantes d'orientation induites. Les propriétés thermoélectriques sont étudiées et corrélées avec les paramètres microstructuraux et texturaux.

Dans le quatrième chapitre, les propriétés mécaniques et thermiques sont déterminées conjointement sur ce type de matériau, pour la première fois à notre connaissance. Les principales caractéristiques (dureté, module d'élasticité, contrainte à la rupture, ténacité, coefficient de dilatation) ainsi que leur anisotropie sont étudiées en fonction des paramètres expérimentaux des procédés CS, HP et SPS, et corrélées également avec la microstructure et la texture.

Enfin, le cinquième chapitre porte sur la fabrication de céramiques $Ca_3Co_4O_9$ multicouches et l'étude de leurs propriétés que nous corrélons avec la microstructure, la texture et le nombre des monocouches empilées. Nous étudions également l'anisotropie de l'ensemble des propriétés thermoélectriques et déterminons les performances de nos matériaux. A partir du procédé SPS, nous proposons une nouvelle configuration, appelée Spark Plasma Texturing – SPT. Cette nouvelle configuration, conduit à la texturation de céramiques lamellaires $Ca_3Co_4O_9$ pendant un temps beaucoup plus court par rapport à la configuration conventionnelle HP.

Chapitre I

La thermoélectricité

Application à la famille des oxydes lamellaires

1. Introduction

Dans un contexte où la maîtrise de l'énergie devient un paramètre incontournable de nos modes de vie, les matériaux thermoélectriques (TE) qui permettent la conversion directe de la chaleur en énergie électrique et *vis versa* ouvrent des perspectives très prometteuses. Ces matériaux sont destinés à être intégrés dans des dispositifs utilisables aussi bien pour la génération (Effet Seebeck) de l'électricité à partir de la chaleur disponible du fait d'un gradient de température (Figure 1a) que pour la réfrigération (Effet Peltier) par pompage de chaleur sous l'effet d'un courant électrique appliqué (Figure 1b). Les matériaux TE 'oxydes' sont d'une part propres, n'émettent pas de gaz à effet de serre et sont peu coûteux ; cependant ils présentent un point faible: une efficacité de conversion TE insuffisante à ce jour.

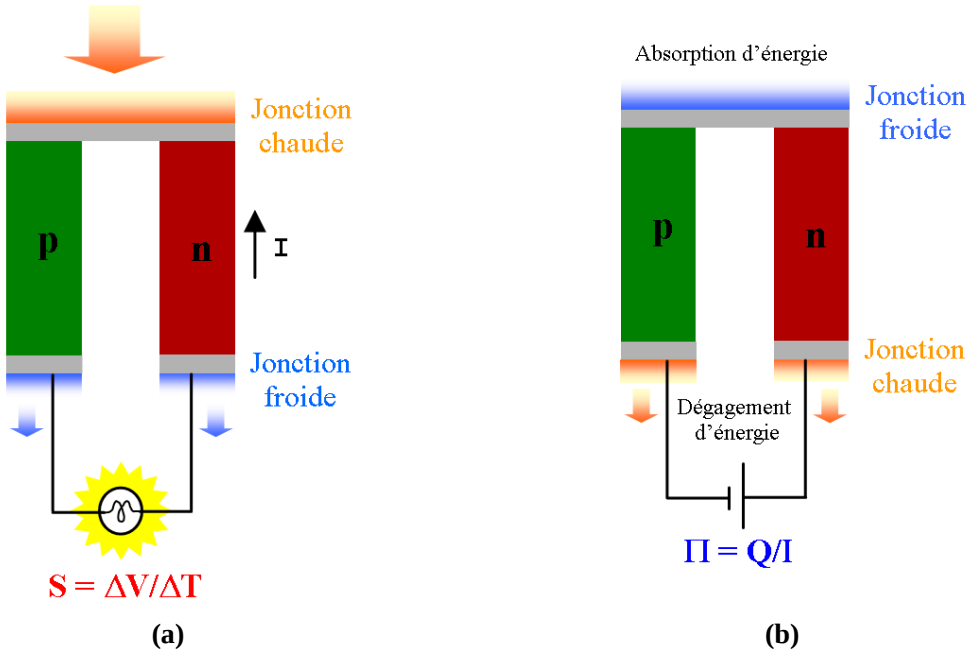


Figure 1 : Modes de conversion thermoélectrique **(a)** génération électrique (effet Seebeck) et **(b)** réfrigération (effet Peltier).

Les générateurs thermoélectriques sont constitués de modules comprenant plusieurs couples de matériaux de types n et p connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle (Figure 2). La diffusion de la chaleur absorbée du coté chaud vers le coté froid s'accompagne d'une circulation des porteurs de charge dans le même sens produisant ainsi une puissance électrique. Ces générateurs ont déjà trouvé des applications où leurs avantages compensent leurs faibles performances. Ils ont servis pour alimenter, sur de longues périodes, les sondes spatiales de la NASA, et retiennent aujourd'hui une attention toute particulière pour exploiter

une partie d'énergie rejetée sous forme de chaleur de la consommation mondiale. Les réfrigérateurs, pour leur part, sont employés pour évacuer la chaleur produite par les composants électroniques ou pour générer du froid pour des applications à usage domestique, industriel, médical, etc.

La plupart des dispositifs TE sont fabriqués à partir de semi-conducteurs fortement dopés (Si, Ge…) ou de tellurure de bismuth. Actuellement, leur rendement est insuffisant pour concurrencer économiquement les systèmes de refroidissement ou de génération traditionnels, ce qui freine leur utilisation à grande échelle. Mais les avancées réalisées dans la compréhension des phénomènes physiques liés à la thermoélectricité et dans le développement des nouveaux matériaux ont ouvert de nouvelles perspectives. En fait, des matériaux présentant des performances plus intéressantes, thermiquement et chimiquement stables et/ou capables d'opérer sous air et sur des gammes de température plus larges ont été récemment développés.

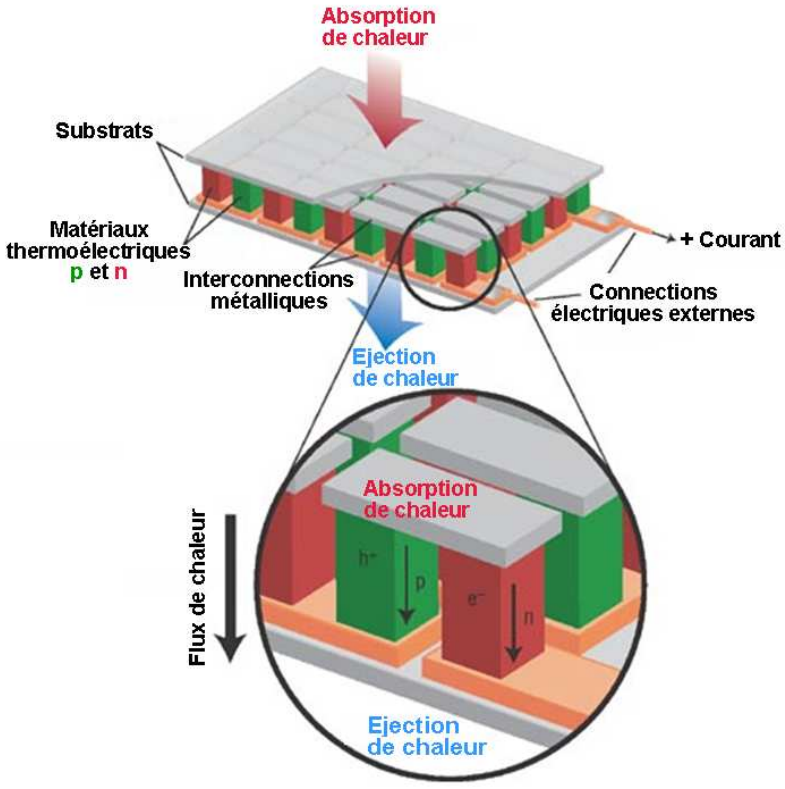


Figure 2 : Schéma d'un module thermoélectrique (générateur)

Dans ce chapitre introductif à la thermoélectricité, nous avons également exploré l'état de l'art en ce qui concerne les différents matériaux thermoélectriques. Nous nous intéressons plus particulièrement aux oxydes de cobalt à structure lamellaire désaccordée.

2. Historique des matériaux thermoélectriques

Volta semble être le premier à avoir mis en évidence le phénomène thermoélectrique en 1794. Mario Glozzi, dans son livre '*Storia della Fisica*', paru en 1796, rapporte que Volta avait relevé l'effet d'un courant électrique sur une grenouille à une extrémité d'un conducteur en fer quand l'autre était plongée dans de l'eau bouillante. Il s'agit bel et bien d'un phénomène thermoélectrique.

En 1821, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck (1770-1831) remarqua la déviation d'une aiguille métallique placée près d'une spire faite de deux conducteurs de nature différente et dont les deux jonctions sont soumises à un gradient de température[1]. Il constata aussi que la magnitude de cette déviation est proportionnelle à la différence de température et dépend des propriétés de conduction des matériaux. Il assigna d'abord cette déviation à l'action du champ magnétique induit par la température[1], mais réalisa par la suite qu'elle est le résultat d'un courant électrique produit par le gradient de température présent dans le circuit fermé, qui génère une différence de potentiel proportionnelle au gradient de température ($\Delta T = T_C - T_F$) entre les deux jonctions chaude et froide. Cette proportionnalité est traduite par le coefficient Seebeck (S [$V.K^{-1}$]), souvent appelé pouvoir thermoélectrique :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \qquad \text{(I.1)}$$

Il a ensuite testé cet effet sur un grand nombre de matériaux et les a classés dans l'ordre de leur produit $S \times \sigma$, où σ la conductivité électrique [$\Omega^{-1}m^{-1}$].

L'application la plus fréquente de l'effet Seebeck est la mesure de température à l'aide d'un thermocouple.

Cette découverte a été suivie par celle d'un horloger et physicien français Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) en 1834, qui a mis en évidence un effet inverse et complémentaire de celui de Seebeck. Il observa des variations de température à la jonction entre deux conducteurs différents dans lesquels il faisait passer un courant électrique, ce phénomène est appelé effet Peltier[2]. Remarquons que Peltier n'a pas relevé la relation entre cet effet et les observations de Seebeck. C'est le scientifique russe, Emil Lenz (1804-1865), qui a donné, en 1838, une explication à la nature de cet effet en précisant que selon la direction du courant, la chaleur est absorbée ou dégagée au niveau de la jonction entre les

deux conducteurs[3]. Il en fit la démonstration en gelant de l'eau au niveau d'une jonction en bismuth et cuivre, et en la faisant fondre en inversant le sens du courant. Le coefficient Peltier (Π [V]) est donc donné par le rapport entre la chaleur (Q [j.s^{-1}]) absorbée ou générée à une jonction, et le courant appliqué (I [A]) :

$$\Pi = \frac{Q}{I} \tag{I.2}$$

En 1851, William Thomson établit une relation entre les coefficients Seebeck et Peltier et ajouta un troisième effet thermoélectrique, dit effet Thomson[4]. Il explique qu'un matériau parcouru par un courant électrique et soumis à un gradient de température échange de la chaleur avec le milieu extérieur, et réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient de température et parcouru par un flux de chaleur. Il en conclut donc que la chaleur, absorbée ou émise, est liée au courant électrique et au gradient thermique par la relation suivante :

$$q = \rho . J^2 - \mu_T J \frac{dT}{dX} \tag{I.3}$$

Avec ρ est la résistivité électrique [Ω.m], J la densité du courant [A.m^{-2}], $\frac{dT}{dX}$ le gradient thermique le long du matériau et μ_T le coefficient Thomson [V.K^{-1}]. L'effet Thomson ne nécessite pas la présence d'une jonction et peut être mis en évidence à l'aide d'un seul matériau à la différence des effets Seebeck et Peltier.

En 1885, Rayleigh envisagea la possibilité d'utiliser l'effet thermoélectrique pour la génération d'électricité[5]. Finalement, c'est Altenkirch qui suggéra, en 1909 et 1911, une théorie de la thermogénération et la réfrigération thermoélectrique[6,7] en énonçant qu'un bon matériau thermoélectrique doit avoir un fort coefficient Seebeck (S), une faible conductivité thermique (κ [W.m^{-1}.K^{-1}]) et une faible résistivité électrique (ρ). Ces trois paramètres interdépendants sont utilisés pour déterminer la qualité d'un matériau thermoélectrique, ainsi le terme Z [K^{-1}] exprimée par la relation :

$$Z = \frac{S^2}{\rho . \kappa} \tag{I.4}$$

est appelé facteur de mérite thermoélectrique, et souvent remplacé par le terme sans dimension ZT, qui permet la comparaison entre les différents matériaux.

Les chercheurs se sont d'abord focalisés sur l'étude des métaux et des alliages de métaux, mais ils se rendirent vite compte qu'avec des coefficients Seebeck S avoisinant ±10 µV.K^{-1} et une grande conductivité thermique électronique, ces matériaux ne sont pas de bons candidats

pour la production de l'énergie électrique ou la réfrigération. En effet, le rendement des dispositifs thermoélectriques constitués des métaux ne dépassait pas 1%. Dans ces matériaux, le rapport entre les conductivités électrique σ et thermique κ est constant à une température donnée, comme l'énonçait la loi de Wiedemann-Franz[8] ; il est donc impossible d'augmenter σ et de diminuer κ simultanément dans les métaux.

C'est avec le développement des semiconducteurs à partir de la fin des années trente que l'intérêt à la thermoélectricité a repris. En effet, leurs coefficients Seebeck[5] dépassant 100 μVK^{-1} permettraient la fabrication de dispositifs avec des rendements de l'ordre de 5%. En 1954, Goldsmid et Douglas montrèrent que les réfrigérateurs thermoélectriques permettraient d'obtenir des températures en dessous de 0°C.[9] Malheureusement les semiconducteurs de large gap ont une faible conductivité électrique et ne peuvent donc être appropriés à des applications thermoélectriques. Mais deux ans plus tard, le scientifique russe, A. F. Ioffe, et ses collègues montrèrent que les semiconducteurs, utilisés à cette époque pour des applications transistor, ont une conductivité électrique beaucoup plus grande et présentent aussi des propriétés thermoélectriques intéressantes[10]. Ensuite de nombreuses recherches, motivées par d'éventuelles applications militaires, ont été menées, notamment dans des laboratoires américains, et ont permis d'obtenir des semiconducteurs avec des valeurs de ZT voisines de 1,5. Enfin, la conquête spatiale et la crise pétrolière de 1974 boostèrent les recherches de sources d'énergies alternatives, entre autres, les matériaux thermoélectriques.

Moins étudiés, les oxydes thermoélectriques sont revenus au devant de la scène juste après la publication[11] des travaux de Terasaki en 1997 sur l'oxyde métallique lamellaire Na_xCoO_2. Pour cet oxyde, le facteur de puissance (PF = S^2/ρ) à 300 K atteint 50 $\mu WK^{-2}cm^{-1}$, valeur supérieure à celle à température ambiante du matériau de référence Bi_2Te_3 (40 $\mu WK^{-2}cm^{-1}$). Cette découverte était surprenante, à tel point qu'elle a relancé l'intérêt pour les oxydes, notamment pour les cobaltites. En effet, trois ans plus tard d'autres découvertes intéressantes ont vu le jour. Les cobaltites à structure lamellaire désaccordée, découverts au laboratoire CRISMAT de Caen en France par Boullay[12] en 1996, ont été intensivement étudiées du point de vue de leurs propriétés de transport. Il en résultait la découverte de Masset *et al.*[13] en 2000 d'un large pouvoir thermoélectrique de l'ordre de 125 $\mu V/K$ à 300 K coexistant avec une résistivité faible à la température ambiante dans le composé $Ca_3Co_4O_9$. Dès lors, de nombreux travaux ont été entrepris et se poursuivent actuellement dans le but de fabriquer des modules thermoélectriques fiables, avec un rendement suffisant et capables d'opérer sous air et sur de larges gammes de température.

3. Applications, avantages et inconvénients

3.1. L'électricité à partir de la chaleur rejetée

Dans de nombreux secteurs d'activités industrielles ou même domestiques, une quantité importante de l'énergie produite est perdue sous forme de chaleur. L'effet Seebeck, par le biais des générateurs thermoélectriques, peut être avantageusement exploité pour transformer cette chaleur en énergie électrique. En effet, les efforts s'intensifient à travers le monde pour rendre possible la récupération de l'énergie thermique perdue dans les automobiles[14]. Dans ce domaine, autour de deux tiers de l'énergie produite lors de la combustion du carburant sont rejetés sous forme de chaleur au niveau des pots d'échappements, du moteur et d'autres points chauds du véhicule, et seulement un tiers est utilisé pour l'automation. Les générateurs thermoélectriques, même avec leur efficacité encore insuffisante, peuvent être compétitifs pour une utilisation avec des sources de chaleur aussi importantes. En fait, ils pourront récupérer l'énergie thermique rejetée et fournir une puissance électrique pour recharger la batterie, par exemple. Cela soulagera l'alternateur voire entraînera sa suppression. Le projet du constructeur allemand BMW, inscrit dans le programme 'EfficientDynamics' et lancé en 2005, vise à doter la ligne d'échappement d'un générateur ou d'un ensemble des générateurs thermoélectriques (Figure 3) capable de générer suffisamment d'électricité à 125 km/h pour entraîner le véhicule sans recourir à l'alternateur. L'intégration des réfrigérateurs thermoélectriques pour la climatisation est aussi envisagée et un gain total de 10 % de carburant est attendu.



Figure 3 : Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW).

D'autre part, dans les installations de cogénération destinées à la production simultanée d'énergie thermique et électrique à partir d'une même source d'énergie primaire (chaleur), les dispositifs thermoélectriques peuvent être utilisés. Dans le cas de la production traditionnelle,

une grande partie de l'énergie primaire est libérée dans l'environnement. L'énergie contenue dans les combustibles à température de flamme élevée, comme le gaz naturel par exemple, est souvent utilisée pour des chauffages avec des faibles différences de température ΔT (chauffage domestique, chauffage d'eau…). La conversion thermoélectrique peut donc être exploitée pour une utilisation plus rationnelle de l'énergie primaire, et consécutivement, une réduction des coûts globaux des énergies produites.

Pour les applications de cogénération domestique d'énergie, l'absence de vibrations, l'aspect silencieux et les faibles dimensions (quelques centimètres) avantagent les générateurs thermoélectriques.

La génération de faible puissance (de l'ordre du Watt) trouve ses applications dans le secteur de l'électronique portable (micro-ordinateur, téléphonie…) mais aussi pour l'alimentation de systèmes mécaniques miniaturisés (petits robots, robots d'exploration, avions, etc.). La génération dans la gamme de mWatt est essentiellement dévolue aux composants de la microélectronique (détecteurs, émetteurs, etc.).

Enfin, la génération thermoélectrique a trouvé ses premières applications dans l'espace. Les générateurs 'Radio-isotope Thermoelectric Generators' utilisaient comme source de chaleur des radio-isotopes pour alimenter un nombre d'instruments électriques des sondes spatiales Galileo et Ulysse.

3.2. L'électricité à partir de la chaleur humaine

L'une des premières applications utilisant des générateurs thermoélectriques est celle des montres de marque Seiko Thermic[15] (Figure 4a). Cette montre est constituée de 10 modules thermoélectriques, en tellurure de bismuth (Bi_2Te_3). Le système génère suffisamment de puissance électrique à partir du gradient thermique entre l'air ambiant et le corps humain pour entretenir le mouvement mécanique de la montre. Le schéma illustrant le générateur est montré dans la figure 4d. La montre Seiko[16] produit une puissance électrique de 22 µW; avec un gradient de température de 1.5 K dans les modules, la tension du circuit ouvert est de 300 mV et l'efficacité de conversion de 1%.

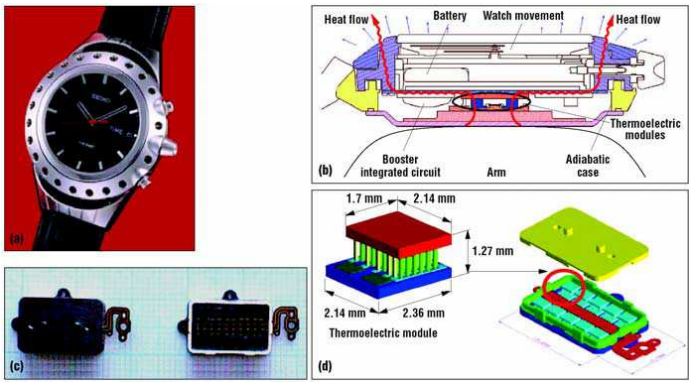


Figure 4 : Montre Thermique Seiko : **(a)** le produit ; **(b)** coupe transversale; **(c)** modules thermoélectriques ; **(d)** schéma d'un module thermoélectrique. (source Seiko)

Une autre montre thermoélectrique de marque Citizen[17] est aussi commercialisée depuis 2001. Le générateur fournit une puissance électrique de 13.8 µW pour une tension de 515 mV.
Une application concernant un système de communication sans fil a été développée par Douski *et al*[18]. Le dispositif est énergiquement autonome grâce à une puissance électrique de sortie de 1.6 mW fournie par un module thermoélectrique à travers un gradient de température entre l'environnement ambiant et le corps humain.

3.3. La réfrigération thermoélectrique

Les refroidisseurs exploitant l'effet Peltier peuvent trouver leurs applications dans le domaine de l'électronique pour refroidir par exemple les transistors de puissance ou les détecteurs optoélectroniques, ou dans le domaine de l'instrumentation pour ajuster la température des cellules détectrices infrarouge ou des lasers de télécommunication. Ils sont également utilisés dans les dispositifs portatifs, par exemple dans le secteur médical pour entretenir le refroidissement des enceintes servant au transport du plasma sanguin, ou pour des platines de microscopes, des glacières commerciales, etc.

4. Les effets thermoélectriques

4.1. L'effet Seebeck

Nous considérons un circuit formé de deux matériaux conducteurs différents A et B connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle comme l'illustre la figure 5. Si les jonctions aux extrémités 1 et 2 sont soumises à des températures respectives T_1 et T_2, avec $T_1>T_2$, il y a alors apparition d'une différence de potentiel entre les deux points 3 et 4 exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta V = (S_A - S_B) \times (T_1 - T_2) = S_{AB} \times \Delta T \quad \text{(I.5)}$$

Avec S_{AB}, le coefficient Seebeck différentiel entre les deux matériaux A et B.

Le signe du coefficient Seebeck est positif si le courant électrique, provoqué par la différence de potentiel, circule dans le sens opposé à celui du flux de chaleur qui va de la jonction chaude (T_1) vers la jonction froide (T_2).

Lorsqu'une face d'un matériau thermoélectrique est chauffée, les électrons, porteurs de charges négatives, acquièrent plus d'énergie cinétique, et se déplacent par conséquent plus facilement dans le matériau. Ils diffusent de la face chaude vers la face froide et s'accumulent ensuite à celle-ci. Les trous, porteurs de charges positives, s'amoncèlent par conséquent à la face chaude. Cette accumulation de charges sur les deux faces génère une différence de potentiel entre les deux jonctions, et un courant électrique lorsque les deux faces sont connectées. Ce courant est maintenu tant que le gradient de température existe entre les deux faces du matériau.

Il est important de noter que le coefficient Seebeck S varie sensiblement avec la température.

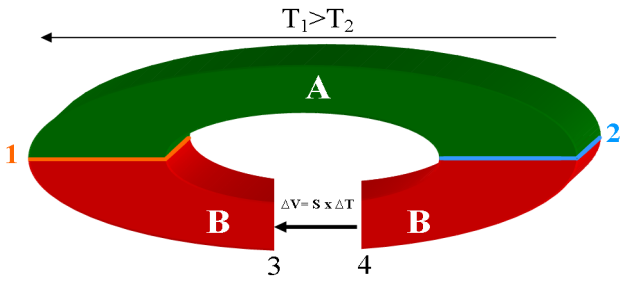


Figure 5 : Schéma illustrant l'effet Seebeck

4.2. L'effet Peltier

Cet effet est inverse à celui de Seebeck. Lorsqu'on fait circuler un courant électrique dans le circuit formé des deux conducteurs différents A et B (Figure 6), un dégagement et une absorption de chaleur *dQ* se produisent au niveau des jonctions de ce circuit. L'énergie thermique émise ou absorbée par unités de surface et du temps est donnée par la relation :

$$dQ = (\Pi_A - \Pi_B).\vec{j}.\vec{u}_{AB} \quad \text{(I.6)}$$

Π_A et Π_B sont les coefficients Peltier (exprimés en V) respectifs des matériaux A et B, $\vec{j}$ [$A.m^{-2}$] la densité du courant et $\vec{u}_{AB}$ le vecteur unitaire adimensionnel dirigé du matériau A vers le matériau B au niveau de la jonction considérée.

L'application d'un courant électrique provoque le refroidissement de la jonction où le courant circule du matériau dont le coefficient Peltier est le plus faible vers le matériau dont le coefficient est le plus élevé et provoque ainsi l'échauffement de la seconde jonction.

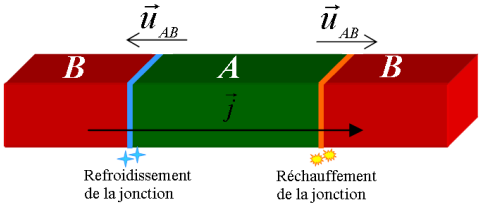


Figure 6 : Schéma illustratif de l'effet Peltier

4.3. L'effet Thomson

Ce troisième effet thermoélectrique met en évidence le lien entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier. Si on fait passer un courant électrique dans un matériau soumis à un gradient de température, il sera produit ou absorbé, en fonction du sens du courant, de la chaleur q dont l'expression est donnée dans l'équation (I.3). ρj^2 représente la quantité de chaleur produite par effet joule. Elle est souvent négligée, notamment pour les matériaux supposés homogènes, et donc l'équation I.3 devient : $q = -\mu_T J \frac{dT}{dX}$.

5. L'efficacité thermoélectrique

Altenkirch a montré qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un fort coefficient Seebeck (*S*), une faible résistivité électrique (ρ) et une faible conductivité thermique (κ). Ces propriétés sont liées entre elles par un facteur adimensionnel appelé facteur de mérite ZT et exprimé par l'équation suivante : [19]

$$ZT = \frac{S^2}{\rho.\kappa} \times T = \frac{PF}{\kappa} \times T \qquad \text{(I.7)}$$

Où $PF = \frac{S^2}{\rho}$ est le facteur de puissance, exprimé en $W.m^{-1}.K^{-2}$, et également utilisé pour comparer différents matériaux. Il est d'autant meilleur que le gap sera étroit pour les semi-conducteurs. [20]

La conductivité thermique (κ) résulte en général de deux contributions distinctes $\kappa = \kappa_e + \kappa_r$: conductivité thermique électronique (κ_e) due aux déplacements des porteurs de charge et conductivité thermique du réseau (κ_r) due aux phonons.

Pour un module thermoélectrique constitué de deux matériaux, types p et n, le facteur de mérite peut être déterminé par la relation suivante : [21]

$$ZT = T \times \frac{(S_p - S_n)^2}{((\frac{\kappa_n}{\sigma_n})^{\frac{1}{2}} + (\frac{\kappa_p}{\sigma_p})^{\frac{1}{2}})^2} \qquad \text{(I.8)}$$

Le rendement de la thermogénération (η) et le coefficient de performance en mode de réfrigération (ϕ) sont directement liés à la valeur de ZT. η est défini comme le rapport, toujours inférieur à l'unité, de la puissance électrique (W) générée par le module, qui doit être la plus élevée possible, sur la puissance thermique (Q_c) absorbée du coté chaud, que l'on souhaite minimiser. ϕ est caractérisé par le rapport de la puissance thermique émise du coté froid (Q_F), que l'on essaye de maximiser, divisée par la puissance électrique (W) fournie au module que l'on souhaite minimiser.[5, 22]

$$\eta = \frac{W}{Q_C} = \frac{T_C - T_F}{T_C} \times \frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} + \frac{T_F}{T_C}} \qquad \text{(I.9)}$$

$$\phi = \frac{Q_F}{W} = \frac{T_F}{T_C - T_F} \times \frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_C}{T_F}}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} + 1} \qquad \text{(I.10)}$$

Avec $T = \frac{T_C + T_F}{2}$. Les expressions de η et ϕ se présentent comme le produit de deux termes où le premier ($\frac{T_C - T_F}{T_C}$ ou $\frac{T_F}{T_C - T_F}$) correspond aux performances d'un dispositif idéal, appelée machine de Carnot. Comme toute machine thermique diatherme, les convertisseurs thermoélectriques obéissent aux lois de la thermodynamique, et donc leurs performances ne peuvent pas dépasser celles-ci.

Le second terme ($\frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} + \frac{T_F}{T_C}}$ ou $\frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_C}{T_F}}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} + 1}$, inférieur à l'unité, ne dépend, outre des températures T_F et T_C, que des caractéristiques électriques et thermiques des deux types de matériaux thermoélectriques à travers le facteur de mérite ZT.

Un générateur, exploitant l'effet Seebeck, aura un rendement η d'autant meilleur que l'écart de température appliqué est grand. D'autre part, plus ZT sera élevé et plus grand sera η.

Un réfrigérateur, utilisant l'effet Peltier, aura un coefficient de performance ϕ d'autant meilleur, pour un rapport de température $\frac{T_C}{T_F}$ donné, si le facteur de ZT est élevé. Il produira des écarts de température plus importants si ce facteur est élevé.

Donc l'efficacité est d'autant meilleure que la valeur de ZT est élevée, et lorsque celle-ci tend vers l'infinie, l'efficacité est égale au rendement du Carnot.[20]

Dans la pratique, les deux matériaux de porteurs 'n' et 'p' ont des paramètres thermoélectriques similaires, ce qui permet de considérer l'expression du facteur de mérite donnée par l'équation I.7.

Il apparaît clairement alors qu'une meilleure efficacité thermoélectrique peut être atteinte si les trois conditions ci-dessous sont remplies :

i) Un coefficient Seebeck *S* élevé dans le but de générer une différence de potentielle elevée.

ii) Une faible résistivité électrique ρ afin de minimiser les pertes de chaleur par effet Joule.

iii) Une faible conductivité thermique κ en vue de maintenir un gradient de température suffisant entre les deux jonctions chaude et froide et de réduire la fuite de chaleur.

Nous examinons dans ce qui suit, l'influence des paramètres *S*, ρ et κ sur le facteur de mérite *ZT* ainsi que les relations entre eux.

5.1. Sélection et optimisation des matériaux thermoélectroniques

Avant d'entamer une discussion détaillée des différents paramètres définissant le facteur de mérite, le choix des matériaux appropriés pour les applications de conversion d'énergie est examiné. Le challenge est de développer des matériaux capables d'opérer sur un intervalle de température le plus large possible et présentant des valeurs de *ZT* supérieures ou égales à 1; il ne s'agit pas là d'une valeur limite comme l'a noté Mahan[23], mais plutôt d'un critère pour les applications pratiques. Ce facteur dépend des propriétés de transport de ces matériaux et permet de les classer selon leur capacité à transformer des flux de chaleur en électricité ou inversement. Les trois propriétés *S*, ρ et κ, auxquelles le facteur *ZT* est lié, sont interdépendants et évoluent toutes en fonction de la concentration des porteurs de charge (électrons et trous) comme l'illustre la figure 7.

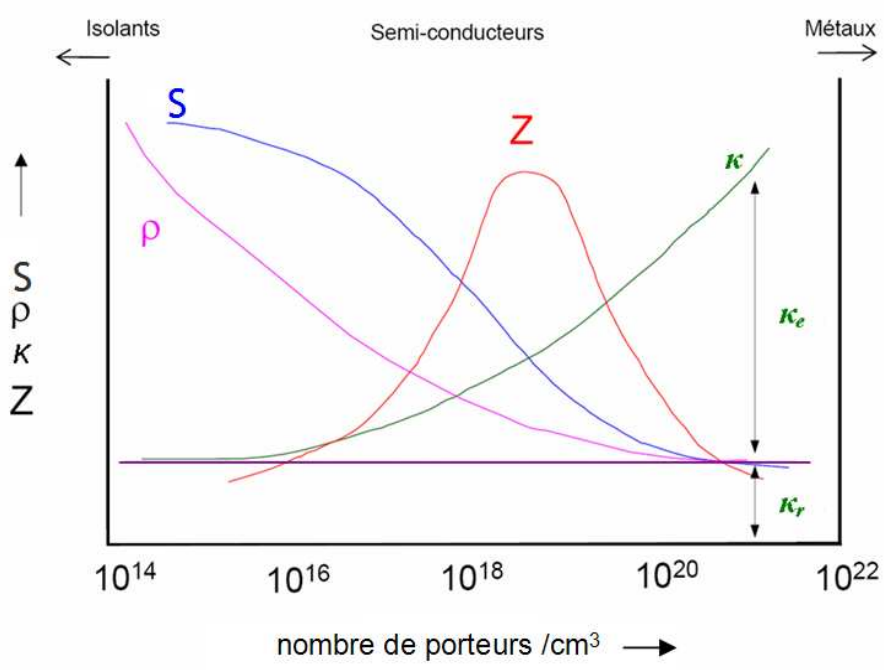


Figure 7 : Dépendance de Z, S, ρ et κ à la concentration des porteurs de charge à l'ambiante.

Nous constatons que les meilleurs pouvoirs thermoélectriques, *S*, sont pour les matériaux à faible densité de porteurs tels que les isolants, mais ceux-ci ont peu d'intérêt pour des applications thermoélectriques en raison de leurs fortes résistivités. Les faibles résistivités sont évidemment pour des matériaux à forte concentration de porteurs, tel est le cas des métaux qui présentent par contre de faibles valeurs de *S*, ce qui les rend inappropriés pour ces applications. La contribution électronique de la conductivité thermique augmente en sens inverse de la résistivité électrique, c'est-à-dire avec l'accroissement de la conductivité électrique, alors que la contribution du réseau reste constante.

Il apparaît que les matériaux de grande potentialité thermoélectrique sont ceux qui présentent une densité de porteurs comprise entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3} à la température ambiante. Il s'agit donc des semi-conducteurs fortement dopés, voire dégénérés.

5.2. Pouvoir thermoélectrique ou Coefficient Seebeck

L'expression du coefficient Seebeck, donnée par Mott dans l'équation 11, indique qu'il est proportionnel à la dérivée logarithmique de la conductivité électrique σ calculée au niveau de Fermi $E=E_F$.[24]

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \times \frac{d \ln \sigma(E)}{dE}\Big|_{E=E_F} \qquad \text{(I.11)}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et e la charge d'un électron.

D'après Mahan *et al*.[25] le coefficient Seebeck est proportionnel à la dérivée du premier ordre de la densité d'état (DOS) au voisinage du niveau de Fermi.

$$S \propto \frac{1}{DOS(E)} \times \frac{dDOS(E)}{dE}\Big|_{E=E_F} \qquad \text{(I.12)}$$

Comme la conductivité électrique $\sigma \propto DOS(E)\big|_{E=E_F}$, donc toute augmentation en σ s'accompagnera d'une diminution du coefficient Seebeck S.

L'explication d'un tel phénomène nécessite l'étude de la structure électronique du cristal, en particulier la forme des bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi.

Dans le modèle du gaz d'électrons libres, l'énergie électronique E est proportionnelle au carré du vecteur d'onde k.

$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m^*} \qquad \text{(I.13)}$$

Avec h est la constante de Planck et m^* la masse effective des porteurs de charge.

Dans un cristal, les porteurs de charge, électrons et trous, deviennent sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique comme des particules libres dans le vide, mais avec une masse différente, appelée masse effective. La dérivée du premier ordre de E par rapport à k représente la dispersion spectrale de l'électron libre et est inversement proportionnelle à m^*.

$$\frac{dE}{dk} = \frac{h^2 k}{4\pi^2 m^*} \qquad \text{(I.14)}$$

L'électron dans un état $\vec{k}$ est représenté par un paquet d'ondes centré sur la pulsation ω_k. Sa vitesse est égale à la vitesse du groupe du paquet d'ondes, soit $v = \frac{p}{m^*}$, où p est la quantité de mouvement de l'électron dans le cristal (momentum) qui peut être obtenu grâce à l'équation

de Broglie $p = \frac{hk}{2\pi}$. Nous en déduisons alors la nouvelle expression de la vitesse du groupe, $v = \frac{hk}{2\pi m*}$.

Finalement, en insérant l'expression de *v* dans l'équation I.14, nous obtenons la vitesse du groupe, qui exprime la mobilité du porteur, en fonction de la dérivée du premier ordre de *E* par rapport à *k*, soit :

$$v = \frac{2\pi}{h} \times \left(\frac{dE}{dk} \right) \qquad \text{(I.15)}$$

Une large dispersion spectrale d'électrons libres entraînera une grande mobilité des porteurs et donc une conductivité électrique élevée, alors qu'une faible dispersion induit une mobilité plus faible et donc une conductivité électrique plus petite. La coexistence des deux types de bandes d'énergie autour du niveau de Fermi permettra d'avoir un optimum de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck.

5.3. La conductivité électrique

La conductivité électrique, $\sigma = \frac{1}{\rho}$, peut être définie comme le résultat des porteurs de charges en mouvement. Lorsqu'une différence de potentiel est présente le long d'un conducteur, les porteurs de charges mobiles génèrent un courant électrique. Pour chaque matériau conducteur, la conductivité, σ, est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = n.e.\mu \qquad \text{(I.16)}$$

Avec *n* la concentration des porteurs de charge, *e* la charge du porteur égale $1.602 \times 10^{-19} C$ et μ la mobilité de ces porteurs exprimée en $cm^2.V^{-1}s^{-1}$.

La mobilité peut, quant à elle, être donnée en fonction de *e*, m^* et le temps de relaxation des porteurs de charge, τ :

$$\mu = \frac{e.\tau}{m^*} \qquad \text{(I.17)}$$

Les matériaux contenant des éléments ayant une électronégativité similaire ont vraisemblablement un temps de relaxation plus élevé et il en résulte une conductivité électrique plus élevée.[26] La masse effective a un rôle important pour la mobilité du porteur et est donc responsable des propriétés de transport dans un cristal. Elle peut être exprimée en fonction de la dérivée seconde de l'énergie *E* par rapport à *k* :

$$\frac{1}{m*} = \frac{1}{\hbar^2} \times \frac{d^2E}{dk^2} \tag{I.18}$$

La masse effective *m** dépend de la largeur de la bande d'énergie.[27] Les bandes larges ont *m** plus faible ce qui se traduit par une mobilité et une conductivité électrique plus élevées en comparaison avec les bandes étroites.

Il est important de noter que la conductivité électrique σ dépend de la température. Dans les métaux, σ diminue quand la température augmente parce que la mobilité diminue en raison de l'augmentation des vibrations du réseau (phonon) et la diminution du temps de relaxation avec la température. Mais dans les semi-conducteurs, l'augmentation de la température conduit à l'accroissement du nombre des porteurs de charge mobiles et finalement à l'augmentation de la conductivité électrique. Le nombre de porteurs dans les semi-conducteurs intrinsèques varie exponentiellement avec le gap de la bande d'énergie et la température ($exp(-E_g / 2kT)$).

5.4. La conductivité thermique

La conductivité thermique, κ, exprime la chaleur transférée par les porteurs de charge et les vibrations du réseau (phonons) à travers un matériau. Elle est donc la somme de ces deux contributions :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \tag{I.19}$$

Dans les métaux, la conductivité thermique électronique κ_e est prédominante et la contribution des phonons κ_r a un effet beaucoup plus faible.

La loi de Weidemann-Franz[8] met en évidenc la dépendance entre κ_e et la conductivité électrique, σ à l'aide de la relation suivante:

$$\kappa_e = L \times \sigma \times T \tag{I.20}$$

Où *T* est la température en K et *L* le nombre de Lorentz exprimé en $V^2.K^{-2}$.

Pour les métaux, *L* est une constante définie dans le modèle des électrons libres par la relation $L = \frac{1}{3}\left(\frac{\pi.k_B}{e}\right)^2$ et égale à 2,45 10^{-8} $(V/K)^2$. Pour les semi-conducteurs, L est fonction de l'énergie des porteurs *E* et de la conductivité électrique $\sigma(E)$ comme il est exprimé par Whitlow :[28]

$$L = \frac{k_B^2}{e^2}\left(\frac{\int E^2\sigma(E)\partial E \times \int \sigma(E)\partial E - (\int E^2\sigma(E)\partial E)^2}{(\int \sigma(E)\partial E)^2}\right) \tag{I.21}$$

En utilisant l'expression du facteur de mérite ZT (Equation 7) et la loi de Weidemann-Franz, nous pouvons écrire :

$$ZT = \left(\frac{S^2}{L}\right)\left(1+\frac{\kappa_r}{\kappa_e}\right)^{-1} \qquad \text{(I.22)}$$

Cette expression montre clairement que les matériaux ayant un fort coefficient Seebeck *S*, une conductivité électronique κ_e élevée et une faible conductivité du réseau κ_r peuvent atteindre des valeurs très intéressantes de *ZT*. Les métaux ont κ_e élevée et *S* très faible, ce qui fait d'eux des matériaux inappropriés pour des applications thermoélectriques. Par ailleurs, les semi-conducteurs ont des coefficients *S* plus élevés, une faible contribution électronique κ_e à la conductivité thermique, il faut donc chercher à réduire la contribution des phonons κ_r afin d'améliorer le facteur de mérite *ZT*.

Nous concluons alors que l'augmentation de la conductivité électrique est corrélée à une diminution du coefficient Seebeck, mais il est possible de baisser κ_r sans affecter les autres propriétés de transport du matériau.

La conduction thermique est généralement définie comme un transfert d'énergie au sein d'un système sans transport macroscopique de la matière. Elle est représentée à l'échelle moléculaire par deux mécanismes prépondérants : le mécanisme de type électronique et le mécanisme de type vibratoire. Gerl et Issi.[29] ont donné une représentation détaillée de ces mécanismes sur laquelle s'appuie la brève description qui suit.

5.4.1. Mécanisme de type électronique

Ce type de mécanisme[29] est prédominant dans les métaux purs quelle que soit la température. Sa description peut être faite en partant du modèle cinétique des gaz parfaits. En effet, en augmentant la température, les électrons libres acquièrent plus d'énergie cinétique et entrent par conséquent en collision avec le réseau atomique dans une zone plus froide. L'expression analytique associée à ce mécanisme permet de calculer la conductivité électronique κ_e qui s'écrit sous la forme :

$$\kappa_e = \frac{1}{3} C_e \nu_e l_e \qquad \text{(I.23)}$$

Avec C_e la chaleur spécifique électronique alors que ν_e et l_e sont la vitesse et le libre parcours moyen des électrons. Le libre parcours moyen est défini comme la distance parcourue par un électron entre deux collisions successives.

5.4.2. Mécanisme de type vibratoire

La prédominance de ce mécanisme[29] est remarquée dans les isolants, en raison de la vibration permanente des atomes autour de leur position d'équilibre. L'augmentation de la température permet à ces atomes d'acquérir une certaine énergie thermique qui conduit à un accroissement de l'amplitude des vibrations dont la fréquence est dépendante du module élastique et de la masse volumique du solide. Cette vibration est transmise aux atomes voisins par les forces interatomiques créant ainsi une onde élastique quantifiable appelée phonon. Ces phonons obéissent à la loi de Bose-Einstein exprimée par la relation suivante :

$$N(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \qquad \text{(I.24)}$$

Où $N(\omega)$ est le nombre moyen de phonons stockés dans le mode de pulsation ω à la température T, $\hbar\omega$ l'énergie de l'onde élastique, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ avec h est la constante de Planck, et k_B la constante de Boltzmann.

Plus la température est élevée plus le nombre de phonons augmente, et donc, le transfert thermique s'effectue de la zone chaude vers la zone froide. La conductivité thermique du réseau κ_r est déterminée par la relation suivante :

$$\kappa_r = \frac{1}{3} C_D \nu_r l_r \qquad \text{(I.25)}$$

Avec C_D la chaleur spécifique de réseau, ν_r et l_r sont la vitesse de groupe (équivalente à celle du son dans le solide) et le libre parcours moyen des phonos, respectivement.

D'après la théorie de Debye, la chaleur spécifique des matériaux commence à varier sensiblement en dessous d'une température caractéristique θ_D, appelée température de Debye. Au-dessus de cette température, tous les phonons sont excités car $k_B T > \hbar\omega$. Des matériaux ayant une faible température de Debye θ_D ont une faible conductivité κ_r. De faibles bandes d'énergie et des masses atomiques élevées résulteront en faibles températures de Debye. Le désordre atomique et la grande taille de la maille cristalline sont des facteurs importants qui peuvent aider à réduire κ_r. Cahill et Pohl ont introduit l'idée de la conductivité thermique des cristaux avec le comportement des verres.[30] Vu le désordre important dans ces matériaux, ils ont une conductivité thermique extrêmement faible.

Lorsque la température d'un matériau est très inférieure à θ_D et supérieure à 1 K, la chaleur spécifique est proportionnelle à T^3. Tandis que si la température est supérieure à θ_D, alors la chaleur spécifique est constante et égale 3 R ; R étant la constante des gaz parfaits.
Au-delà de 300 K, la vitesse du son v_r et la chaleur spécifique C_D sont indépendantes de la température et donc le libre parcours moyen des phonons peut être utilisé pour accéder à la conductivité thermique du réseau κ_r .

6. Les matériaux avancés pour les applications thermoélectriques

Depuis que Goldsmid a découvert le tellurure de bismuth comme matériau potentiel pour les applications thermoélectriques, la recherche de nouveaux matériaux performants s'est fortement intensifiée, notamment durant ces vingt dernières années, et se poursuit jusqu'aujourd'hui avec l'ambition ultime de développer des matériaux présentant des *ZT* supérieurs à 1. Par contre de nouvelles contraintes sont à prendre en compte, liées au besoin croissant d'énergie et aux impératifs de réduction de l'impact environnemental. Il en résulte l'élaboration d'un grand nombre de matériaux très prometteurs répondant au critère du facteur *ZT* supérieur à l'unité, mais dans des conditions d'utilisation restreintes, notamment en terme de température. Dans ce paragraphe, nous présentons les matériaux les plus performants, reportés dans la littérature. Nous mettons l'accent sur les oxydes de cobalt, en particulier le composé lamellaire $Ca_3Co_4O_9$ à structure désaccordée.

6.1. Les skutterudites

Les skutterudites, révélés prometteurs pour la thérmoélectricité[31], ont été identifiés par Oftedal en 1928.[32] Le nom skutterudites tire son origine de la région de 'Skutterud' en Norvège où le composé $CoAs_3$ utilisé comme source de cobalt est abondant.[31] Le terme skutterudite regroupe des composés binaires MX_3, où M est un atome de métal comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir), et X un atome pnictogène comme le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb). Ces matières peuvent également se trouver sous la forme MX_6 ou M_4X_{12} avec une structure cubique contenant deux lacunes par maille (Figure 8). Cela offre la possibilité d'insérer d'autres espèces dans le réseau des skutterudites, généralement des ions des terres rares. Ce processus de remplissage rend plus facile la possibilité de modifier les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. La formule générale décrivant les skutterudites remplis est $R_{1-x}T_4X_{12}$ ($x < 1$), où R est l'élément incorporé qui est un ion électropositif (R^{4+}) donneur d'électrons. La densité de porteurs de

charge est donc souvent améliorée de 2 à 3 ordres de grandeur avoisinant une valeur de 10^{21} at.cm^{-3} pour une fraction de remplissage de 30 %. A des concentrations similaires, les semi-conducteurs ont des coefficients Seebeck assez faibles (Figure 7), mais grâce à des bandes d'énergie très plates et donc à des masses effectives exceptionnellement élevées, les skutterudites remplis présentent des valeurs de S importantes pouvant atteindre les 150 µV.K^{-1}, ceci même pour des concentrations des porteurs de charge très élevées. Aussi, malgré des mobilités dégradées, la hausse de la concentration des porteurs de charge couplée aux forts coefficients Seebeck promet des facteurs de puissance PF intéressants. Ces matériaux présentent aussi l'avantage d'avoir une conductivité thermique du réseau extrêmement faible, comme celle observée sur $CeFeSb_{12,}$[33] essentiellement en raison d'une diffusion accentuée des phonons sur les ions.

Sales *et al.* [34] ainsi que Borshchevsky *et al*.[35]ont reporté des valeurs élevées de ZT obtenues à hautes températures pour les composés $LaFe_3CoSb_{12}$ et $CeFe_3CoSb_{12}$. Une valeur ZT d'environ 1.4 à 1000 K est escomptée pour $CeFe_3CoSb_{12}$.[36] Des études récentes ont montré que des skutterudites partiellement remplis affichent des valeurs élevées de ZT grâce à une combinaison entre des conductivités thermiques faibles et des facteurs de puissance améliorés.[37-40] En plus de leur potentialité comme bons matériaux thermoélectriques, les skutterudites ont permis aux scientifiques de développer une meilleure compréhension du processus de transport et des mécanismes de la diffusion des phonons.

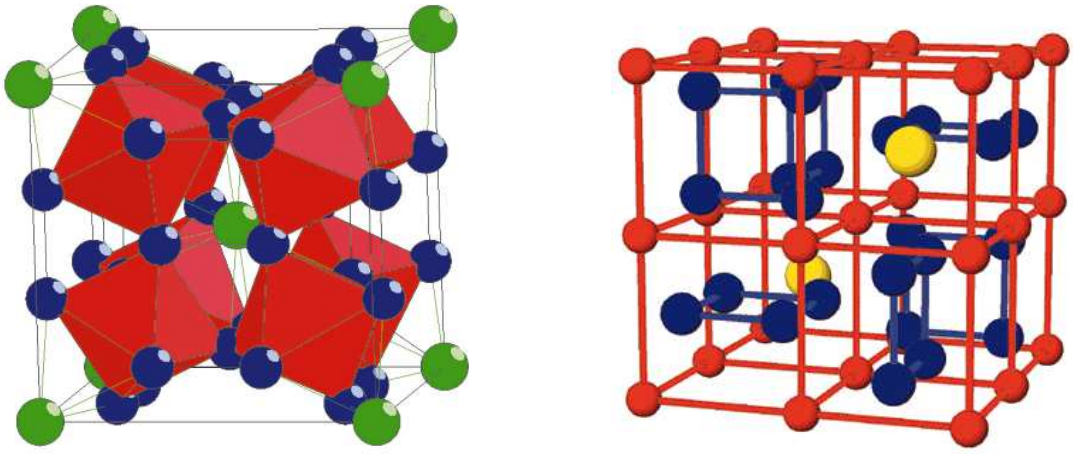


Figure 8 : Structure d'un skutterudite rempli[31]

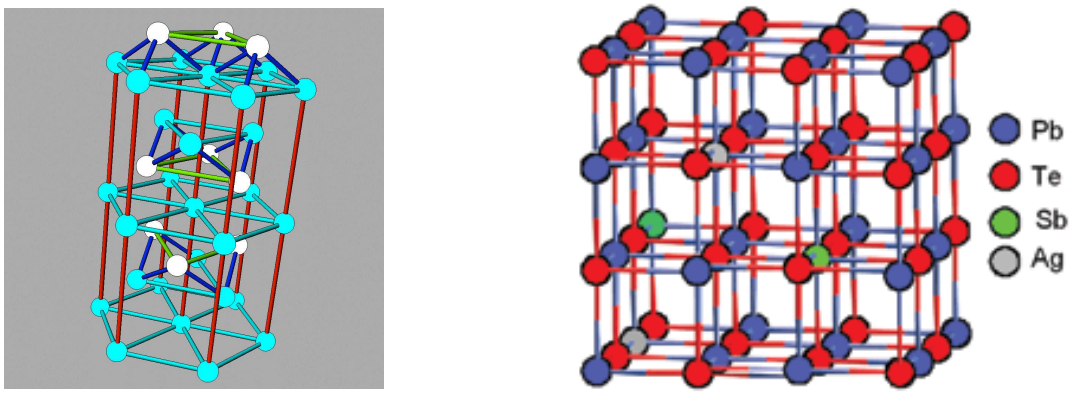
6.2. Les chalcogénures

De nombreux composés des chalcogénures présentent des comportements semi-conducteurs et des points de fusion très élevés, propriétés qui laissent augurer un bon comportement thermoélectrique. La différence d'électronégativité entre Se et Ti permet d'obtenir plusieurs composés semi-conducteurs avec de faibles gaps d'énergies appropriés pour des applications thermoélectriques. Le célèbre et performant composé Bi_2Te_3 et ses solutions solides $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ et $Bi_2T_{3-x}Se_x$,[21] PbTe et Te-Ag-Ge-Sb (TAGS) sont très connus pour leurs bonnes performances thermoélectriques.[41] Une valeur de *ZT*~ 0.8 à 500°C a été reportée pour PbTe. Les meilleurs dispositifs thermoélectriques commercialisés actuellement sont en Bi_2Te_3 et ont un facteur *ZT* ~ 1, ce qui correspond à environ 10% de l'efficacité de Carnot.

Le composé $CsBi_4Te_6$[42] a été reporté avec une structure complexe fortement anisotrope[43], différente de celle de Bi_2Te_3 (Figure 9a). Il a été dopé à SbI_3 et un facteur de mérite *ZT* = 0.8 a été atteint à 225 K, qui est la meilleure valeur obtenue pour des massifs à une température en dessous de l'ambiante. D'autre part, l'énergie du gap d'environ 0.08 - 0.1 eV à cause de la liaison Bi-Bi est bien plus faible que celle de Bi_2Te_3 (0.16 eV).

En 2004, les composés LAST (Lead antimony silver telluride), dont la formule générale est $AgPb_mSbTe_{m+2}$ et la structure cubique de type NaCl[44] (Figure 9b), ont été reportés avec des propriétés thermoélectriques remarquables. En fonction de la fraction m, la conductivité thermique du réseau de ces matériaux avoisine 0.45 $Wm^{-1}K^{-1}$. Plusieurs compostions différentes dotées de très bonnes efficacités peuvent être obtenues en modifiant m dans la formule générale. En effet, pour m = 10 et 18, des valeurs de ZT = 1.2 et 1.7 ont été obtenues à 700 K, respectivement. La structure cristalline de ces matériaux est caractérisée par de forts désordres massiques au niveau des positions des atomes, ce qui réduit notablement leur conductivité thermique et augmente par conséquent leur facteur de mérite ZT. Pour m = 18, les matériaux LAST sont de type n et ont une conductivité électrique de 1850 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ et S = -135 μVK^{-1} à 300 K.

Un composé de type p équivalent avec une formule générale similaire $Na_{1-x}Pb_mSb_yTe_{m+2}$ a été reporté[45] avec un fort facteur de puissance de l'ordre de 19 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ à 300 K pour m = 20, x = 0.05 et y =1.



(a) **(b)**

Figure 9 : Représentation des structures **(a)** Bi_2Te_3 et **(b)** $AgPb_mSbTe_{m+2}$

6.3. Les autres matériaux thermoélectriques

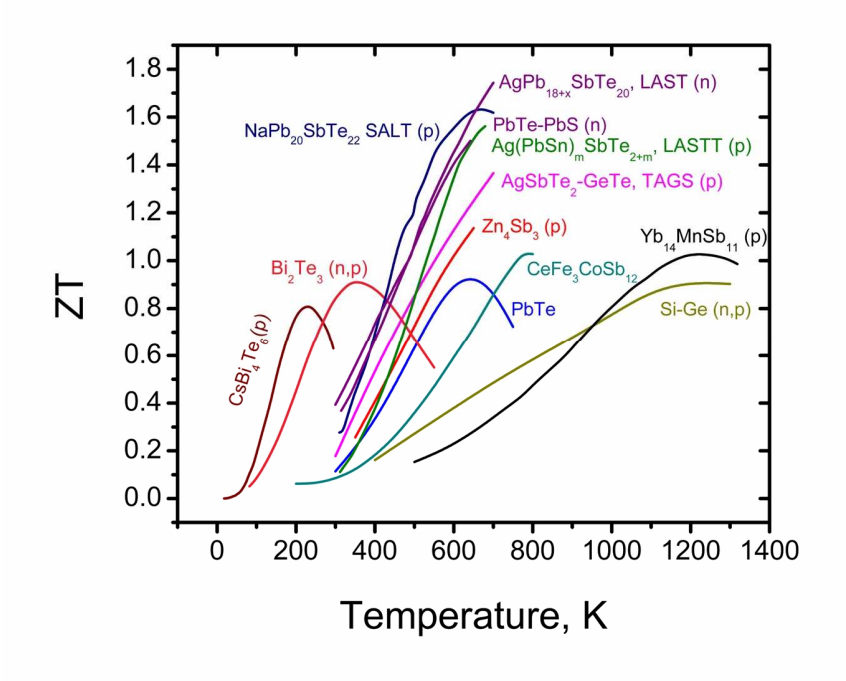


Figure 10 : Facteur de mérite *ZT* de différents matériaux thermoélectriques performants en fonction de la température

La figure 10 montre l'évolution des facteurs de mérite *ZT* de quelques matériaux performants en fonction de la température. Nous observons clairement que la quasi-totalité de ces composés atteignent leurs efficacités maximales à des températures inférieures ou égales à 700 K. Ils ne peuvent être alors utilisés que dans des plages de températures précises car leurs propriétés se dégradent très rapidement avec l'augmentation de la température. Cette dégradation peut être expliquée par la volatilité de certains éléments à hautes températures.

Dans la gamme des températures supérieures à 1000 K, nous notons la présence des alliages à base de germanium et silicium présentant des facteurs de mérite ZT intéressants.[46-47] Ces matériaux sont d'ailleurs couramment utilisés dans les applications spatiales (NASA).

Depuis presque deux décennies, de nombreuses études ont été menées sur d'autres familles de matériaux dans l'espoir de synthétiser des phases répondant aux exigences d'applications futures en termes de stabilité thermique et chimique à haute température, de non-toxicité et bien sûr d'efficacité suffisante. Nous en citons les clathrates[48,49], des semi-heusler, les silicides[50], des phases de Zintl, les sulfides[51], des matériaux organiques conducteurs électriques,[52-53] etc.

6.4. Les oxydes

Ignorés pendant longtemps du fait que leur faible mobilité de porteurs de charge entraîne une résistivité élevée, les oxydes présentent en fait des propriétés thermoélectriques intéressantes, et leur étude fait l'objet de nombreux travaux à travers le monde. Les composés type p de la pérovskite LaCrO3 dopée au Sr, avec une valeur de *ZT* de 0.14 à 1600 K,[54] et type n tel $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ présentant une valeur de *ZT* voisine de 0.3 à 1273 K[55] ont été reportés. Les travaux de Térasaki *et al.*[11], en 1997, ont révélé qu'une résistivité métallique $\rho \sim 0.2$ mΩ.cm coexiste avec un fort pouvoir thermoélectrique $S \sim 100$ µV.K^{-1} à l'ambiante pour les cristaux de Na_xCoO_2. Le facteur de puissance *PF* résultant est donc supérieur à celui de Bi_2Te_3, à savoir 50 µWK^{-2}cm^{-1} à 300 K.

Ensuite, un nombre important d'oxydes présentant une efficacité comparable a été identifié[56]. La figure 11 illustre l'évolution des valeurs de *ZT* depuis 1990.[56] La tendance ascendante de l'efficacité thermoélectrique des oxydes explorés durant ces dix dernières années démontre à la fois les potentialités énergétiques que peut présenter cette famille des matériaux et l'intensité des travaux menés. Les résultats pour certains composés sont très encourageants car des niveaux d'efficacité supérieurs à ceux des matériaux conventionnels ont été obtenus, avec une stabilité des performances dans une gamme plus large de température. En effet, certains d'entre eux présentent une grande stabilité thermique et chimique sous air, à haute température, et/ou l'avantage de la non-toxicité des constituants.

La figure 11 montre aussi de façon claire que l'efficacité des oxydes polycristallins de type p est généralement plus élevée que celle des oxydes de type n. Néanmoins, la valeur $ZT = 0.45$ à 1273 K reportée très récemment par Bérardan [2008][57] pour le matériau oxyde massif de type n, In_2O_3 dopé au Ge, fait exception pour cette comparaison.

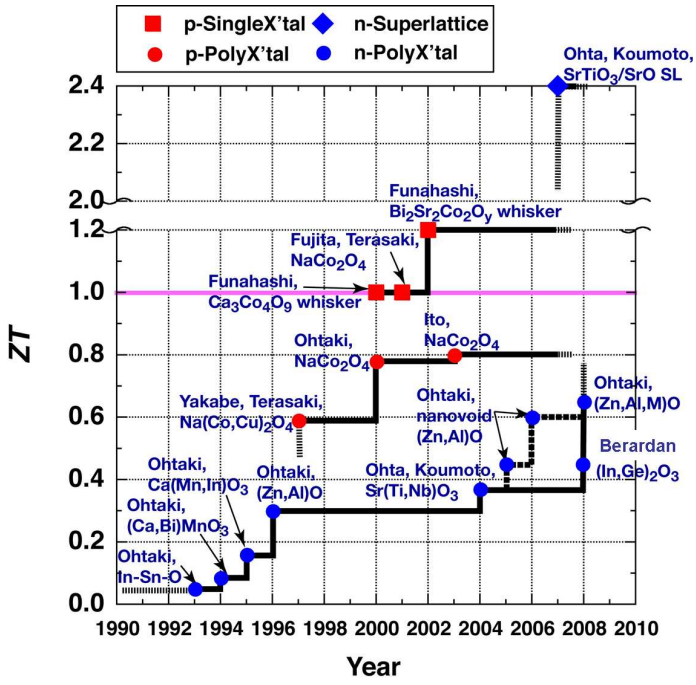


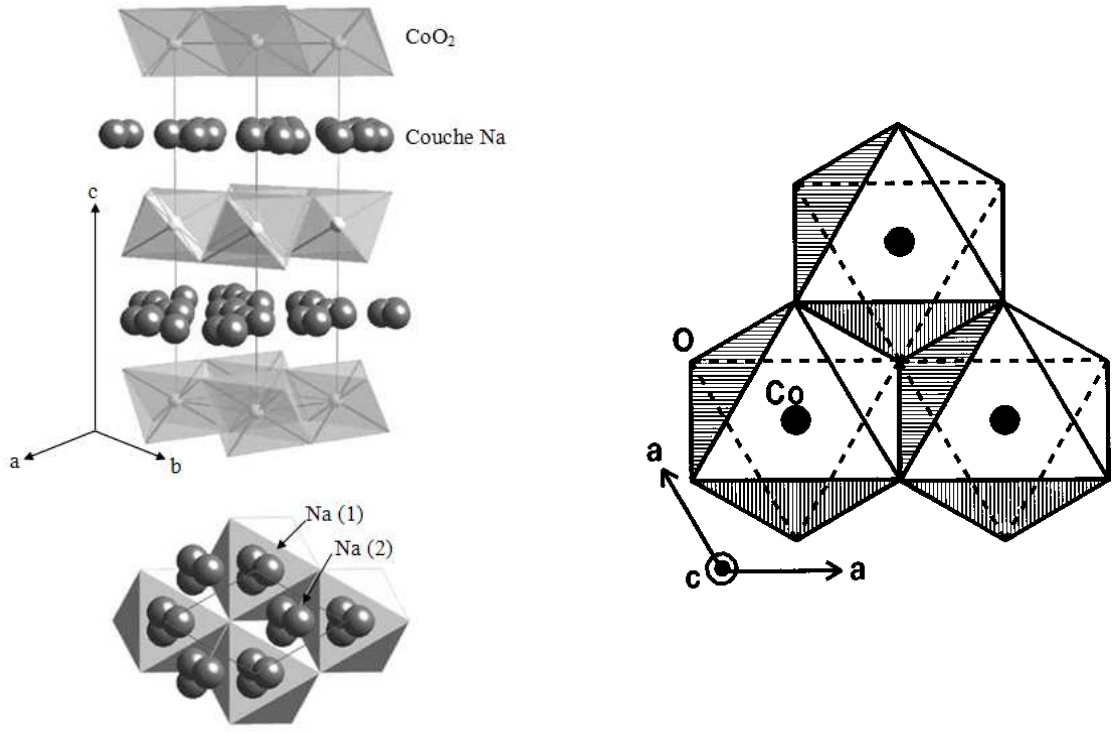
Figure 11 : Evolution des valeurs de *ZT* pour différents oxydes depuis 1990

L'oxyde $Na_{0.5}CoO_2$ fut synthétisé pour la première fois en 1976 par Jansen et Hoppe[58]. Neuf années plus tard, Molenda *et al.*[59] constatèrent une faible résistivité et un pouvoir thermoélectrique élevé sur des échantillons polycristallins de $Na_{0.7}CoO_2$, mais sans reconnaître explicitement ce composé comme matériau thermoélectrique. C'est en 1994 que la conductivité électrique de type métallique fut découverte pour cet oxyde par Tanaka *et al.*[60] Terasaki *et al.*[11] reportèrent en 1997 un fort pouvoir thermoélectrique et un bon facteur de puissance résultant; Yakabe *et al.*[61], mesurèrent, dans la même année, une faible conductivité thermique sur cet oxyde. Cet ensemble de résultats sur l'un des meilleurs matériaux pour la thermoélectricité explique l'intensité des recherches sur cette famille de composés.

L'oxyde de cobalt lamellaire Na_xCoO_2 peut être décrit comme un empilement de plans de CoO_2 composés d'octaèdres CoO_6 reliés par les arrêtes et inclinés par rapport à l'axe $\vec{c}$, séparés les uns des autres par des plans désordonnés de Na^+ comme l'illustre la figure 12a. Cette dernière montre également que les sites de Na sont partagés, avec des taux d'occupation distincts, par des cations Na+ disposés différemment Na (1) et Na (2). Chaque site de Na a trois positions équivalentes. Le réseau Co des plans CoO_2 forme un motif triangulaire (Figure 12b). Selon la valeur de x, différentes structures cristallographiques existent, et des mises en ordre de Na^+ peuvent apparaître (pour x = 0.5 en particulier). Les propriétés thermoélectriques remarquables reportées par Terasaki *et al.*[11] correspondent à x ~ 0.7.

La conductivité thermique κ mesurée sur des monocristaux[62] ou des polycristaux[63] de Na_xCoO_2 est celle d'un matériau qui peut être décrit comme 'Phonon glass/Electron'. κ ~ 5 $Wm^{-1}K^{-1}$ à 300 K dans les monocristaux[62]. D'autres travaux[64-67] reportent des valeurs κ comprises entre 5 et 20 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300 K, qui baissent rapidement avec la température (ZT atteind une valeur de l'ordre de l'unité à 800 K pour les monocristaux[64]). Cette valeur, aussi élevée que celles des semi-conducteurs déjà utilisés dans des applications de conversion d'énergie, fait de l'oxyde Na_xCoO_2 un candidat potentiel pour des applications, notamment à haute température. Néanmoins, la taille des cristaux est trop faible pour une utilisation pratique dans les dispositifs thermoélectriques. L'attention est donc tournée vers l'optimisation de matériaux massifs (polycristaux), mais leurs propriétés sont différentes, en particulier leur résistivité est logiquement plus élevée en raison de la présence des joints de grains et des défauts (pores).

Par ailleurs, du fait de la structure lamellaire de l'oxyde Na_xCoO_2, les mesures ont été effectuées dans les plans (**a**,**b**) où la conduction électrique est plus élevée. De nombreuses études sont menées en vue d'améliorer la densification et la texturation de ces matériaux massifs. Fujita *et al.* [64] ont reporté une résistivité ρ ~ 2 mΩ.cm à 300 K mesurée sur des massifs, valeur environ 10 fois plus élevée que celles des cristaux. Toutefois, cette augmentation de ρ est en partie compensée par une réduction de κ qui est d'environ 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$.[63] A haute température, les polycristaux de Na_xCoO_2 ont des valeurs de ZT de l'ordre de 0.4 à 800 K.[64]



(a) (b)

Figure 12 : Schémas illustratifs des structures de **(a)** l'oxyde de cobalt lamellaire $Na_{0.7}CoO_2$ et de **(b)** la couche CoO_2.

Enfin, il est important de noter que dans le but d'optimiser les propriétés thermoélectriques de cette famille d'oxydes, plusieurs études ont porté sur l'influence du taux de sodium, x. L'idée est de substituer les plans séparateurs Na+ dans la structure par d'autres différents. Na+ a été substitué par K+,[68] et les plans de Na+ désordonnés ont été remplacés par d'autres de type NaCl[12,69] ou couches séparatrices comme dans le cas du composé $[Bi_{0.87}SrO_2][CoO_2]_{1.82}$.[70] Ce dernier appartient à la famille d'oxydes dite 'à structure lamellaire désaccordée' car les sous réseaux $Bi_{0.87}SrO_2$ et CoO_2 ont le paramètre cristallographique b différent. Dans ces matériaux, le pouvoir thermoélectrique *S* est relativement élevé et atteint 350 μVK^{-1} à l'ambiante[69]. Lorsque *S* est inférieur à 200 μVK^{-1} à 300 K, ces composés ont une résistivité de type métallique, c'est-à-dire $d\rho/dT > 0$, alors que pour les valeurs plus élevée de *S*, $d\rho/dT < 0$.

Les matériaux à structure lamellaire désaccordée ont des valeurs plus élevées de S et se distinguent de Na_xCoO_2 ou K_xCoO_2 du fait qu'à basse température, une forte augmentation de la résistivité est observée, associée à une forte magnétorésistance reportée par Masset *et al.*[13] pour l'oxyde $Ca_3Co_4O_9$. En outre, leur conductivité thermique est légèrement plus faible.

7. Les oxydes de cobalt à structure lamellaire désaccordée $Ca_3Co_4O_9$

7.1. Etat de l'art : monocristaux

Le matériau qui nous intéresse dans ces travaux est l'oxyde de cobalt $Ca_3Co_4O_9$. C'est un composé qui fait partie de la famille des oxydes à structure lamellaire désaccordée[13] ('misfit' en anglais) de formule générale : $[AO_n]^{RS}[CoO_2]_{b1/b2}$ contenant des plans CoO_2, (comme dans le cas de l'oxyde Na_xCoO_2), séparés par des couches AO de type NaCl, (d'où la notation en anglais 'RS' : 'Rock Salt'), avec des valeurs possibles de n = 2; 3 et 4 ($b_1$et b_2 sont définis dans le paragraphe suivant).

Le monocristal de l'oxyde $Ca_3Co_4O_9$ fut synthétisé par Woermann et Muan en 1970,[71] et un modèle de structure en couches a été ainsi proposé pour la première fois. Dix neuf ans plus tard, Li *et al.*[72] montrèrent que les phases $Ca_9Co_{12}O_{28}$ et $Ca_3Co_4O_9$ sont isostructurales de $Ca_2Co_2O_5$ avec des lacunes en oxygène, et proposèrent le composé $Ca_3Co_4O_9$ comme candidat potentiel pour des applications thermoélectriques.

En 2000, Masset *et al.*[13] établirent la structure cristallographique de type 'msifit' $Ca_3Co_4O_9$ et démontrèrent la coexistence d'un pouvoir thermoélectrique *S* élevé avec une résistivité relativement faible dans les plans (**a**,**b**) confirmant ainsi les potentialités énergétiques de cette famille d'oxydes. Ils ont mesuré des valeurs de $S \sim 125\ \mu V.K^{-1}$ et de $\rho^{ab} \sim 12\ m\Omega.cm$ à 300 K. Le caractère anisotrope de $Ca_3Co_4O_9$ a été mis en évidence à travers les mesures de résistivité suivant les axes principaux. La résistivité $\rho^c(T)$ est beaucoup plus élevée que $\rho^{ab}(T)$ et elle se caractérise aussi par un comportement correspondant à la transition métal-semiconducteur de la température ambiante à 5 K. $\rho^c \sim 200\ m\Omega.cm$ à 300 K et le rapport d'anisotropie de la résistivité $\frac{\rho^c}{\rho^{ab}}$ est 16.67 à cette température. Dès lors, une grande attention est consacrée à l'étude des propriétés de transport de cet oxyde et, d'une façon similaire que pour Na_xCoO_2, de nombreux efforts consentis ont abouti à des niveaux de *ZT* très encourageants. En effet, en 2003, Shikano et Funahashi[73] ont mesuré des valeurs plus faibles de la résistivité ρ^{ab} (~ 2 mΩ.cm à 300 K) sur des monocristaux. Leurs mesures effectuées à haute température ont montré que le pouvoir thermoélectrique *S* augmente avec la température alors que la conductivité thermique κ^{ab} diminue et ρ^{ab} reste quasiment constante. Les valeurs de *S*, ρ^{ab} et κ^{ab} enregistrées sont de l'ordre de $250\ \mu V.K^{-1}$, 2.3 mΩ.cm et $3\ W.m^{-1}.K^{-1}$ à 973 K, respectivement, conduisant à une valeur de *ZT* avoisinant 0.83. Ce qui a rendu plus clair le potentiel énergétique de cet oxyde dans le domaine de la conversion

thermoélectrique. La conductivité thermique du réseau κ_r^{ab} est dominante (~ 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 973 K) *vis-à-vis* de celle des électrons et les faibles valeurs de κ^{ab} sont probablement le résultat du désaccord cristallographique entre les couches de CoO_2 et Ca_2CoO_3.

En 2005, les mesures de résistivité $\rho^{ab}(T)$ et $\rho^{c}(T)$ par Bhattacharya *et al.*[74] sur des cristaux confirmèrent leurs évolutions en fonction de la température précédemment reportées par Masset *et al*. Cependant, ils reportent la valeur la plus élevée mesurée à 300 K dans les plans (**a**,**b**) des monocristaux $Ca_3Co_4O_9$ (ρ^{ab} = 18.9 mΩ.cm), alors que ρ^{c} (~ 90.1 mΩ.cm à 300 K) est un peu plus de deux fois plus faible que celle mesurée par Masset *et al.*[13] Il en résulte un rapport d'anisotropie de la résistivité beaucoup plus faible : $\frac{\rho^c}{\rho^{ab}}$ = 4.75.

Malgré ces différents résultats remarquables, le nombre de travaux publiés sur des monocristaux $Ca_3Co_4O_9$ reste très limité, notamment en ce qui concerne l'étude de leurs propriétés de transport. Néanmoins, ce nombre était suffisant pour déclencher de nombreux travaux sur les matériaux polycristallins de $Ca_3Co_4O_9$ et même passer au stade de réalisation des générateurs thermoélectriques à base des céramiques de cet oxyde.

7.2. Structure cristallographique

Masset *et al.*[13] décrivent le composé $Ca_3Co_4O_9$ comme un oxyde en couches présentant une structure lamellaire désaccordée (misfit). Il est composé de deux sous-réseaux monocliniques de paramètres de maille *a*, *c* et β identiques et *b* différent : *a* = 4.8376(7) Å, *c* = 10.833(1) Å, β = 98.06(1)°, b_1 = 4.5565(6) Å, et b_2 = 2.8189(4) Å. La structure est constituée d'un empilement de blocs Ca_2CoO_3 de type NaCl, constituant le premier sous-réseau, séparés les uns des autres le long de l'axe $\vec{c}$ par des plans CoO_2 de type CdI_2 qui forment le second sous-réseau (Figure 13). Les blocs Ca_2CoO_3, constitués de trois couches (CaO, CoO et CaO), s'accordent selon l'axe $\vec{a}$ et se désaccordent selon l'axe $\vec{b}$ aux plans du sous-réseau CoO_2 qui sont décrits comme des monocouches composées d'octaèdres CoO_6. Ce réseau d'octaèdres est pseudo hexagonal de paramètres a_H, b_H, c_2 et β. En cas d'accord, la maille résultante est multiple des deux sous réseaux, avec des paramètres $a_2 = 2b_H \times \cos 30°$ et $b_2 = b_H$. Cependant, cet accord n'est que partiellement possible, donnant lieu à une structure globale désaccordée.

Ce désaccord est caractérisé par le rapport des paramètres b_1 et b_2 des 1er et 2nd sous-réseaux, respectivement, soit $\frac{b_1}{b_2}$. Les valeurs calculées de ce rapport sont comprises entre 1.6 et 2.

Pour le cas du composé $Ca_3Co_4O_9$, $\frac{b_1}{b_2} = 1.625$, d'où sa formule chimique détaillée $[Ca_2CoO_3]_{RS}\,[CoO_2]_{1.62}$.

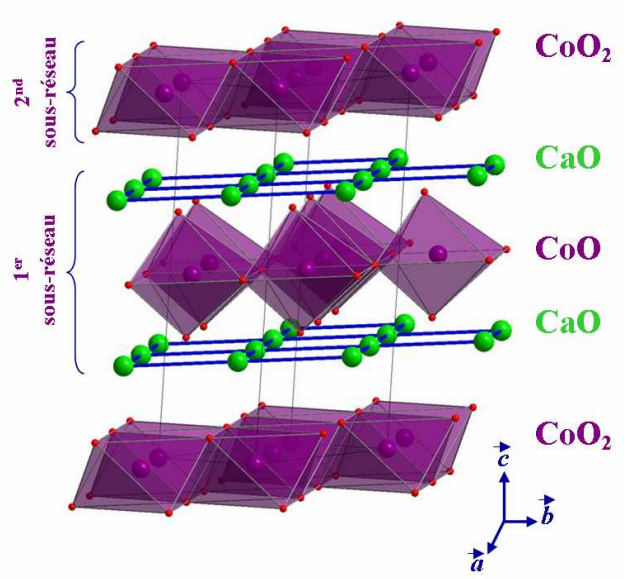


Figure 13 : Structure cristallographique de l'oxyde $Ca_3Co_4O_9$

7.3. Origine du fort pouvoir thermoélectrique dans les oxydes de cobalt

Le pouvoir thermoélectrique dans les oxydes de cobalt a été théoriquement étudié en utilisant une approche qui est une extension d'un modèle proposé par Chaikin *et al.*[75] Ce modèle dérivé de celui de Hubbard est valable pour les systèmes à bande étroite. Il ressort du modèle de Hubbard que le pouvoir thermoélectrique *S* est une mesure de l'entropie par porteur dans la limite de température ($T \to \infty$). S est donc exprimé par la relation de Heikes[75].

$$S = \frac{-k_B}{|e|}\ln\left(\frac{1-c}{c}\right) \qquad \text{(I.26)}$$

Où $c = \frac{n}{N}$ est le rapport de la distribution d'entropie de *n* électrons sur *N* sites disponibles, k_B, la constante de Boltzmann et e, la charge de l'électron.

Si l'on prend en compte le spin des porteurs, un terme d'entropie y correspondant sera ajouté à l'expression de *S*. Dans le cas d'un cation à valence mixte M^{n+} / $M^{(n+1)+}$, l'équation I.26 devient :

$$S = \frac{-k_B}{|e|}\ln\left(\frac{1-c}{c}\right) - \frac{k_B}{|e|}\ln\frac{\beta_n}{\beta_{n+1}} \qquad \text{(I.27)}$$

Avec $\beta_n = 2S_n + 1$ et $\beta_{n+1} = 2S_{n+1} + 1$ sont les dégénérescences totales des configurations respectives des ions M^{n+} et $M^{(n+1)+}$. S_n et S_{n+1} étant les spins respectifs de ces ions.[76]

Ce calcul a été appliqué au cas des oxydes de cobalt, Na_xCoO_2 (et valable pour $Ca_3Co_4O_9$), pour lequel les mesures magnétiques ont montré que les ions Co^{3+} ($3d^6$) et Co^{4+} ($3d^5$) sont en état bas spin (Figure 14a). Un terme d'entropie lié au remplissage des orbitales t_{2g} est donc à prendre en compte dans l'équation de Heikes.

$$S = \frac{-k_B}{|e|}\ln(\frac{1-c}{c}) - \frac{k_B}{|e|}\ln\frac{g_3}{g_4} \qquad \text{(I.28)}$$

Où g_3 et g_4 sont les termes de dégénérescence de spin et d'orbitale ($g_3 = 1$ et $g_4 = 6$ dans le cas des états bas spin de Co^{3+} et Co^{4+}) et c représente le taux de Co^{4+}.[77]

Comme le montre la figure 14a, la configuration de Co^{3+} en état bas spin est $(tg_2)^6$ dont l'entropie $S = 0$, alors que l'état bas spin de Co^{4+} présente un trou dans les niveaux tg_2 qui est 6 fois plus dégénéré, ce qui conduit à une large entropie de $k_B \times \ln 6$. La figure 14b illustre le mécanisme de conduction électrique dans les oxydes lamellaires de cobalt. Cette conduction se produit par échange de Co^{3+} et Co^{4+}.[78] C'est ainsi que le trou en Co^{4+} transporte une charge de +e avec une entropie de $k_B \times \ln 6$, ce qui donne un grand pouvoir thermoélectrique $\frac{k_B}{|e|}\ln 6 \approx 150\mu V.K^{-1}$. Cette valeur est très proche de celles du pouvoir thermoélectrique mesuré à hautes températures pour les oxydes de cobalt à structure lamellaire. Il faut noter que les porteurs dans les semi-conducteurs dégénérés transportent l'entropie seulement grâce à leur énergie cinétique. Dans ce sens, un trou dans les oxydes de cobalt peut conduire à une entropie plus élevée, ce qui a introduit une conception non conventionnelle des matériaux thermoélectriques.

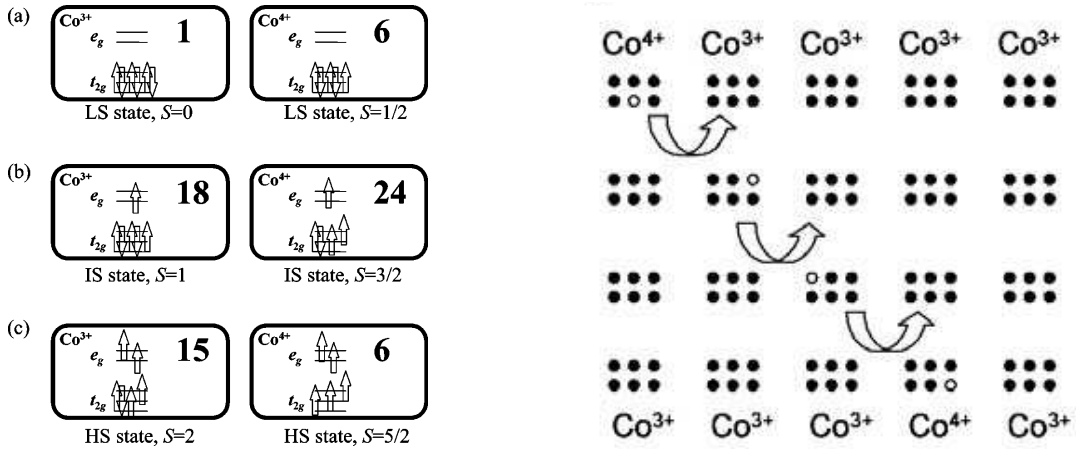


Figure 14 : **(a)** Valeur des dégénérescences de spin et d'orbitale g_3 et g_4 des différents états de spin pour Co^{3+} et Co^{4+}.[77] **(b)** mécanisme de conduction électrique dans les oxydes lamellaire de cobalt.[78]

En comparaison avec la formule classique de Heikes, un excès de pouvoir thermoélectrique se trouve dans les oxydes de cobalt. La formule I.28 permet de comprendre l'origine des valeurs élevées de coefficient Seebeck *S* obtenues dans Na_xCoO_2, $Ca_3Co_4O_9$ et d'autres oxydes similaires. Toutefois, elle n'est théoriquement valable que pour des porteurs localisés et dans la limite des hautes températures.

D'autre part, nous pouvons nous rendre compte de la coexistence de *S* élevé avec une faible résistivité pour le composé $Ca_3Co_4O_9$ ou avec le caractère métallique pour Na_xCoO_2 grâce au calcul de la structure de bande de ce dernier[79]. La structure rhomboédrique des plans CoO_2 entraine une levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} en deux sous-niveaux e'_g et a_{1g} (Figure 15). Il y a alors deux types de porteurs : porteurs légers (e'_g) responsables du caractère métallique, et porteurs lourds (a_{1g}) avec un pic au niveau de la densité d'état du niveau de Fermi qui induit un fort pourvoir thermoélectrique en considérant simplement la formule de Boltzmann pour *S*.

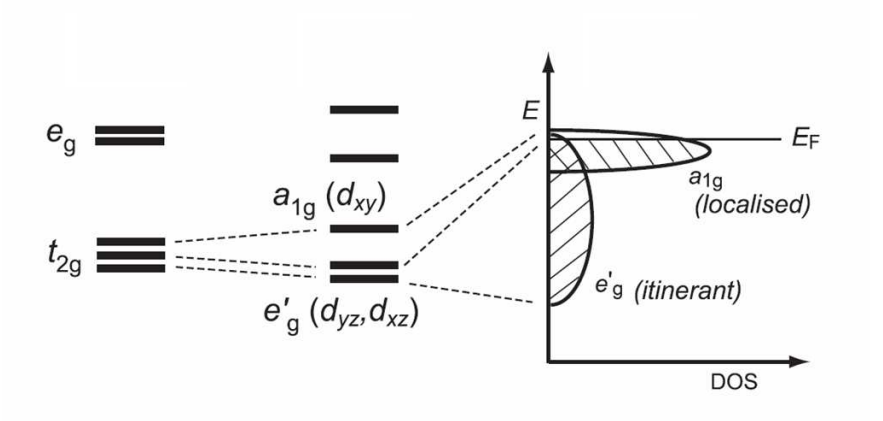


Figure 15 : Levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} des plans CoO_2 et existence de deux types de porteurs.

7.4. Etat de l'art : matériaux massifs $Ca_3Co_4O_9$

7.4.1. Modes de synthèse

Il existe deux modes couramment utilisés pour synthétiser la poudre servant à élaborer des céramiques massives $Ca_3Co_4O_9$. Le choix d'un mode par rapport à l'autre est principalement influencé par les propriétés finales visées. Le contrôle de la forme et la taille des grains à travers le mode de synthèse choisi est l'une des premières étapes nécessaires à l'optimisation des matériaux massifs $Ca_3Co_4O_9$.

Ces deux modes sont :

i) Synthèse par voie liquide[80,81] : les précurseurs, le carbonate de calcium $CaCO_3$ et l'oxyde de cobalt Co_3O_4, sont dissous dans l'acide nitrique. A ce mélange est ajouté l'acide citrique permettant la formation des complexes métalliques. Après évaporation des solvants organiques, le mélange est calciné pour obtenir la poudre $Ca_3Co_4O_9$ dont les grains sont sous forme de plaquettes.

ii) Synthèse par voie solide[72] : c'est la méthode la plus employée et la plus simple à mettre en œuvre. Les précurseurs, $CaCO_3$ et Co_3O_4 sous forme de poudre, sont mélangés dans des conditions sèches, et le mélange ainsi obtenu subit une calcination pour d'obtenir la phase requise $Ca_3Co_4O_9$. Des travaux, récemment menés au laboratoire CRISMAT, ont montré que cette méthode est la plus adaptée pour l'optimisation des céramiques $Ca_3Co_4O_9$.[82]

7.4.2. Céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consolidées

Comme pour Na_xCoO_2, les monocristaux de $Ca_3Co_4O_9$ ont une taille trop faible qui ne permet pas de les utiliser pour la fabrication des dispositifs thermoélectriques. L'attention s'est donc

focalisée sur les polycristaux dont la microstructure, comparée aux monocristaux, présente de nombreuses différences. Nous citons principalement la présence d'un nombre important des défauts, en particulier les pores qui affectent la densité, et la présence des joints de grains. Ces deux types de défauts limitent le passage du courant et dégradent par conséquent la conductivité électrique de ces matériaux. Il était donc nécessaire de se pencher sur l'exploration des procédés d'élaboration permettant l'optimisation de ces céramiques.

Le frittage conventionnel, utilisé dans de nombreux travaux, permet l'élaboration des céramiques $Ca_3Co_4O_9$, mais avec l'inconvénient de densités faibles d'une structure non orientée (absence de texture). Cela se traduit par de fortes valeurs de résistivité entrainant de faibles valeurs des facteurs de puissance PF et de mérite ZT. En effet, Masset *et al.*[13] ont mesuré une résistivité très élevée de 37 mΩ.cm à 300 K et montré que $\rho(T)$ présente le même comportement que $\rho^{ab}(T)$ dans les monocristaux, ce qui montre que la résistivité est gouvernée par ρ^{ab} pour les céramiques $Ca_3Co_4O_9$. Des résultats similaires furent retrouvés à l'issue d'autres travaux[82] récemment effectués. D'autre part, les mesures à haute température[83] ont donné des valeurs élevées de la résistivité, et donc des valeurs trop faibles du facteur de puissance (66 $\mu W m^{-1} K^{-2}$ à 823 K).

Pour ces raisons ainsi que pour leur faible tenue thermomécanique, les céramiques obtenues par frittage conventionnel semblent inappropriées en ce qui concerne leur intégration dans des modules thermoélectriques, c'est-à-dire leur utilisation pour les applications de conversion d'énergie.

Il convient donc d'utiliser des procédés permettant la réduction de la porosité et l'amélioration de l'alignement des grains (texture) de ces céramiques. Pour cela, plusieurs techniques ont été expérimentées, nous en citons les plus utilisées : le pressage à chaud HP (Hot-Pressing), le frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering), l'alignement des plaquettes sous champ magnétique MA (Magnetic Alignment) et la méthode RTGG (Reactive Template grain growth). Les deux premières techniques citées ont été utilisées dans le cadre de ce travail et feront donc l'objet d'une description détaillée au chapitre suivant.

Le tableau 1 regroupe les valeurs des propriétés thermoélectriques relevées dans la littérature pour des céramiques massives $Ca_3Co_4O_9$ consolidées par différents procédés. Ces travaux sont essentiellement motivés par la réduction de la résistivité dans ces matériaux. Les mesures sont effectuées perpendiculairement à l'axe de pressage et/ou la direction du champ magnétique appliqué durant le frittage. Il apparaît que la nouvelle méthode de mise en forme SPS connait une montée en puissance dans la préparation de ces matériaux. La rapidité de

frittage (quelques minutes) et les niveaux très élevés de densification (~ 99%) et l'alignement des grains en sont les principales raisons. De faibles valeurs de résistivité ont été obtenues en employant ce procédé. Wang *et al*.[90] ont reporté une résistivité d'environ 5 mΩ.cm à 1000 K, ce qui a conduit, avec une valeur de conductivité thermique de 1.95 $Wm^{-1}K^{-1}$, à un facteur de puissance élevé de 578 $\mu WK^{-2}cm^{-1}$ et un facteur de mérite *ZT* avoisinant 0.23. Il faut toutefois prendre ces résultats avec précaution car presque toutes les valeurs de la conductivité thermique regroupées dans le tableau 1 sont reportées sans que les auteurs précisent la direction de mesure. Zhou *et al*.[87] ont combiné les techniques d'alignement des plaquettes sous champ magnétique (MA) et le SPS pour élaborer des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ denses et texturées. Ils ont mesuré ainsi une faible résistivité de 6.13 mΩ.cm à 973 K conduisant à un facteur de puissance élevé de 573 $\mu WK^{-2}cm^{-1}$. Le procédé HP est connu comme la technique la plus adaptée pour la texturation de ces matériaux, mais les niveaux de densité atteints ne dépassent pas 96% et le temps de préparation est relativement long (30-40 h). Cela désavantage cette technique et favorise SPS. Des valeurs de résistivité comparables à celles du SPS sont reportées, et cela est principalement lié à la croissance des grains et à une forte texture induite par HP. Des valeurs de 500 $\mu WK^{-2}cm^{-1}$ pour le facteur de puissance et 0.125 pour ZT ont été reportées[84]. La technique RTGG, rarement employée pour l'élaboration des céramiques $Ca_3Co_4O_9$, a été utilisée par Tani *et al*.[91] et s'est révélée très efficace pour la texturation. Une valeur très faible de la résistivité (3.85 mΩ.cm à 1060 K) a été publiée avec un facteur de puissance très intéressant (823 $\mu WK^{-2}cm^{-1}$).

Enfin, nous constatons clairement qu'il existe très peu de valeurs de *ZT* reportées pour les céramiques $Ca_3Co_4O_9$, et cela est peut être dû aux difficultés liées à la mesure de la conductivité thermique dans les plans (**a**,**b**) de ces matériaux.

Température ambiante		Hautes températures						
Procédé	$\rho^{ab}_{(300K)}$ (mΩ.cm)	$T(K)$	ρ^{ab} (mΩ.cm)	S^{ab} (μVK^{-1})	PF^{ab} ($\mu WK^{-2}cm^{-1}$)	κ^{ab} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	ZT^{ab}	Référence
HP	10.7	1000	9.1	181	350	2.88	0.125	[Xu *et al*. 2002][84]
HP	9.24	1073	7.57	190	500	-	-	[Mikami *et al*. 2005][85]
SPS	9.2	973	7.6	158	328	2.2	0.135	[Liu *et al*. 2009][86]
SPS	11.45	973	9.64	180	360	-	-	[Zhou *et al*. 2002][87]
SPS	-	973	9	182	368	-	-	[Zhang *et al*. 2009][88]
SPS	-	823	6.8	164	395			[Noudem *et al*. 2009][83]
SPS	-	973	6.13	165	444	-	-	[Zhang *et al*. 2006][89]
SPS	11.5	1000	5	170	578	1.95	0.23	[Wang *et al*. 2003][90]
SPS + AM	6	973	6.18	188	573	-	-	[Zhou *et al*. 2002][87]
RTGG	-	1060	3.85	178	823	-	-	[Tani *et al*. 2003][91]

Tableau 1 : Propriétés thermoélectriques des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ relevées dans la littérature

8. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre des notions générales sur la thermoélectricité et l'état de l'art dans le domaine des matériaux thermoélectriques. Il en ressort que l'efficacité de conversion énergique dépend de la qualité des matériaux définie par le facteur de mérite *ZT* auquel sont reliés le coefficient Seebeck et les conductivités électrique et thermique. Ces trois propriétés interdépendantes varient toutes en fonction de la concentration des porteurs de charge. L'optimisation d'un de ces paramètres est donc contrebalancée par la dégradation de l'autre. Cependant, de nombreuses 'stratégies' ont été mises en place dans le but d'améliorer *ZT*. En effet, de nombreux matériaux ont été explorés pour leurs propriétés thermoélectriques et de nouveaux ont été découverts. Deux principales approches ont été utilisées : consolider la microstructure de ces matériaux en employant différents procédés d'élaboration et/ou modifier leur composition chimique en les dopant. Ainsi, de nombreux matériaux non oxydes sont reportés posséder des valeurs *ZT* remarquables, mais à basse température et/ou sur des gammes de température très restreintes.

Les oxydes sont considérés avec grand intérêt du fait de leurs performances à haute température et ce sur des plages assez larges. L'oxyde $Ca_3Co_4O_9$ est réputé avoir des propriétés thermoélectriques remarquables, et donc du fait de sa grande stabilité thermique et chimique à haute température sous air, ce composé s'impose comme l'un des candidats les plus sérieux pour les applications énergétiques futures. Il possède un fort coefficient Seebeck coexistant avec une faible résistivité; l'existence des états bas spin pour Co^{3+}/Co^{4+} et la structure de bande associée aux orbitales t_{2g} en seraient l'origine. Ce composé présente également une conductivité thermique plus faible que Na_xCoO_2. Une valeur de *ZT* très intéressante est obtenue pour ses monocristaux. Cependant leur taille trop faible ne permet d'envisager aucune application pratique. Les efforts se sont donc orientés vers les polycristaux pour lesquels des procédés de synthèse et de mise en forme ont été explorés en vue de leur optimisation. Le frittage conventionnel s'est avéré inadapté du fait de la forte porosité, du nombre important des joints de grains et l'absence de texture. Ces trois points faibles se conjuguent pour détériorer les propriétés thermoélectriques et mécaniques. Le frittage flash et le pressage à chaud sont efficaces pour la densification et la texturation de ces matériaux, et donc pour l'amélioration de leurs propriétés thermoélectriques. Cependant une forte disparité est observée entre les résultats reportés, et aucune étude portant sur la tenue mécanique n'a été menée à notre connaissance. Les paramètres régissant les performances de ces matériaux ne semblent pas être bien contrôlés et aucune évaluation de la fiabilité n'a été

publiée. L'optimisation de ces céramiques reste donc très incomplète pour envisager leur intégration dans les modules thermoélectriques dans des conditions fiables.

Références

[1] T. J. Seebeck, Magnetic Polarization of metals and minerals, Abhand. Deut. Akad. Wiss, Berlin, (1822).

[2] J. C. Peltier, Ann. Chem. 1834, LVI, 371.

[3] A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch, London, (1957).

[4] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 91, (1851).

[5] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995).

[6] E. Altenkirch, Phis. Z., 10, (1909) 560.

[7] E. Altenkirch, Phis. Z., 12, (1911) 920.

[8] H. J. Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration, Plenum Press, New York, NY, (1964).

[9] H. J. Goldsmid, R. W. Douglas, Br. J. Appl. Phys., 5, (1954) 386.

[10] A. F. Ioffe, S. V. Airapetyants, A. V. Ioffe, N. V. Kolomoets, L. S. Stilbans, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 106, (1956) 931.

[11] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Phys. Rev. B, 56, (1997) R12685-12687.

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

[13] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F.Studer, B. Raveau, Phys. Rev. B, 62, (2000) 166-175.

[14] K. Matsubara, in Twenty-first International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, ICT'02, 418 (2002).

[15] J. A. Paradiso, T. Starner, "Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronics," Pervasive Computing, IEEE, 4, (2005) 18-27.

[16] M. Kishi *et al* "Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source"; Proceedings 18th International conference on thermoelectrics. Baltimore 1999. IEEE Catalog N° 99TH8407 p301-307.

[17] K.I. Uemura, private communication Dec 2001.

[18] T. Douseki, Y. Yoshida, F. Utsunomiya, N. Itoh, and N. Hama, "A batteryless wireless system uses ambient heat with a reversible-power-source compatible CMOS/SOI DCDC converter," presented at Solid-State Circuits Conference, 2003. Digest of Technical Papers. ISSCC. 2003 IEEE International, 2003.

[19] F. J. DiSalvo, Science, 285, (1999) 703.

[20] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, Mat. Res. Bull., 31, (2006)188.

[21] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, Thermoelectrics, Basic principles and new materials developments, Springer, New York, NY, (2001).

[22] G. J. Snyder, T. S. Ursell, Phys. Rev. Lett., 91, (2003) 148301.

[23] G. D. Mahan, Solid State Physics, Academic Press, 51, (1998) 81.

[24] N. F. Mott, H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Dover Publications Inc., New York, NY, (1958).

[25] G. D. Mahan, J. O. Sofo, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 93, (1996) 7436.

[26] T. K. Reynolds, J. G. Bales, R. F. Kelley, F. J. DiSalvo, in Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials, Beyond Bismuth Telluride (Eds.: M. G. Kanatzidis, S. D. Mahanti, T. P. Hogan), Kluwer Academic/Plenum Publishers, Traverse City, MI., (2002).

[27] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York City, NY, (1996).

[28] L. W. Whithlow, T. Hirano, J. Appl. Phys., 78, No.9, (1995) 5460.

[29] M. Gerl, J. Issi, Physique des matériaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997.

[30] D. G. Cahill, R. O. Pohl, Ann. Rev. Phys. Chem., 39, (1988) 93.

[31] G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, Annu. Rev. Mat. Sci., 29, (1999) 89.

[32] I. Oftedal, Z. Kristallogr., A 66, (1928) 517.

[33] D. T. Morelli, G. P. Meisner, J. Appl. Phys., 77, (1995) 3777.

[34] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, Science, 272, (1996) 1325.

[35] A. Borshchevsky, T. Caillat, J. P. Fleurial, International Conference on Thermoelectrics, 15th, (1996) 112.

[36] B. C. Sales, in Handbook on the Physics and the Chemistry of Rare earths, Vol. 33 (Eds.: J. K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky), Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 2003.

[37] G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. I. Littleton, T. M. Tritt, Appl. Phys. Lett., 77, (2000) 1855.

[38] J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, L. Chen, X. Tang, T. Hirai, J. Appl. Phys., 91, (2002) 3698.

[39] X. F. Tang, L. D. Chen, J. Wang, Q. J. Zhang, T. Goto, T. Hirai, J. Alloys Compd., 394, (2005) 259.

[40] M. Puyet, A. Dauscher, B. Lenoir, M. Dehmas, C. Stiewe, E. Muller, J. Hejtmanek, J.Appl. Phys., 97, (2005) 083712.

[41] E. A. Skrabek, D. S. Trimmer, in CRC Handbook of Thermoelectrics (Ed.: D. M.Rowe), CRC Press, Boca Raton, FL, (1995) 267.

[42] D.-Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C.Uher, M. G. Kanatzidis, Science, 287, (2000)1024.

[43] D.-Y. Chung, T. P. Hogan, M. Rocci-Lane, P. Brazis, J. R. Ireland, C. R. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc., 126, (2004) 6414.

[44] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K.27 Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, Science, 303, (2004) 818.

[45] P. F. P. Poudeu, J. D'Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan, M. G. Kanatzidis, Angew. Chem. Int. Ed., 45, (2006) 3835.

[46] B. Abeles, D. S. Beers, G. D. Cody, Phys.Rev., 125, (1962) 44.

[47] O. Yamashita, N. Sadatomi, J. App. Phys., 88, (2000) 245.

[48] M. Beekman, G. S. Nolas, Physica B, 383, (2006) 111.

[49] K. Kishimoto, K. Akai, N. Muraoka, T. Loyanagi, M. Matsuura, Appl. Phys. Lett., 89, (2006) 172106.

[50] H. Lange, Phys. Stat. Sol. B, 201, (1997) 3.

[51] M. Ohta, S. Hirai, “Synthesis and thermoelectric properties of ternary rare-earth sulfides LnGdS3 and LnCuS2 (Ln:Nd, and Sm)”,The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).

[52] A. Shakouri, L. Sukan, “Thermoelectric power factor for electrically conductive polymers,”The 18th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Baltimore, MD, 402, (1999).

[53] A. Casian, J. Thermoelec., 3, (1996) 5.

[54] W.J. Weber, C.W. Griffin and L. Bates, J. Am. Ceram. Soc., 70 (4), (1987) 265–270

[55] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Egushi, H. Arai, J. Appl. phys, 79, (1996) 1816.

[56] M. Ohtaki, Présentation Orale, 2nd workshop on anisotropic materials, Gebze (Turkey) (2008).

[57] D. Bérardan, E. Guilmeau, A. Maignan, B. Raveau, Sol. Stat. Comm., 146, (2008) 97.

[58] M. von Jansen, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 408, (1974) 104.

[59] J. Molenda, C. Delmas and P. Hagenmuller, Sol. Stat. Ionics, 9 & 10, (1983) 431.

[60] T. Tanaka, S. Nakamura, and S. Iida, Jpn. J. Appl. Phys., 33, (1994) 581.

[61] H. Yakabe, K. Kikuchi, I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Proceedings of the 16th International Conference on Thermoelectrics, Dresden (1997).

[62] A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii, I. Terasaki, J. Appl. Phys., 96, (2004) 931.

[63] K. Takahata, Y. Iguchi, D. Tanaka, T. Itoh, I. Terasaki, Phys. Rev.B., 61, (2000) 12551.

[64] K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys.,40, (2001) 4644.

[65] F. Rivadulla, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, Phys. Rev. B, 68, (2003) 075108.

[66] B. C. Sales, R. Jin, K. A. Aholter, P. Khalifah, G. M. Veith, D. Mandrus, Phys. Rev. B, 70, (2004) 174419.

[67] M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y.Wang, M. L. Foo, S.Watauchi, R. A. Pascal, R. J. Cava, N. P. Ong, Nat. Mat., 5, (2006) 537.

[68] M. Blangero, R. Decourt, D. Carlier, G. Ceder, M. Pollet, J. P. Doumerc, J. Darriet, C. Delmas, Inorg. Chem., 44, (2005) 9299.

[69] M. Shizuya, M. Isobe, Y. Baba, T. Nagai, M. Osada, K. Kosuda, S. Takenouchi, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi., cond-mat., (2005) 0510031.

[70] H. Leligny, D. Grebille, O. Pérez, A. Masset, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc., 2, (1999) 409.

[71] E. Woermann, A. Muan, J. Inorg. Nuc. Chem., 32, (1970) 1455.

[72] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, H. Yamada, J. Mater.Chem., 9, (1999) 1659.

[73] M. Shikano, J. Funahashi, App Phys. Lett., 82, (2003) 1851-1853.

[74] S. Bhattacharya, D.K. Aswal, A. Singh, C. Thinaharan, N. Kulkarni, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, J. Cryst. Growth, 277, (2005) 246-251.

[75] P.M. Chaikin, G. Beni, Phys. Rev. B, 13, (1976) 647.

[76] J.-P. Doumerc, J. Sol. Stat. Chem., 110, (1994) 419.

[77] W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, Phys. Rev. B, 62, (2000) 6869.

[78] I. Terasaki, Layered cobalt oxides as a thermoelectric materials, Department of Applied Physics, Waseda University, Tokyo 169-8555, Japan.

[79] D. J. Singh, PRB. 61, (2000) 3397.

[80] D. Nagahama, T. Tani, Y. Masuda, H. Itahara, T. Yonesawa, K. Koumoto, 21st Int. Thermoelectr. Proc., Long Beach (2002).

[81] R. Robert, S. Romer, A. Reller, A. Weidenkaff, Adv. Engineering Mat., 7, No.5, (2005).

[82] M. Prevel, B. Ouladdiaf, J.G. Noudem, S. Lemonnier, Y. Klein, S. Hébert, D. Chateigner. J Appl Phys., 98, (2005) 093706.

[83] J.G. Noudem. J. Eur. Ceram. Soc., 29, (2009) 2659–2663.

[84] G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, Q. Pu, B. Liu, Sol. Stat. Comm., 124 (2002) 73–76.

[85] M. Mikami, E. Guilmeau, R. Funahashi, K. Chong, D. Chateigner, J. Mat. Res., 20(9), (2005) 2491–2497.

[86] H.Q. Liu, X.B. Zhao, T. J. Zhu, Y. Song, F. P. Wang, Current App. Phys., 9, (2009) 409-413.

[87] Y. Zhou, I. Matsubara, S. Horii, T. Takeuchi, R. Funahashi, M. Shikano, J.I. Shimoyama, K. Kishio,W. Shin, N. Izu, N. Murayama, J. Appl. Phys., 93, (2003) 2653-2658.

[88] F.P. Zhang, Q.M.Lu, J. X. Zhang, Physica B, 404, (2009) 2142–2145.

[89] Y. Zhang, J. Zhang, Q. Lu, Ceram. Int., 33, (2007) 1305–1308.

[90] D. Wang, L. Chen, Q. Wang, J. Li, J. Alloy. Comp., 376, (2004) 58–61.

[91] T. Tani, H. Itahara, C. Xia, J. Sugiyama, J. Mater. Chem., 13, (2003) 1865–1867.

Chapitre II

Procédés d’élaboration - Techniques de caractérisations microstructurales et thermoélectriques

1. Le frittage

1.1. Généralités

Le frittage constitue généralement la troisième étape de l'élaboration d'une céramique après la synthèse de la poudre et sa mise en forme à froid. Il correspond à la consolidation thermique d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. Au cours du cycle thermique, la microstructure se met en place par transport de matière entre grains, ce qui minimise les excès d'énergies d'interface et s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité. Cela se manifeste macroscopiquement par un phénomène de retrait par rapport au matériau cru.[1,2] Pour les matériaux qui se décomposent avant de fondre, le frittage est un moyen incontournable pour produire des céramiques à des températures inférieures aux températures de fusion ou de décomposition.

Le frittage d'un compact pulvérulent est une transformation thermodynamiquement irréversible qui, d'un point de vue énergétique, s'exprime par la diminution de l'énergie de surface du système (surface libre des grains et surface des pores ouverts et fermés). L'énergie de surface *E'* s'exprime en fonction de la tension de surface solide/vapeur γ_{sv}, de la tension de surface solide/solide γ_{ss} et de leurs aires respectives A_{sv} et A_{ss}, comme l'énonce l'équation suivante :

$$E' = A_{sv}\gamma_{sv} + A_{ss}\gamma_{ss} \qquad \text{(II.1)}$$

Considérons le cas simple d'un système de disques arrangés sur un réseau carré, où $\gamma_{ss} < \gamma_{sv}$. Sur l'état initial (cru) les aires des interfaces A_{ss} (joints de grains pour les céramiques) sont très faibles alors que les surfaces A_{sv} sont considérables (Figure 1).

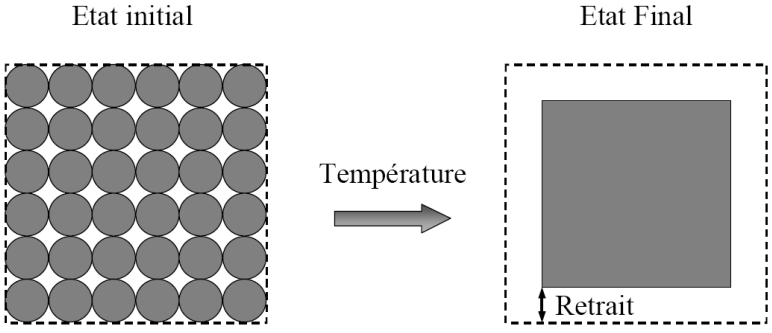


Figure 1 : Augmentation des surfaces solide/solide et réduction des surfaces solide/vapeur entraînant la diminution de l'énergie de surface du système.

Sous l'action de la chaleur, la matière se déplace. La taille des interfaces solide/solide augmente et les surfaces solide/vapeur diminuent. La diminution d'énergie induite par la diminution des surfaces A_{sv} étant plus importante que l'augmentation de l'énergie solide/solide, l'énergie de surface totale *E'* diminue.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue trois types de frittage:

i) *le frittage en phase liquide* qui utilise la fusion partielle ou totale d'un matériau pulvérulent ayant au moins deux constituants. L'un d'eux doit être susceptible de fondre à la température de frittage, conduisant ainsi à l'apparition d'une phase liquide dont l'écoulement par capillarité favorise le réarrangement des particules, forme des ponts liquides entre les grains et les amène au contact les uns des autres. Il en résulte une densification du matériau.[3,4]

ii) *la vitrification* qui correspond à l'apparition, lors du chauffage, d'une phase vitreuse en quantité suffisante pour combler la porosité.

iii) *le frittage en phase solide*, qui nous intéresse dans notre étude, durant lequel tous les constituants restent solides, c'est-à-dire qu'il n'y a fusion d'aucun des constituants du matériau cru de départ, au cours du cycle thermique.[5-6]

1.2. Les mécanismes de transport de matière lors du frittage en phase solide

Au cours du frittage en phase solide, le transport de matière est directement relié aux courbures des surfaces qui génèrent des contraintes à l'intérieur des grains. Ces contraintes sont mises en évidence au moyen de la loi de Laplace. Dans le cas général de deux phases 1 et 2 séparées par une surface courbe, il existe de part et d'autre de celles-ci une différence de pression ΔP :

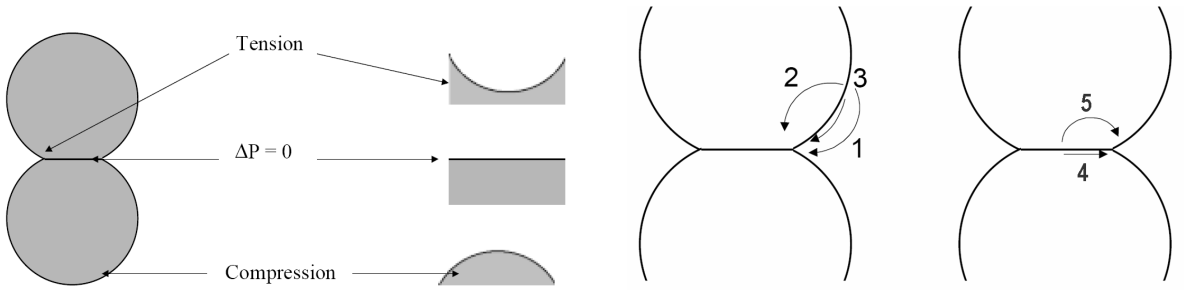
$$\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma\left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right) \qquad \text{(II.2)}$$

Ici, *r'* et *r''* sont les rayons de courbure principaux de l'interface en un point donné, et γ la tension de surface de cette interface. Dans le cas où la phase 1 représente un grain et la phase 2 une phase vapeur en équilibre avec celui-ci, la différence de pression subie par la matière, sous une surface courbe, par rapport à celle qu'elle subirait sous une surface plane P_∞ est donnée par l'expression :

$$\Delta P = P_1 - P_\infty = \gamma_{sv}\left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right) \qquad \text{(II.3)}$$

Avec γ_{sv} est la tension de surface solide/vapeur.

La différence de pression ΔP est positive si les centres de courbures se trouvent dans la phase 1 (r' et r'' positifs). Ainsi, comme l'illustre la figure 2a, la matière peut être considérée comme en 'compression' en dessous d'une surface concave alors qu'elle est en 'tension' en dessous d'une surface convexe. Enfin, quel que soit le mécanisme, celui-ci va être orienté par le signe des rayons de courbure.



(a) **(b)**

Figure 2 : Schémas illustratifs **(a)** des gradients de contraintes appliquées à la matière en fonction du type de courbure, **(b)** des chemins de diffusion depuis la surface des grains (à gauche) et depuis le joint de grain (à droite) au cours du frittage de deux grains.

Les transports de matière auront tendance à converger vers les ponts de jonction entre les grains (joints de grains) qui sont en tension, soit depuis le joint de grain, soit depuis la surface des grains. Différents chemins de diffusions pourront donc être empruntés : [2]

- A partir de la surface des grains (Figure 2b), la matière peut diffuser par voie gazeuse; on parle alors de *processus d'évaporation-condensation* (1) ou de *diffusion gazeuse*. La matière peut aussi passer par l'intérieur des grains, on parle alors de *diffusion en volume* (2). Enfin, la matière peut aussi passer par la couche superficielle du matériau, il s'agit alors de *diffusion superficielle* ou de *diffusion de surface* (3).
- A partir du centre de joints des grains, la matière peut passer par le joint de grain, ce qui correspond à *une diffusion aux joints de grains* ou *diffusion de Coble* (4). La diffusion en volume peut aussi avoir lieu dans ce cas, ce qui correspond à *la diffusion de Nabarro-Herring* (5).

- Finalement, sous l'action d'une contrainte extérieure, ou pour les matériaux amorphes, il existe un autre mécanisme : *l'écoulement visqueux*.

Chacun de ces processus a des conséquences différentes sur l'évolution de la microstructure du matériau fritté. Deux types d'effets peuvent ainsi survenir suivant la source de la matière. Lorsque la matière provient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation des joints des grains), sans changer de dimensions (le centre des grains ne bouge pas), il s'agit alors de processus non densifiant. Les grains qui étaient tangents au départ le restent. Si, par contre la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion du matériau implique que peu à peu les grains se rapprochent, il y a alors simultanément consolidation et retrait[2]. La mise en évidence expérimentale de ces différents mécanismes est possible en suivant par exemple l'évolution de la surface spécifique en fonction de la densité du matériau.

1.3. Frittage conventionnel et frittage sous charge

Le frittage conventionnel s'emploie lorsqu'on fritte naturellement un matériau pulvérulent, c'est à dire sans sollicitation externe. Il se distingue du frittage contraint ou sous charge qui fait référence à un processus durant lequel l'évolution du frittage est modifiée par une sollicitation mécanique.

Le procédé de frittage peut être modifié afin de produire la microstructure du matériau qu'on souhaite obtenir. Par exemple, les procédés de pressage à chaud HP (Hot Pressing) et de pressage isostatique à chaud HIP (Hot Isostatic Pressing) sont réputés pour leur capacité à densifier les matériaux. Mais, de nouvelles méthodes, permettant un frittage très rapide des matériaux, émergent : la méthode novatrice du frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering) est déjà éprouvée au Japon (plus de 200 machines en fonctionnement) et assez récente en France (5 machines en activité). Notons également l'émergence du frittage par micro-onde connu pour ses très courts temps de consolidation.

Le frittage est influencé par plusieurs facteurs :

i) caractéristiques propres à la poudre utilisée : morphologie, dimensions, pureté, etc.

ii) conditions de frittage : température, vitesse de chauffe et de refroidissement, temps de maintien, pression, etc.

iii) nature d'atmosphère : vide, atmosphère réductrice, oxydante ou inerte.

La consolidation par frittage peut être succinctement décrite en trois principales étapes comme le montre la figure 3:[7]

i) La première étape consiste en la formation plus ou moins rapide des ponts ou cous de matière entre les grains (joints de grains), et leur croissance. Généralement, ces deux phénomènes sont activés par des mécanismes de diffusion, évaporation-condensation, déformation plastique et/ou écoulement visqueux. Cette étape est supposée terminée lorsque la taille de ces ponts atteint 20 à 25% du diamètre des grains. Pour un compact pulvérulent avec une compacité initiale de l'ordre de 50 - 60% de la densité théorique, cette étape pourrait entrainer une densification d'environ 15%.

ii) Une fois que les ponts entre grains sont suffisamment développés, il reste entre eux des cavités appelées pores qui ont atteint leur taille d'équilibre, régie par l'énergie de surface. Ces pores sont interconnectés et forme une porosité continue. La deuxième étape concerne donc l'élimination de cette porosité 'ouverte' en vue de densifier le matériau. Un certain nombre de cavités devient instable et des pores isolés restent avant le dernier stade de frittage. Il est généralement admis que la fin de ce deuxième stade correspond à une densification d'environ 90% de la densité théorique.

iii) La troisième et dernière étape varie selon les matériaux, mais elle correspond en général à la disparition quasi-complète de la porosité résiduelle dite fermée, constituée des alvéoles et vides séparés les uns des autres, pour se rapprocher de l'état d'un matériau parfaitement dense. Il est important de noter qu'au cours de cette étape, une croissance granulaire peut se produire.

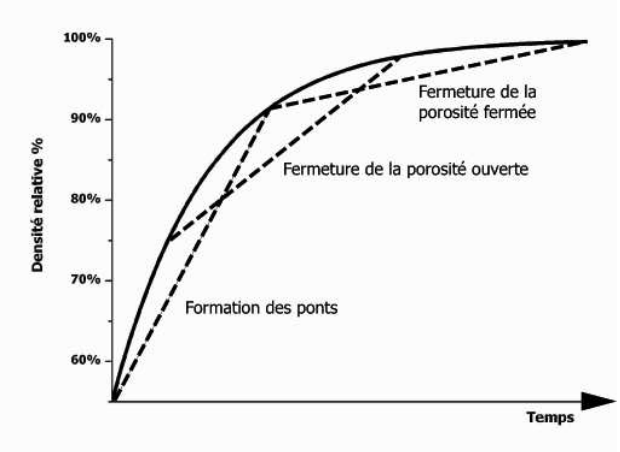


Figure 3 : les étapes de consolidation par frittage.[7]

2. Choix du procédé de mise en forme

Nous avons vu dans le chapitre I, que les matériaux polycristallins $Ca_3Co_4O_9$, consolidés par frittage conventionnel, ont été reportés avec de faibles propriétés thermoélectriques et mécaniques. Cela tire son origine du fait que ces matériaux se densifient très peu sous la seule action de la chaleur, et aucune orientation privilégiée des grains ne se produit sans sollicitation externe. Effectivement, la densité des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ frittées naturellement, dans bon nombre des travaux reportés (Chapitre I), ne dépasse pas 60% de la densité théorique, et l'orientation des grains observée est complètement aléatoire. Les valeurs de résistivité obtenues sont élevées et conduisant à des niveaux des facteurs de puissance (PF) et de mérite (ZT) très insuffisants. Il semble donc naturel d'associer à l'action de la chaleur une sollicitation mécanique très directive. Celle-ci permettra d'éliminer davantage la porosité résidant dans les compacts crus de $Ca_3Co_4O_9$ d'une part, et d'aligner les grains suivant une direction privilégiée, d'autre part. Cet alignement permettra de mettre en place une texture au sein du massif $Ca_3Co_4O_9$ dans le but de réduire la résistivité électrique. La texture associée au caractère lamellaire des grains de ces céramiques entraînera une forte anisotropie qui pourrait être exploitée avantageusement pour améliorer leurs performances et fiabilité. Enfin, la croissance granulaire réduira la densité des joints de grains, c'est-à-dire minimisera le nombre de barrières au passage du courant et les zones qui affectent négativement la tenue mécanique de ces matériaux.

Par ailleurs, de nombreux travaux (Chapitre I) ont montré que les procédés HP comme SPS permettent l'élaboration des céramiques denses $Ca_3Co_4O_9$ et texturées avec une amélioration des propriétés thermoélectriques.

3. Pressage à chaud, HP (Hot Pressing)

3.1. Principe

Le pressage à chaud consiste en l'application d'un cycle thermomécanique à un compact pulvérulent pré-préparé (cru) afin de consolider sa structure. Il combine simultanément deux effets : l'effet de la température permettant le 'soudage' des grains entre eux *via* la formation des ponts ou cous (joints des grains), et celui d'une contrainte mécanique uniaxiale, relativement faible (quelques dizaines de MPa), permettant d'éliminer davantage la porosité. Au cours du pressage à chaud, aucun blocage latéral de l'échantillon n'est exercé, ce qui

permet une déformation latérale libre de celui-ci. La température de frittage est choisie légèrement inférieure à la température de décomposition de la phase $Ca_3Co_4O_9$. Sous l'action de ces deux paramètres extrinsèques (température et pression), les particules de céramiques $Ca_3Co_4O_9$ sous forme lamellaire subissent des rotations pour s'orienter suivant une direction préférentielle perpendiculaire à l'axe du pressage (Figure 4). Au cours du frittage, la taille latérale des grains augmente alors que leur épaisseur diminue.

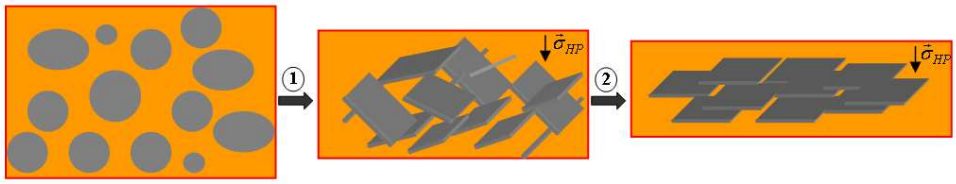


Figure 4 : Pressage à chaud des céramiques : **(1)** densification et transformation en lamelles 'plaquettes' **(2)** alignement des plaquettes suivant l'axe du pressage.

3.2. Appareillage

L'installation expérimentale du pressage à chaud comprend une presse uniaxiale pneumatique de capacité maximale de 50 kN, équipée d'une régulation électronique de la force, et un four sous air permettant une température maximale de 1500°C, fabriqué par la société AET Technologie (Meylan 38). Le four est composé de deux coquilles symétriques articulées qui, lorsqu'elles sont fermées, forment une cavité cylindrique avec des ouvertures pour permettre le passage des axes de chargement. Chacune de ces coquilles renferme une résistance en Super Kanthal® assurant un chauffage radial. La pression est transmise à l'échantillon *via* un piston (en Inconel) de poussée 'mobile', l'échantillon étant placé sur le piston de contre poussée fixe. Le thermocouple de consigne placé dans la zone chaude est utilisé pour la régulation de la température ; un second thermocouple placé à proximité de l'échantillon sert à la mesure.

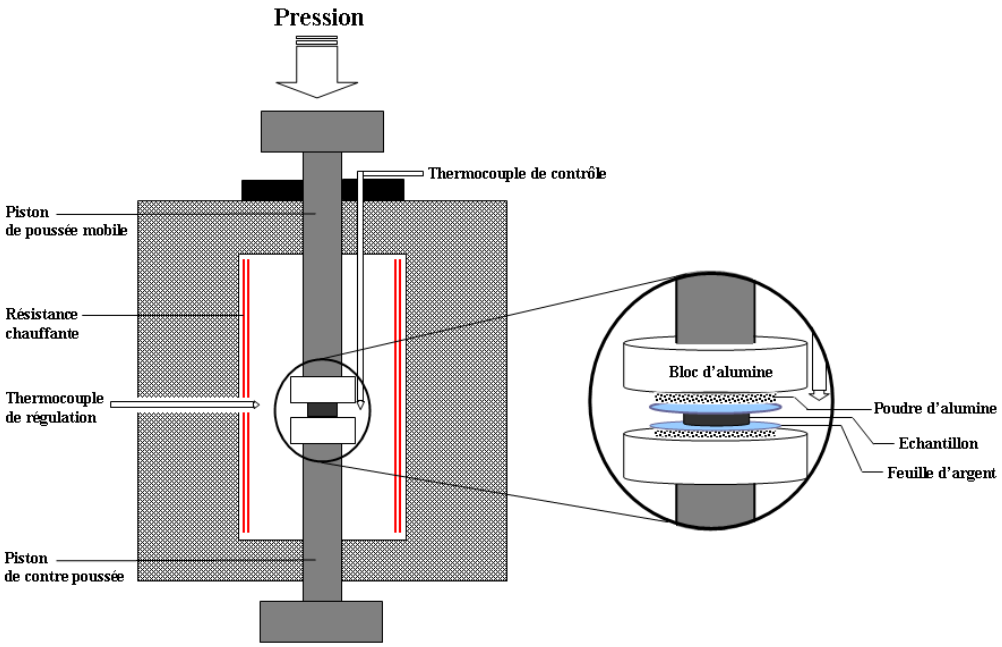


Figure 5 : Dispositif du pressage à chaud HP

3.3. Cellule de travail

Dans une première configuration du dispositif de pressage, l'effort étant appliqué sur la pastille *via* des blocs cylindriques d'alumine denses. Le diamètre est choisi en fonction de la taille initiale et de la déformation attendue de l'échantillon. Mais lors du pressage à chaud des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ à des températures et sous des pressions atteignant 920°C et 30 MPa, respectivement, nous avions constaté que la pastille reste collée à ces blocs d'alumine (réaction possible entre l'alumine et l'échantillon).

Pour éviter cela, nous avons placé la pastille entre deux feuilles d'argent de faible épaisseur (e ~ 125 µm) facilement déformables. Ensuite, nous avons saupoudré une poudre grossière d'alumine (ϕ ~ 63 µm) entre ces feuilles d'argent et les blocs d'alumine pour pouvoir séparer l'un de l'autre après le frittage. La récupération de l'échantillon est ainsi effectuée avec délicatesse par un décollement souple et lent en torsion des feuilles d'argent.

3.4. Cycle de pressage à chaud

L'élaboration des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ par pressage à chaud est optimisée en cernant les trois principaux paramètres de frittage, à savoir : la pression uniaxiale appliquée, la température du palier et le temps de maintien. Le profil choisi pour l'optimisation de ces céramiques en fonction de chacun de ces paramètres pris séparément est illustré dans la figure 6.

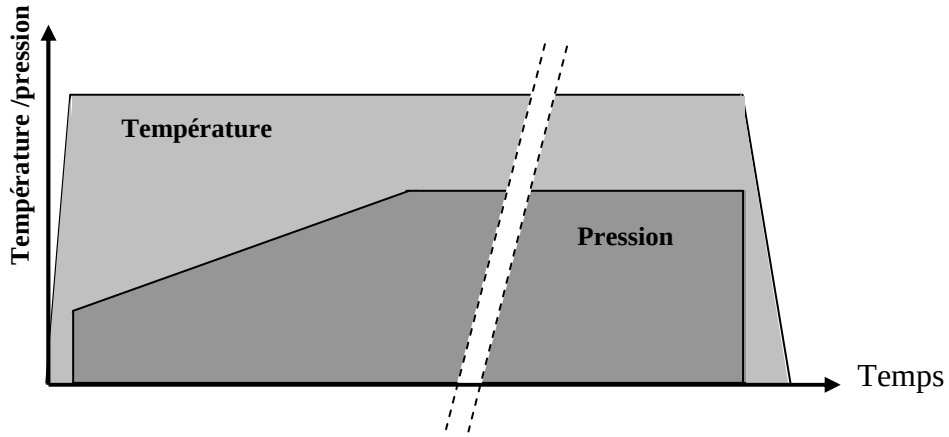


Figure 6 : Cycle du pressage à chaud appliqué aux pastilles $Ca_3Co_4O_9$

La force est appliquée dès que la température du palier est atteinte, et les deux sont maintenues constantes le long du cycle thermomécanique. Cette force est retirée avant que le refroidissement débute afin d'éviter la fissuration de l'échantillon.

Il a été montré, dans le travail de thèse de M. Prevel[8], que les conditions optimales de frittage par HP permettant d'atteindre les meilleures valeurs de la force de texture et de la densité des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ sont : 900°C, 28 MPa et 24 heures. La température de travail a été choisie légèrement inférieure à celle de décomposition de la phase $Ca_3Co_4O_9$ qui est de l'ordre de 926°C.[9] Le temps du maintien (24 h) retenu est nécessaire pour une croissance granulaire suffisante pour le développement des plaquettes et leur alignement. Après un re-calibrage de la presse, il a été décidé de mener une étude en contrôlant la force appliquée et en fixant la température et le temps du palier aux valeurs reportées. En effet, des céramiques massives $Ca_3Co_4O_9$ ont été élaborées sous différentes pressions relativement faibles (0 - 30 MPa). Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à 150°C/h pour tous les

échantillons préparés par ce procédé. Les propriétés de ces échantillons seront comparées avec celles obtenues pour les échantillons élaborés par SPS (Chapitres III et IV).

3.5. Préparation d'une céramique $Ca_3Co_4O_9$ par HP

La poudre $Ca_3Co_4O_9$ est synthétisée par la réaction conventionnelle à l'état solide à partir d'un mélange préparé en proportions stœchiométriques de l'oxyde Co_3O_4 (9,6325g) et du carbonate $CaCO_3$ (9,0086g). Ces précurseurs sont mélangés dans des conditions sèches pendant 30 minutes et calcinés à 900°C pendant 24 heurs afin de favoriser la décomposition des carbonates et d'obtenir en conséquence la phase $Ca_3Co_4O_9$.

Pour chaque échantillon, 6 g de la poudre $Ca_3Co_4O_9$ synthétisée ont été d'abord pressés à 90 MPa à froid sous forme d'une pastille de 25 mm de diamètre et environ 4.4 mm d'épaisseur. La pastille ainsi obtenue est introduite dans le dispositif du pressage à chaud HP (Figure 5) pour l'étape de consolidation.

Sous l'effet de la température et la pression, la pastille, initialement placée entre les deux rondelles d'alumine, subit une déformation importante avec orientation et glissement relatifs des grains lamellaires. Cette déformation par fluage est telle qu'une quantité de matière est 'repoussée' en périphérie de la pastille conduisant à une céramique très inhomogène dans l'épaisseur : les bords sont épais, fissurés et faiblement denses alors que la zone du centre constitue un domaine plus dense et texturé. L'épaisseur finale au centre de celui-ci varie de 4.4 à 0.4 mm en fonction de la pression appliquée. Plus l'échantillon est dense et texturée plus l'épaisseur est faible, ce qui rend la céramique plus fragile et inadaptée tant pour les différentes caractérisations que pour envisager son intégration dans les modules thermoélectriques.

4. Frittage Flash SPS (Spark Plasma Sintering)

Les cycles thermomécaniques du frittage par HP constituent l'un des inconvénients limitant l'utilisation de cette technique. La tendance s'oriente donc vers les méthodes de chauffage rapide innovantes. C'est ainsi que le procédé non conventionnel du frittage flash, SPS (Spark Plasma Sintering) suscite un grand intérêt et connaît une montée en puissance quant à la consolidation des différents types des matériaux. Cela s'explique principalement par sa capacité à augmenter de façon significative les cinétiques de frittage. Le SPS est similaire au

pressage à chaud mais avec un mode de chauffage différent. Le SPS utilise le courant électrique pseudo-pulsé pour chauffer le matériau.

4.1. Un peu d'histoire…

Les origines du procédé employant le courant électrique pour activer le frittage des matériaux remontent aux années 30 quand Taylor[10] utilisa un courant continu pour consolider le carbure de tungstène. Lenel[11] développa cette technique en 1955 en appliquant une pression pendant le passage d'un courant électrique de forte intensité sous faible voltage. A la fin des années 50, sont apparus les premiers brevets[12,13] portant sur les appareillages délivrant des courants électriques pulsés intenses. En 1966, Inoue déposa un brevet sur un procédé nommé Spark Sintering présentant le frittage basé sur le passage d'un courant pulsé[14-15]. Ensuite, dans les années 70, Saito *et al*. ont étudié le procédé de Compactage par Décharge Capacitive (Electric Discharge Compaction) pour une poudre de titane sous pression[16]. Pour ce procédé, le chauffage est assuré par l'application des décharges électriques d'une durée de 5 à 30 s sur la poudre. L'échantillon a ainsi été fritté avec un courant de 1 kA appliqué pendant une durée de quelques secondes sous faible charge (10 MPa). Au cours des années 80, des études sur le frittage des céramiques oxydes ont conduit à une évolution vers une matrice et des poinçons en graphite. Johnson *et al.*[17] ont observé qu'un chauffage rapide minimise la diffusion en surface et augmente le taux de densification. Une deuxième génération d'équipements a été développée à l'échelle du laboratoire avec un courant limité à 800 A. L'équipement de troisième génération est apparu au Japon durant les années 90 où le frittage flash SPS a considérablement évolué[18]. La quatrième génération SPS a finalement vu le jour, dotée d'un contrôle automatique très développé permettant d'appliquer des intensités du courant jusqu'à 20 000 A. Le dispositif est commercialisé par le groupe japonais Syntex-Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Parmi de nombreux dispositifs commerciaux, on peut citer: PECS (Pulse Electric Current Sintering), PAS (Plasma Activated Sintering) développé par Sodick Co. Ltd, SPS (Spark Plasma Sintering) marque déposée par Sumitomo Coal mining et FAST (Field Assisted Sintering Technique) développé par la société allemande FCT system GmbH. Le principe est similaire pour tous puisqu'il est basé sur l'application d'un courant électrique pour chauffer le matériau soumis à une contrainte mécanique uniaxiale, certes avec des différences majeures provenant essentiellement du mode d'application du courant électrique.

4.2. Principe et appareillage

Le SPS est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel HP car le matériau à consolider est soumis concomitamment à un cycle thermique et à une contrainte uniaxiale durant le frittage. La différence majeure réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe dans le cas du procédé SPS mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif), appliqué *via* des électrodes, passe, dans les cas appropriés, à travers l'échantillon (Figure 7). En effet, des séries de pulses de courant continu entrecoupés de temps morts d'intensité et tension variables sont transportées au sein même de l'échantillon et/ou de la matrice (moule), selon la nature du matériau (conducteur, semi-conducteur ou isolant), de manière à atteindre la température de frittage souhaitée. La forme des pulses varient suivant les constructeurs des machines. Ainsi, la durée du pulse dans une machine FCT par exemple peut varier entre 1 et 255 ms et la durée du temps mort entre 0 et 250 ms. Les vitesses de montée en température sont élevées et peuvent atteindre 1000°C/min tout en assurant un bon transfert de la chaleur à l'échantillon.

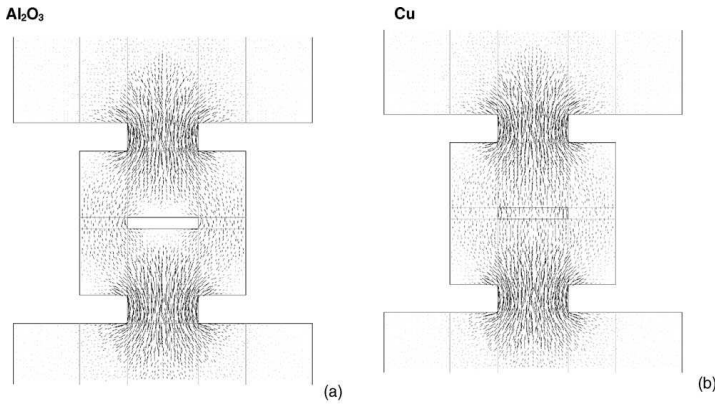


Figure 7 : Distributions des lignes de courants lors de la densification de **(a)** l'alumine ou **(b)** du cuivre.

La poudre est introduite dans une enceinte en graphite, souvent appelé 'moule', composée d'une matrice et deux pistons (Figure 8). Elle est généralement en graphite mais peut être également en acier ou en carbure ultra-dur (type WC-Co). Le graphite peut supporter en routine des températures avoisinant 2000°C et des pressions allant jusqu'à 200 MPa alors que l'acier ou le carbure limitent les températures de frittage à 500 et 700°C, respectivement, mais permettent l'application des pressions beaucoup plus importantes (quelques centaines de MPa).

Il est d'usage, pour le frittage des céramiques, de placer une feuille en graphite sur la paroi interne de la matrice afin d'éviter toute réaction entre l'enceinte et le matériau, d'une part, et de faciliter le démoulage de l'échantillon après l'étape de consolidation d'autre part.

Une fois la poudre mise dans le moule, celui-ci est placé entre deux blocs 'spacers', servant à la fois pour le pressage et comme électrodes pour l'application du courant électrique, dans une chambre permettant d'effectuer le frittage sous vide. Le frittage peut également s'effectuer sous atmosphère neutre (azote, argon, etc.), voire sous un mélange argon-hydrogène.

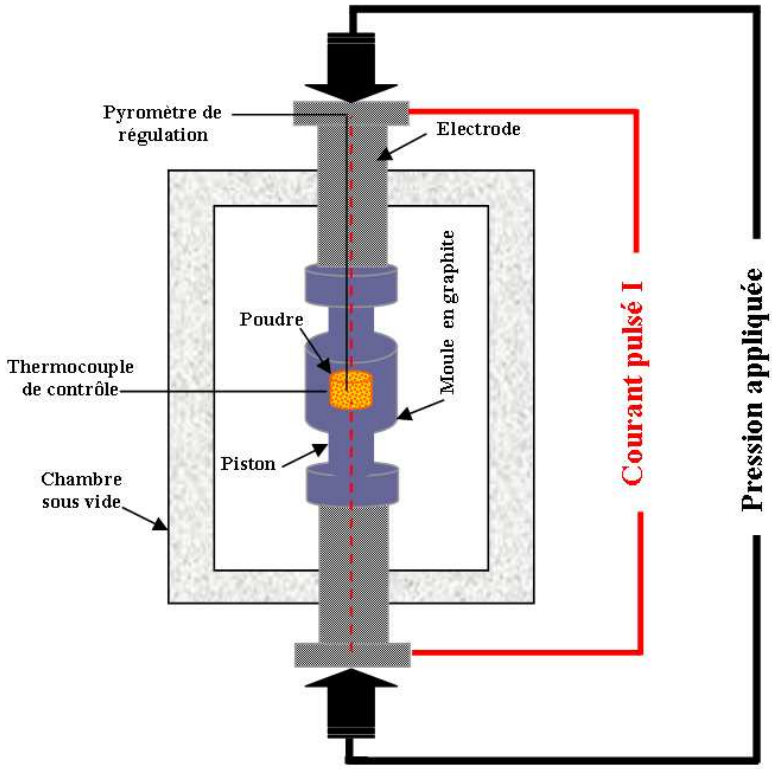


Figure 8 : Principe et appareillage du frittage flash SPS

4.3. Influence de certains paramètres extrinsèques

L'optimisation du frittage des matériaux par SPS s'effectue en faisant varier les mêmes paramètres que le procédé HP, auxquels s'ajoute le courant électrique. L'influence de chaque paramètre a fait l'objet de nombreuses études reportées dans la littérature.

4.3.1. Vitesse de montée en température

L'une des différences majeures entre HP et SPS est la capacité de ce dernier à monter rapidement en température. L'effet de la vitesse de chauffe sur la densification avec et sans pression appliquée a été étudié, et les résultats reportés paraissent parfois assez contradictoires. En effet, dans une étude réalisée par Stanciu *et al.*[19], il a été montré que la vitesse de chauffage (50-750°C/min) n'avait pas d'influence sur la densité finale du matériau qu'il soit isolant Al_2O_3 ou conducteur $MoSi_2$, mais la taille des grains diminue pour le premier alors qu'elle reste inchangée pour le second. Par ailleurs, les résultats de Shen *et al.*[20] ont mis en évidence une baisse de la densité de l'alumine consolidée par rapport au matériau obtenu à 350°C. Cette observation est interprétée en terme du piégeage de la porosité fermée au sein même des grains. Ils ont également observé une décroissance granulaire significative de l'alumine lorsque la vitesse de chauffe passe de 50 à 200°C /min. Dans une étude plus récente, Zhou *el al.*[21] ont montré qu'une augmentation de la vitesse dans la plage 50-300°C/min n'avait presque pas d'influence sur la densité de l'alumine, mais provoque une décroissance remarquable de la taille des grains. Des effets similaires ont été observés par Anselmi-Tamburini dans ses études sur la densification de zircones cubiques stabilisés[22, 23]. Par contre, Chen *et al.*[24] ont noté une diminution de la densité avec la vitesse de chauffe dans le cas des grains nanométriques de zircone partiellement stabilisée. Cette diminution serait reliée au fort gradient de température au sein de la matrice qui aurait induit une densification rapide à la périphérie du matériau alors que le cœur reste poreux.

4.3.2. Pression

La pression appliquée influence considérablement la température de frittage. Ceci a été clairement mis en évidence dans des études[20] effectuées sur des alumines submicroniques qui ont été quasi-totalement densifiés (> 99%) sous une pression de 50 MPa, une température de 1250°C et un temps de maintien de 3 min. En effet, en augmentant la pression de 50 à 200 MPa, la température de frittage pour laquelle une densité quasi-totale est obtenue a été abaissée d'une centaine degrés pour une durée de cycle identique. Un effet similaire a été aussi observé pour ZrO_2, mais avec une décroissance de la taille des grains lorsque la pression appliquée augmente.[23-25] Une autre étude menée sur une autre nuance de ZrO_2 cubique a révélé que la pression n'a pas d'effet sur la taille des grains, mais influence considérablement la densité finale.[23]

4.3.3. Le courant électrique

L'application du courant électrique en SPS constitue la différence majeure par rapport au procédé HP. Le chauffage s'effectue par 'effet joule' lors du passage de part et d'autre de l'échantillon.

Les inventeurs du procédé SPS ont attribué ses capacités indéniables de frittage à la génération d'un arc ou d'une décharge plasma entre les grains (Figure 9), d'où le nom de cette technologie.[26, 27] Ainsi, au début du traitement, l'arc ou le plasma, produit lors de la décharge, nettoie la surface des grains de toute substance adsorbée. Cette étape conduit à une augmentation de la diffusion aux joints de grains et favorise le transfert de matière et le grossissement des grains.[28]

La présence du plasma est accréditée par certains auteurs[20, 25, 27, 29] et mise en doute par d'autres faute de preuves expérimentales[28, 30,31]. Tokita[32] a reporté la formation de ponts de matière entre les grains grâce à la production du plasma, mais ce résultat est remis en cause et jugé peu convaincant par Wang *et al.*[30] D'un autre coté, dans une étude sur le frittage par SPS de poudres d'alumine, Ozaki *el al.*[33] ont indiqué qu'aucune décharge n'était présente dans les conditions d'utilisation standard. On a tout de même noté les observations et la réalisation d'un film vidéo[34] montrant la formation de 'points chaud' entre les grains.

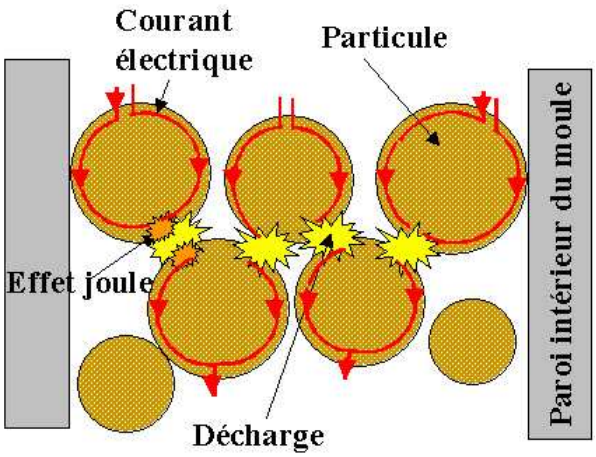


Figure 9 : Ecoulement des charges de courant pulsé à travers les particules

Munir *et al.*[35] ont proposé un autre mécanisme : comme la génération d'un plasma n'a pas réellement été prouvée, seule l'application d'un champ électrique est à l'origine de cette densification plus rapide.

D'autres auteurs clament que le SPS n'apporte rien de plus par rapport aux procédés de mise en forme conventionnels.[36, 37] Ils avancent que l'augmentation de la cinétique de frittage peut aisément s'expliquer par une pression appliquée plus élevée par rapport aux méthodes conventionnelles et/ou la température de frittage indiquée est sous-estimée car elle est mesurée à la surface du moule et pas au niveau de l'échantillon.

A l'heure actuelle, aucune étude ne permet de trancher entre ces différentes hypothèses et tout reste à faire au niveau de la compréhension des mécanismes de frittage par SPS. En tout état de cause, de nombreux matériaux, y compris les céramiques $Ca_3Co_4O_9$, ont été frittés par SPS et dans la plupart des cas pour une durée très brève (quelques minutes).

4.4. Préparation d'une céramique $Ca_3Co_4O_9$ par SPS

La poudre $Ca_3Co_4O_9$ a été traitée dans le dispositif de frittage flash SPS, Modèle HP D 25/1 (Fine Ceramics Technologies (FCT), Germany) du laboratoire MATEIS-INSA à Lyon (Figure 10). La poudre est chargée dans un moule en graphite (20 mm en diamètre), et celui-ci est introduit dans la chambre sous vide (10^{-3} bar) du dispositif (Figure 8 et 10).

Ensuite, un courant électrique pulsé de forte intensité (2000 A, 4 V) est appliqué à travers l'échantillon pour permettre une vitesse de chauffe de 100°C/min. La température palier T_{SPS} (750 - 900°C) a été maintenue pendant 2 min sous une pression σ_{SPS} que nous avons faite varier jusqu'à 100 MPa.

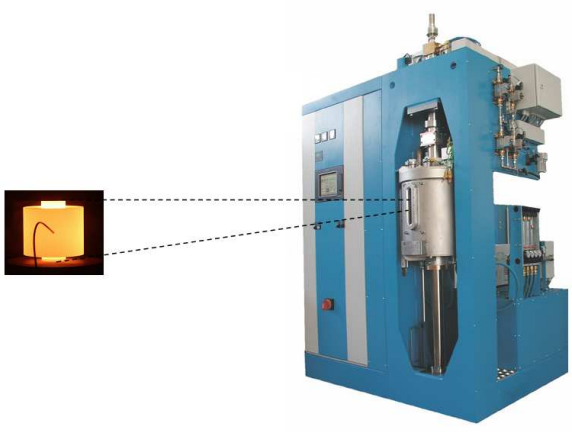


Figure 10 : Dispositif SPS type FCT HP D 25/1 (Laboratoire MATEIS- INSA, Lyon)

5. Méthodes d'analyses microstructurales

5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Au cours de ces dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et des traitements de données, les microscopes électroniques se sont considérablement développés et perfectionnés. L'analyse au Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'obtenir rapidement des informations sur la morphologie et, couplée à l'analyse par dispersion d'Energie de Rayons X (EDX), sur la composition chimique d'un objet solide, souvent sans préparation contraignante d'échantillon.

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs aux tailles microniques ou millimétriques sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration des matériaux massifs. L'appareil utilisé dans notre étude est un MEB de marque Carl Zeiss (Supra 55, Oberkochen, Germany).

Plusieurs types d'émission peuvent être obtenus sur le MEB (Figure 11), qui permettent différentes analyses :

5.1.1. Emission des électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près des électrons des couches externes des atomes composant l'échantillon (effet de répulsion). L'énergie cinétique des électrons arrachés ne peut typiquement excéder 50 eV, et pour qu'ils puissent sortir du solide et soient détectés, leur localisation est proche de la surface. Ils proviennent d'une profondeur qui va de 1 à 10 nm. De ce fait, les électrons secondaires sont très sensibles à la topographie de l'échantillon. Ils permettent de former des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon, mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéro atomique.

5.1.2. Emission des électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

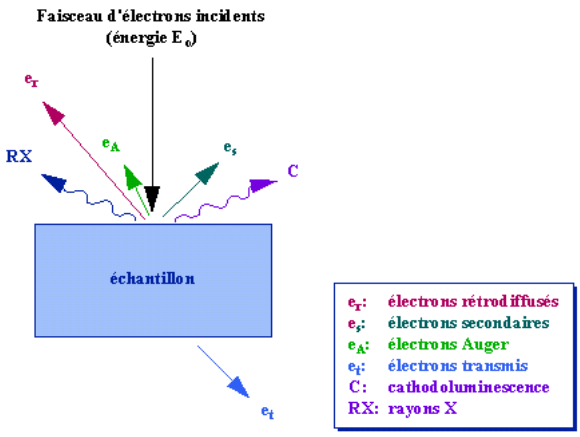
Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés proviennent d'une profondeur (variant entre 0.1 et 0.5 µm) qui est beaucoup plus grande que celle des électrons secondaires. En conséquence, leur sensibilité topographique est nettement inférieure et leur quantité croit avec le numéro atomique des atomes constituant l'échantillon.

5.1.3. Emission de rayons X

Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, ce dernier revient à son état fondamental par transitions électroniques. La différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques se traduit par l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ils sont recueillis et classés suivant leurs énergies EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) pour fournir des informations sur la composition de l'échantillon.

Les observations MEB nous ont permis donc d'examiner la morphologie des céramiques massives $Ca_3Co_4O_9$, d'évaluer la taille des grains et de se faire une première idée quant à leur porosité et leur texture. Les analyses EDS ont été également exploitées pour vérifier la composition chimique des échantillons et leur homogénéité.



(a) (b)

Figure 11 : Emissions produites lors de l'interaction électrons / échantillon.

5.2. Diffraction des rayons X et des neutrons, analyse de la texture

5.2.1. Principe et limitations des diagrammes θ-2θ

L'analyse par diffraction de rayonnement a pour principe d'irradier un échantillon sous forme massif ou de poudre par des rayons X ou des neutrons monochromatiques diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ entre les rayons X incidents et diffractés qui est relié à la distance inter-réticulaire d_{hkl}, c'est à dire à la distance séparant les plans (hkl) d'une même famille, par la loi de Bragg :[38]

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

Nos enregistrements ont été réalisés en utilisant la radiation CuKα, à température ambiante. Dans un diagramme θ-2θ, l'intensité du pic de diffraction est représentée en fonction de l'angle 2θ (diffractogramme). Cette intensité dépend entre autres de la multiplicité des plans qui diffractent, de la nature, la position et le facteur de diffusion des atomes de la structure…

Cette technique, utilisée systématiquement durant ce travail, nous a permis de vérifier la pureté de la phase des poudres synthétisées et celle de nos céramiques élaborées.

Cependant, les diffractogrammes enregistrés ne permettent pas d'effectuer des analyses complètes de la texture cristallographique sur nos échantillons consolidés. En effet, si les diagrammes θ-2θ révèlent les pics de diffraction sur une large gamme de plans d_{hkl}, ils ne

révèlent que les plans (*hkl*) parallèles à la surface de l'échantillon de normale $\vec{n}$ (Figure 12). Il est donc impossible de déterminer quantitativement la texture d'un échantillon à partir d'une seule mesure θ-2θ puisque les plans non parallèles ne sont pas mesurés (plans (*hkl*)'de la figure 12).

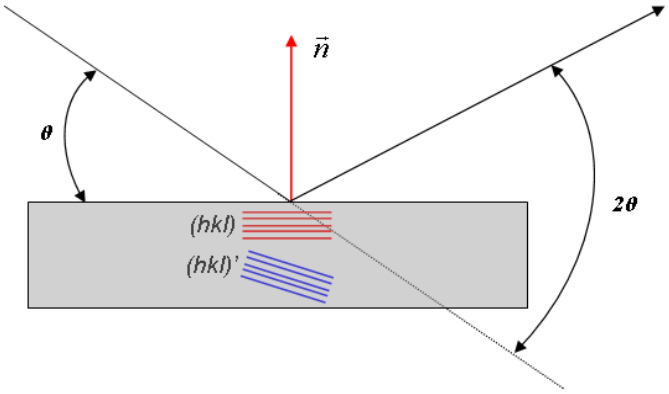


Figure 12 : Schéma illustratif de diffraction X utilisant la géométrie θ-2θ, en réflexion

Il faut noter que dans la littérature, une approche semi-quantitative basée sur les diagrammes θ-2θ est fréquemment utilisée pour quantifier les textures dans les matériaux. Il s'agit d'utiliser les rapports relatifs des intensités intégrées de différents pics, qui fournissent certaines informations sur la texture. Ainsi, le facteur quantitatif, L_{hkl}, a été proposé par Lotgering[39] afin d'évaluer la force de texture dans les matériaux. Ce facteur est défini par :

$$L_{hkl} = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \qquad \text{(II.5)}$$

où les facteurs *P* sont déterminés par le rapport de l'intensité d'un type de plans donnés *I(hkl)* sur la somme de toutes les intensités mesurées.

A titre d'exemple, pour les plans (00l), la somme des intensités spécifiques est $\sum I(00l)$, et donc l'expression de P est donnée par :

$$P = \frac{\sum I(00l)}{\sum_{hkl} I(hkl)} \qquad \text{(II.6)}$$

Ici, P est calculé pour le matériau texturé et P_0 pour un matériau sans orientation préférentielle (poudre). P est égal à 1 pour les matériaux complètement orientés, et 0 pour un matériau non orienté.

Toutefois, si ce facteur est en quelque sorte lié à la force de la texture, il est spécifique à une seule famille de plans. Si deux alignements préférentiels ou plus sont présents en même temps, au moins deux facteurs doivent donc êtres calculés sans relation entre eux *à priori*.

Finalement, il parait que les mesures 'conventionnelles' θ-2θ ne sont pas adaptées pour fournir des informations quantitatives sur la texture. Nous nous sommes donc dirigés vers une autre méthode qui a été déjà utilisée dans d'autres travaux pour analyser de façon quantitative la texture cristallographique des céramiques supraconductrices[40] et thermoélectriques[8]. Cette technique sera détaillée au paragraphe suivant.

5.2.2. Analyse combinée par diffraction

5.2.2.1. Justification

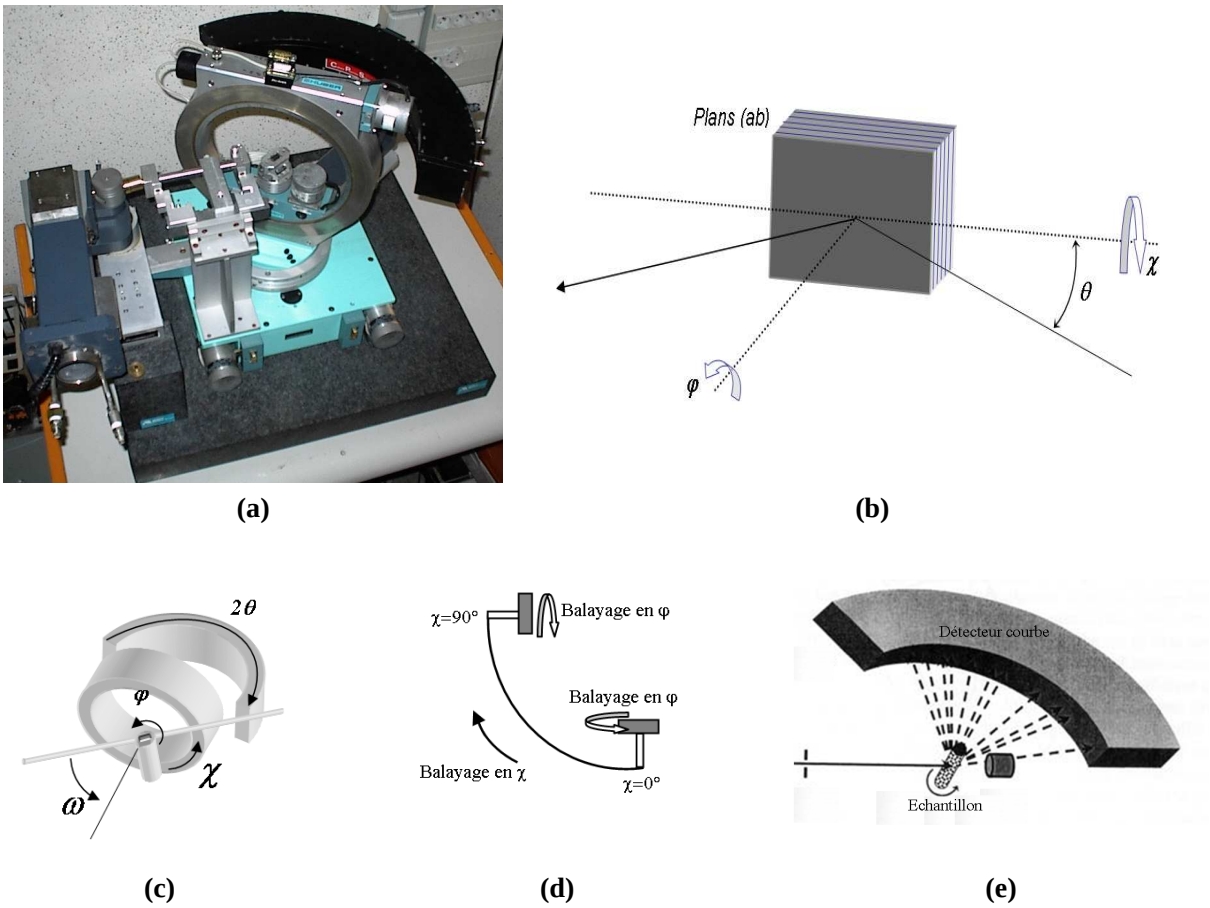
Du fait de la pression uniaxiale appliquée lors des procédés HP et SPS, la texturation des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consiste à orienter les plans (*00l*) au sein du matériau perpendiculairement à l'axe du pressage $\vec{\sigma}$. La méthode la plus adaptée pour observer les orientations cristallines est de tourner l'échantillon d'un angle χ (Figures 13c et 13d) et d'un angle φ autour de $\vec{n}$ afin de mettre en condition de diffraction tous les plans *(hkl)* successivement. Il est possible ainsi de mesurer les figures de pôles de plusieurs familles de plans *(hkl)* non parallèles.

Une figure de pôles traduit, par une projection stéréographique (Annexe 1.1), la densité et la répartition des normales, ou 'pôles', de plans cristallographiques spécifiques.

Les figures de pôles ne sont qu'une représentation de la texture et doivent être correctement exploitées afin de permettre une analyse quantitative de l'orientation des plans *(hkl)* dans l'espace. Cette analyse est abordée en détail au paragraphe suivant où nous présentons le protocole expérimental adopté pour étudier la texture de nos céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consolidées par les procédés précédemment décrits.

5.2.2.2. Protocole expérimental

La texture des échantillons $Ca_3Co_4O_9$ consolidés a été étudiée grâce à l'analyse combinée par diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées sur un goniomètre 4-cercles INEL en géométrie Bragg-Brentano (Figure 13a). Ce système, muni d'un détecteur courbe (CPS 120, INEL, Artenay, France) [41] (Figure 13a et 13e), utilise un faisceau monochromatique CuKα.



(a) **(b)** **(c)** **(d)** **(e)**

Figure 13 : **(a)** Goniomètre 4-cercles avec un détecteur courbe (INEL) **(b)** Configuration géométrique de l'analyse sur le goniomètre **(c)** Illustration des angles de rotation **(d)** Schéma des balayages angulaires effectués **(e)** Schéma d'un détecteur courbe.

Les échantillons analysés sont de forme parallélépipédique d'environ 150-200 mm^2 de surface sur 0.4-2 mm d'épaisseur en fonction de la pression appliquée durant le procédé de mise en forme utilisé (HP ou SPS). Ils sont prélevés du cœur des pastilles consolidées qui correspond à la zone la plus proche de l'axe du pressage $\vec{\sigma}$ et, donc la plus homogène en termes de densité et de texture.

5.2.2.3. Normalisation des figures de pôles

Il est nécessaire de normaliser les intensités diffractées des figures de pôles en densités d'orientation. En effet, les intensités dépendent de la densité du matériau (porosité, densité de la phase…), du taux de cristallinité, de l'épaisseur (film mince, massif…), de la taille des particules, des états de contrainte, etc. Il est donc impossible de comparer d'emblée 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 de référence sans aucune texture marquée, pour lequel la densité est par définition égale à 1 quelle que soit l'orientation (χ,φ). Si nous connaissons l'intensité I_{hkl}^{r}, diffractée par cet échantillon, nous pouvons facilement calculer les valeurs des densités $D_{hkl}(\chi,\varphi)$ à partir des intensités mesurées $I_{hkl}(\chi,\varphi)$:

$$D_{hkl}(\chi,\varphi)=\frac{I_{hkl}(\chi,\varphi)}{I_{hkl}^{r}} \tag{II.7}$$

L'unité de densité est un multiple de la distribution aléatoire ou 'mrd' (multiple of a random distribution).

Le calcul de l'intensité I_{hkl}^{r} introduit par Holland[42] en 1964 consiste en une sommation des intensités $I_{hkl}(\chi,\varphi)$ mesurées en tenant compte de l'angle solide de mesure en chaque point (χ,φ). On obtient ainsi l'intensité diffractée par les plans (*hkl*) de toutes les cristallites irradiées, et cette sommation doit être la même quel que soit l'état de texture du matériau. La division de l'intensité totale par l'angle solide de mesure total ayant servi à la sommation fournit I_{hkl}^{r}, soit :

$$I_{hkl}^{r}=\frac{\sum_{\chi\varphi} I_{hkl}(\chi,\varphi).\sin\chi.d\chi.d\varphi}{\sum_{\chi\varphi}\sin\chi.d\chi.d\varphi} \tag{II.8}$$

Du fait que nos méthodes d'élaboration entraînent une symétrie axiale autour de $\vec{\sigma}$, la texture de nos céramiques 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 φ. L'équation de normalisation peut s'écrire alors sous la forme suivante.

$$I_{hkl}^{r}=\frac{\sum_{\chi\varphi} I_{hkl}(\chi,\varphi).\sin\chi.d\chi}{\sum_{\chi\varphi}\sin\chi.d\chi} \tag{II.9}$$

Il est important de noter que l'intensité I_{hkl}^{r} est calculée à partir des mesures réalisées sur un échantillon texturé. En effet, pour un échantillon rigoureusement de mêmes caractéristiques, la somme de toutes les intensités $\sum_{\chi\varphi} I_{hkl}(\chi,\varphi).\sin\chi.d\chi$ est la même que la céramique soit texturée ou pas.

La caractérisation complète de la texture des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ nécessite l'acquisition d'une multitude de figures de pôles caractéristiques de différents plans cristallographiques et la reconstruction à partir de celles-ci de la Fonction de Distribution d'Orientation des Cristallites (FDOC) qui définit la texture du matériau. FDOC ou f(g), représente en fait la densité volumique des cristallites dont l'orientation est contenue dans une orientation élémentaire dg. Cette densité est mesurée en mrd (multiple of a random distribution) et normalisée à 1 pour un matériau sans aucune orientation préférentielle. Elle peut prendre des valeurs allant de 0 (absence de cristallites orientées suivant l'élément dg) à l'infini (pour un cristal parfait). Une définition analytique plus détaillée de f(g) ainsi que la condition de sa normalisation sont données dans les annexes 1.2 et 1.3.

La force de la texture est évaluée au moyen de l'index de texture[43] qui est exprimé en mrd^2 et varie de 1 (poudre) à l'infini (une texture parfaite ou monocristal). Cet index est employé pour comparer la force de la texture des différents échantillons présentant des distributions d'orientations similaires.

Pour pouvoir enregistrer le maximum de figures de pôles, il faut donc balayer une large gamme d'angle 2θ pour des positions en χ allant de 0 à 60° (Figure 13d). Pour ce faire, l'utilisation du détecteur courbe (Figure 13e) permet de réduire considérablement le temps d'acquisition comparée avec celle d'un détecteur ponctuel.

En fonction de la force et de la symétrie de la texture attendue (induite sous l'effet du pressage uniaxial) pour les céramiques $Ca_3Co_4O_9$, nous avons mesuré 13 diagrammes pour chaque angle d'inclinaison χ pour un angle d'incidence du faisceau de Rayons X sur l'échantillon de $\omega = 20°$. Un pas $\Delta\chi = 5°$ a été utilisé pour chaque orientation de l'échantillon et l'acquisition est réalisée pendant 10 min. La figure 14 présente les diffractogrammes X (2θ) enregistrés pour les différentes orientations de l'échantillon χ allant de 0 à 60°.

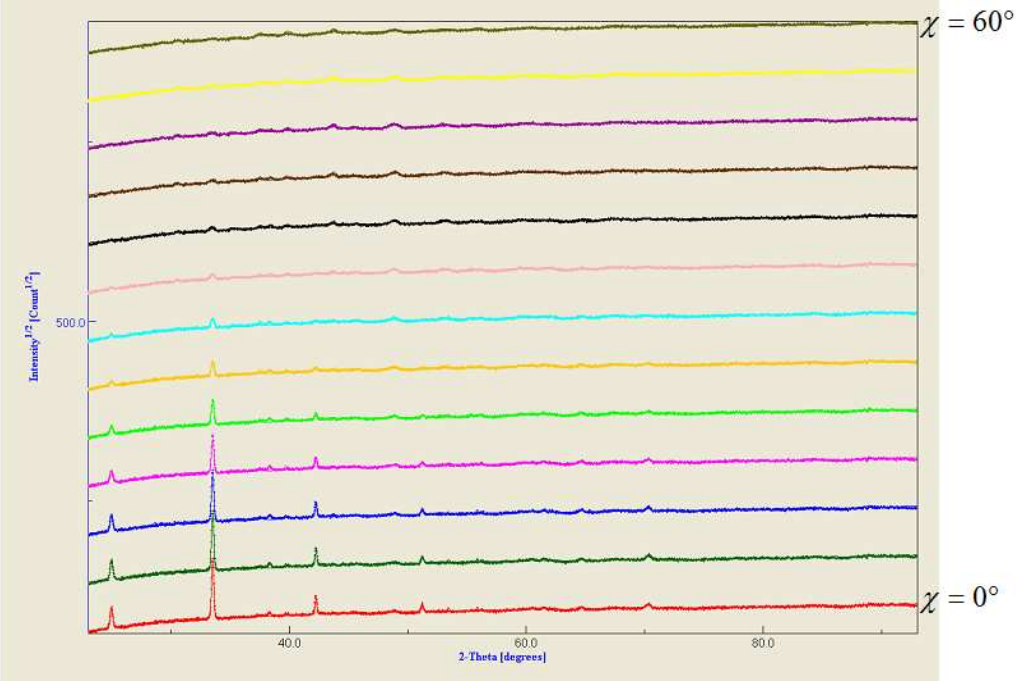


Figure 14 : Diffractogrammes X (2θ) enregistrés pour différentes positions χ (0 - 60°)

Une analyse quantitative de la texture est indispensable pour comprendre les diagrammes de diffraction et donc connaître la structure réelle de l'échantillon, néanmoins, l'analyse de la texture est délicate sans connaissance précise de sa structure.

L'interprétation des données collectées est dépendante des différents paramètres caractérisant la microstructure du matériau tels que : la taille des cristallites (isotropes ou anisotropes), porosité, composition chimique et microdéformation.

Il résulte que la texture, la structure et la microstructure ne peuvent être traitées de façon indépendante et il est impératif d'analyser les données de manière combinée pour pouvoir estimer les nombreux paramètres qui leur sont liés. D'où l'approche 'd'analyse combinée'[44], méthode développée dans le programme MAUD[45] que nous avons utilisée pour l'étude quantitative de la texture de nos céramiques. MAUD incorpore les formalismes suivants :

- WIMV et maximum d'entropie : Analyse quantitative de texture
- Rietveld : Analyse de structure, Phase, Microstructure
- Warren-Averbach (Fourier) : microdéplacements et tailles de cristallites
- Popa : tailles de cristallites anisotropes
- Le Bail : extraction des pics de diffraction
- $Sin^2\psi$ et SDF : contraintes résiduelles.

- …

Ces formalismes sont implémentés de manière à jouer les uns sur les autres par l'intermédiaire d'un affinement global. Un premier cycle d'affinement de Rietveld est effectué de façon cyclique sur les 13 diagrammes de diffraction mesurés dans des orientations différentes, puis les intensités sont extraites pour un affinement de la texture et le résultat ainsi obtenu servira à corriger les intensités diffractées pour un nouvel affinement de Rietveld, etc.

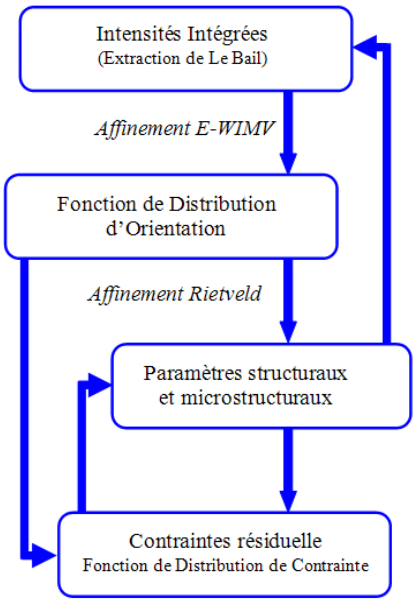


Figure 15 : Interdépendance des paramètres et formalismes tels qu'ils sont implémentés dans MAUD

L'influence des contraintes résiduelles dans nos céramiques a été négligée et n'a donc pas été prise en compte. Mais, nous explicitons dans l'annexe 2 les formalismes E-WIMV et Rietveld qui nous ont permis d'extraire les densités de distribution d'orientation, les paramètres de maille et la taille des cristallites.

5.2.3. Etude de la texture par diffraction des neutrons

L'analyse combinée par diffraction des rayons X nous a permis d'analyser la texture en surface de nos matériaux $Ca_3Co_4O_9$ et rien ne garantit qu'elle soit similaire le long de l'épaisseur d'un échantillon. Pour pouvoir analyser la texture en volume, notamment pour les échantillons suffisamment épais, nous avons fait appel à la diffraction neutronique. Les mesures de texture ont été effectuées sur le diffractomètre D19 de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble en collaboration avec B. Ouladdiaf. Cet instrument, à l'origine conçu pour les études de monocristaux, incorpore un détecteur bidimensionnel courbe couvrant une

gamme de 120° en 2θ avec une résolution de 0.19°, et 30° d'ouverture en χ. La longueur d'onde des neutrons utilisée est λ = 1.24 Å. Les neutrons diffractés par l'échantillon sont collectés par ce détecteur appelé CAPS (Curved Area Position Sensitive detector) dont le schéma est illustré sur la figure 16.

La position du monochromateur de D19 est relativement proche du réacteur, donnant un flux élevé, et a également une haute résolution. Le détecteur CAPS est positionné horizontalement et symétriquement par rapport au plan équatorial, et l'échantillon est placé en centre de sa courbure. Le haut flux et la vaste zone de détection de cet instrument permettent de couvrir efficacement une grande région de l'espace réciproque, très utile en analyse quantitative de texture pour limiter le temps d'acquisition par échantillon.

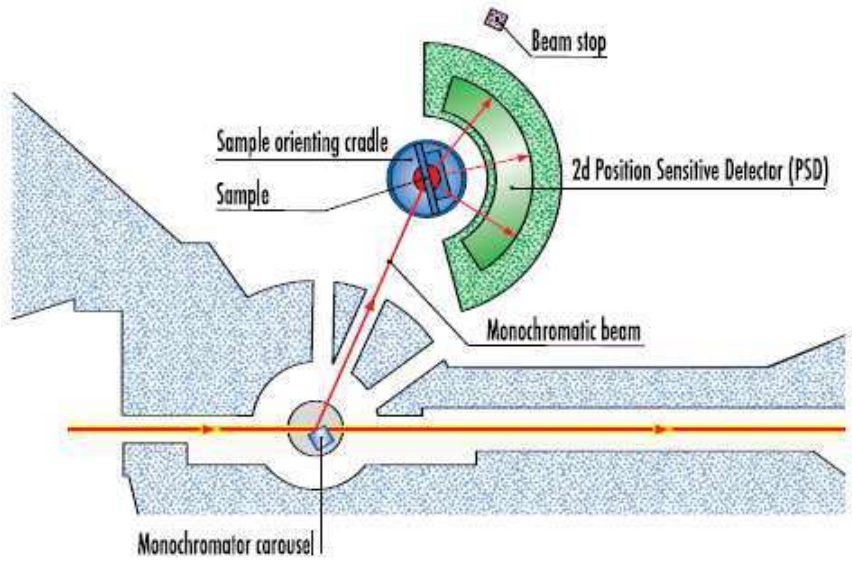


Figure 16 : Schéma du diffractomètre D19.

L'angle ω est celui d'incidence du faisceau de neutrons fixé à 5°. L'échantillon peut tourner selon les angles χ et φ dans un cercle d'Euler (Figure 13d), mais dans notre cas seules 4 orientations en χ suffisent à mesurer complètement la texture.

Tous les diagrammes de diffraction sont extraits à partir des anneaux de Debye-Scherrer et le dépouillement de l'ensemble des données a été réalisé en utilisant l'analyse de profil dans le formalisme d'analyse combinée. Toutes les opérations nécessaires ont été implémentées dans le logiciel MAUD, y compris les corrections de localisation[46].

6. Techniques de mesures thermoélectriques

La mesure de la résistivité électrique sur une large gamme de température pour la plupart des matériaux massifs ne présente pas de difficultés majeures, si ce n'est la disposition d'un échantillon de taille suffisante et la réalisation des contacts chimiquement et mécaniquement stables.

6.1. Mesures à basse température (5-350 K)

6.1.1. Résistivité

Dans notre étude, les mesures de la résistivité électrique à basses températures (5-350 K) ont été réalisées par la méthode standard dite « à quatre points » en utilisant un appareil type 'Physical Property Measurement System' de chez Quantum Design (PPMS, Oxford, Inc, UK). Ce système permet de détecter des résistances entre 10^{-5} et 10^{6} Ω.

Ces mesures ont été effectuées sur des barreaux parallélépipédiques de dimensions e x 2 x 10 mm^3 prélevés sur les pastilles consolidées, l'épaisseur e varie de 0.4 à 2 mm en fonction de la pression appliquée et du procédé d'élaboration. Pour la majorité de ces mesures, les échantillons ont une épaisseur comprise entre 1.5 et 2 mm.

Les contacts ont été faits par dépôt de laque d'argent suivi d'un traitement thermique à 900°C pendant 2 h, et les fils 'fins' de cuivre soudés sur ces derniers assurent la jonction avec le dispositif de mesure. Les barreaux sont finalement collés avec du vernis GE qui les isole électriquement du support.

Les mesures ont été faites sans aucune application de champ magnétique (0 T).

Le courant électrique I est appliqué aux contacts des extrémités (faces opposées métallisées de l'échantillon) et les deux contacts intérieurs ont servi pour mesurer la différence de potentiel ΔV. La résistance est calculée par la loi d'Ohm R = ΔV/I.

Ensuite, connaissant l'épaisseur e de l'échantillon, la largeur l et la distance entre les contacts intérieurs L, nous obtenons la résistivité spécifique de l'échantillon:

$$\rho = R \times \frac{e.l}{L} = R \times \frac{A}{L} \qquad \text{(II.10)}$$

La conductivité électrique peut être facilement déduite :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \qquad \text{(II.11)}$$

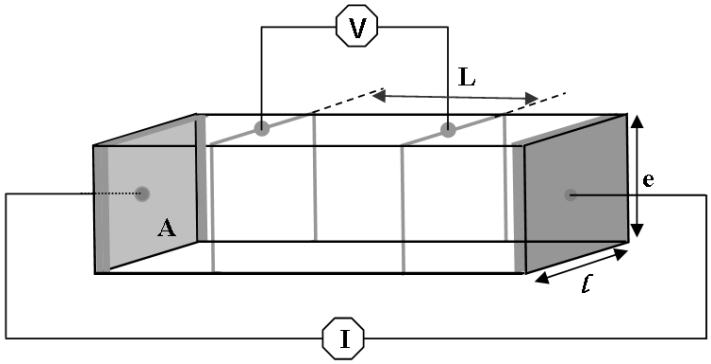
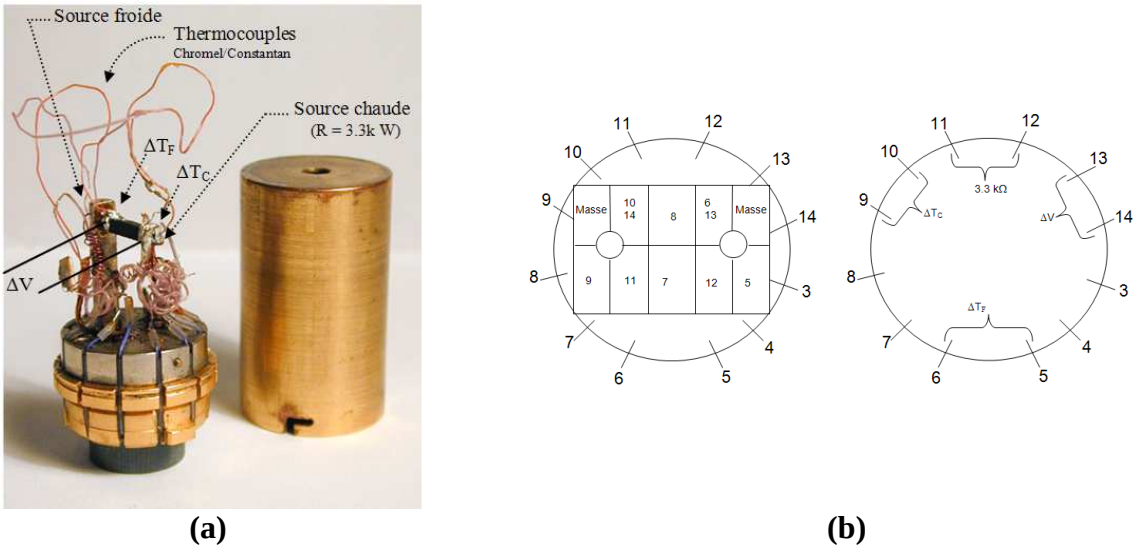


Figure 17 : Schéma de principe de la mesure de la résistivité par la méthode à quatre points

6.1.2. Coefficient Seebeck et conductivité thermique

Le coefficient Seebeck et la conductivité thermique ont été mesurés simultanément grâce à la méthode dite stationnaire par opposition aux mesures dynamiques. La mesure est effectuée dans le système PPMS pour lequel le porte-échantillon a été adapté par le Dr. J. Hejtmanek (Institute of physics, Prague). Deux contacts (faits à la laque d'argent) ont été faits sur un barreau similaire à ceux employés pour la mesure de la résistivité. L'échantillon est fixé à l'aide du vernis GE sur une tige en cuivre (source froide) qui agit comme un bain thermique. Une résistance alimentée par une source de courant électrique permet de chauffer l'autre extrémité de l'échantillon afin de créer un écart de température ΔT tel que $\Delta T = 0.0015\ T + 1$ K, où T est la température à laquelle la mesure est effectuée. Deux thermocouples différentiels Chromel/Constatan de 0.072 mm de diamètre sont utilisés pour mesurer les températures des côtés chaud (ΔT_C) et froid (ΔT_F). La différence de potentiel générée par ce gradient de température ($\Delta T_C - \Delta T_F$) est mesurée entre les soudures de la source froide et de la source chaude.



(a) **(b)**

Figure 18 : **(a)** Photographie du porte-échantillon, conçu par le Dr. J. Hejtmanek, servant à mesurer le coefficient Seebeck et la conductivité thermique à basse température. **(b)** Schéma du support présentant les points de contact de tension à mesurer pour les mesures dans l'essai Seebeck.

Le porte-échantillon est introduit 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 convection et radiation. L'erreur estimée sur le coefficient Seebeck pour ce système est de l'ordre de ± 1 $\mu V.K^{-1}$.

Les mesures permettant de calculer le coefficient Seebeck et la conductivité thermique ont été collectées en utilisant un programme élaboré par le Dr. Knizek.

Les données brutes mesurées sont :

- la température T (K),
- la différence de potentiel ΔV mesurée à l'aide d'un nano-voltmètre,
- les tensions correspondant aux différences de température ΔT_{chaud} et ΔT_{froid}
- le courant électrique I(A) appliqué par une source de courant.

En connaissant la valeur de la résistance chauffante, nous calculons la puissance $W = RI^2$ dissipée dans l'échantillon et le gradient de température créé sur l'échantillon ΔT (K) = $\Delta T_{chaud} - \Delta T_{froid}$.

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

$$S_{brut}(T) = S_{chromel}(T) + \frac{\Delta V(T)}{\Delta T} \qquad \text{(II.12)}$$

Nous pouvons aussi déduire la conductivité thermique κ:

$$\kappa = \frac{W}{A} \times \frac{L}{\Delta T} \qquad \text{(II.13)}$$

ΔT est le gradient de température le long du barreau, L la longueur entre les deux contacts et A la section de l'échantillon.

A l'inverse du coefficient Seebeck, la conductivité thermique est une grandeur plus difficile à mesurer de façon précise. En effet, l'équation (II.13) fait intervenir un facteur de forme sur lequel nous commettons une erreur. En outre, il existe d'autres approximations qui rendent la mesure plus délicate.

- *Pertes par conduction* : dans le calcul de κ, nous supposons que la puissance fournie par la résistance est complètement transmise à l'échantillon. Cependant, il y a des pertes par conduction le long des fils d'amenée de courant électrique de la résistance et de thermocouples. Cela nous amène à surestimer la puissance W réellement transmise à l'échantillon et donc à surestimer κ.
- *Pertes par radiations* : le capot permet de limiter les effets du rayonnement dans le cryostat mais il existe néanmoins un rayonnement sous le capot dû au gradient thermique créé. Ces pertes sont certes prises en compte et le programme nous donne une valeur corrigée mais celle-ci n'est que partielle.[47] La conductivité thermique est donc légèrement surestimée.
- *Effets de densité* : l'équation (II.13) n'est théoriquement applicable que pour des échantillons dont la porosité est nulle.

En conséquence, la cellule de mesure ne fournit qu'une estimation de la conductivité thermique κ.

6.2. Mesures à haute température (350-900 K)

6.2.1. Résistivité et coefficient Seebeck

6.2.1.1. Appareillage

La figure 19 présente la photographie du dispositif ZEM-3 (de la société ULVAC-RIKO) que nous avons utilisé pour mesurer simultanément la résistivité électrique et le coefficient Seebeck à haute température (350-800°C). Les mesures ont été effectuées sous faible pression d'hélium sur des barreaux de dimensions similaires à celles des échantillons employés pour la mesure de la résistivité à basse température, mais sans aucune préparation de contacts. Les deux extrémités du barreau sont polies de telle sorte qu'elles soient bien parallèles pour assurer de bons contacts avec les électrodes de nickel de l'appareil.

L'enceinte de mesure est portée de l'ambiante à 800°C à l'aide d'un four halogène commandé par des sondes de température (YAMATAKE, modèle SDC30) qui mesurent en même temps la température au niveau de l'échantillon.
Le dispositif est muni d'une source de courant de précision (ADVANTEST, modèle R6144) qui peut délivrer une intensité de courant maximale d'environ 160 mA avec des pas de 100 nA, et d'un multimètre (Keithley, modèle 2010) pour l'acquisition des tensions.



Figure 19 : Dispositif ZEM-3 de la société ULVAC-RIKO

La programmation du cycle de mesure au ZEM 3 s'effectue en définissant les différentes températures palier souhaitées (Tp) et le nombre de points de mesure de la température entre ces paliers. Généralement, les paliers sont sélectionnés tous les 50°C (Tp puis Tp +50) et trois points de mesure sont sélectionnés (Tp +10, Tp +20, Tp +30°C) entre les électrodes. L'écart de température ainsi obtenu entre les deux thermocouples en contact avec l'échantillon est de l'ordre de 2 à 6°C.
La mesure du coefficient Seebeck est faite en statique alors que celle de la résistivité électrique repose sur la méthode à quatre points avec l'application d'un courant continu.

6.2.1.2. Principe

L'échantillon est placé entre les deux électrodes de nickel et l'ensemble entre deux blocs d'alumine thermostatés à des températures différentes. Deux thermocouples sont mis en contact direct avec l'échantillon permettant de mesurer les températures T_F et T_C des cotés respectifs froid et chaud (Figure 20a). La différence de potentiel, ΔV, induite par la présence

du gradient de température $\Delta T = T_C - T_F$ créé à travers l'échantillon, est mesurée entre les deux thermocouples. Le coefficient Seebeck est ainsi calculé par la relation :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \qquad \text{(II.14)}$$

Quant à la résistivité électrique, la mesure s'effectue dans la même configuration expérimentale, à laquelle s'ajoute l'application d'un courant I d'intensité connue le long de l'échantillon par le bais d'électrodes en nickel (Figure 20b). La tension mesurée entre celles-ci conduit à l'obtention de la résistance R de l'échantillon en appliquant simplement la loi d'Ohm.

Connaissant la section A de l'échantillon et la distance L entre les deux points de mesure à l'aide des thermocouples, nous obtenons la résistivité électrique du barreau $\rho = R \times \frac{A}{L}$.

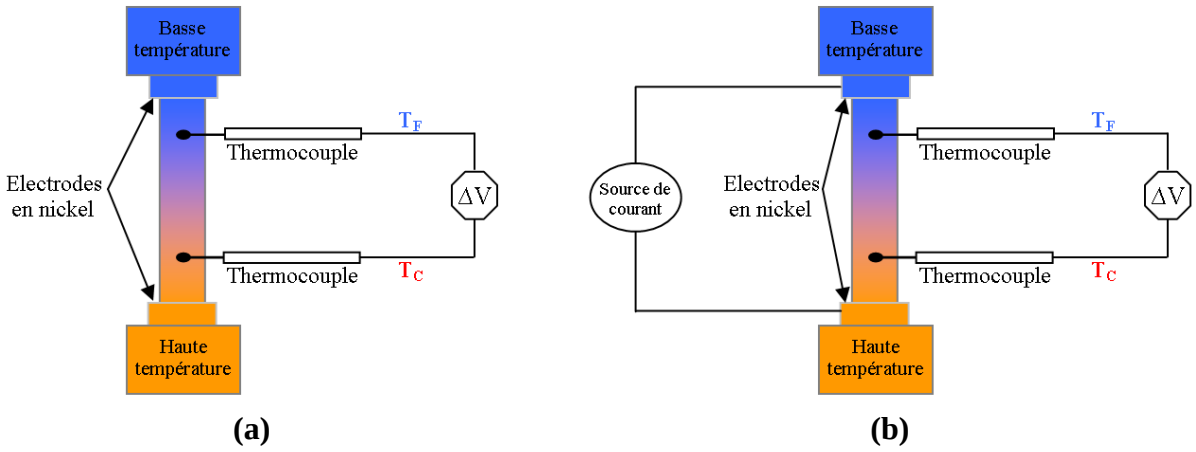


Figure 20 : Configuration du dispositif ZEM-3 en mesure **(a)** coefficient Seebeck et **(b)** la résistivité électrique

Les mesures enregistrées sont ensuite traitées par un logiciel livré avec l'appareil. Ce logiciel permet d'extraire une valeur unique de résistivité et de coefficient Seebeck par palier de température.

6.2.2. Conductivité thermique

La méthode la plus utilisée pour déterminer la conductivité thermique à haute température est celle par laser flash pour les mesures de la diffusivité thermique, développée aux US par G. L. Abbott.[48] Dans cette technique, une face d'un échantillon de petites dimensions est irradiée par un laser qui chauffe celui-ci. La chaleur se propage à travers le matériau et l'élévation de la température de la face opposée est mesurée en fonction du temps à l'aide d'un détecteur Infrarouge (Figure 21).

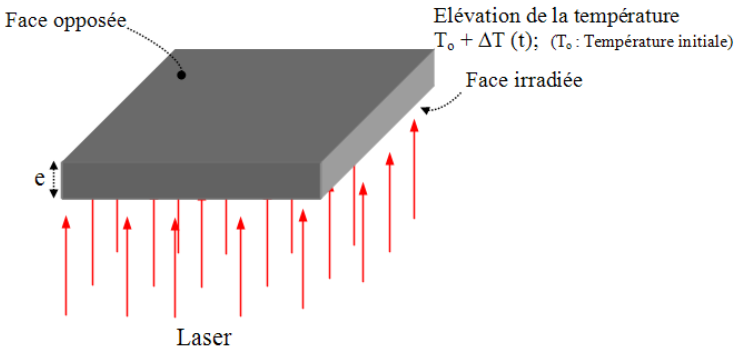


Figure 21 : La méthode de laser flash.[49]

La diffusivité thermique, D, peut être calculée à partir de l'épaisseur de l'échantillon e et du temps, $t_{1/2}$, nécessaire pour atteindre la moitié de l'augmentation maximale de la température. Son expression peut être trouvée à travers les deux paramètres sans dimension :

i) le paramètre B_1 qui s'écrit sous la forme :[50]

$$B_1(e,t) = \frac{T(e,t)}{T_{\max}} \qquad \text{(II.15)}$$

où T(e,t) est la température à un temps t pour une épaisseur e et T_{max} la température maximale de la face opposée de l'échantillon.

i) le second paramètre, B_2, exprimé en fonction de la diffusivité, D, par :

$$B_2 = \frac{\pi^2 \times D \times t}{e^2} \qquad \text{(II.16)}$$

$$B_1(e,t) = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 B_2) \qquad \text{(II.17)}$$

B_1 varie entre 0 et 1. Dans les applications pratiques, le temps, $t_{1/2}$, est utilisée pour $B_1 = 0.5$ et $B_2 = 1.37$. La diffusivité peut être donc exprimée par :

$$D = \frac{1.37 \times e^2}{\pi^2 \times t_{1/2}} = 0.1388 \times \frac{e^2}{t_{1/2}} \qquad \text{(II.18)}$$

Notons que la diffusivité est mesurée en fonction de la température T.

Si la densité du matériau et sa chaleur spécifique sont connues, nous pouvons finalement obtenir la conductivité thermique, κ $(W.m^{-1}.K^{-1})$:

$$\kappa = D \times d \times C_p \qquad \text{(II.19)}$$

La chaleur spécifique, C_p, représente l'énergie nécessaire pour augmenter la température d'un gramme ou d'une mole d'un matériau à pression constante d'un 1°C. Elle est alors définie par : [51]

$$C_p = \frac{dH(T)}{dT} \times \frac{1}{m} \tag{II.20}$$

dH et dT se réfèrent aux variations respectives de l'enthalpie et de la température. La chaleur spécifique C_p est mesurée par calorimétrie différentielle.

Enfin, la loi de Dulong et Petit[52] stipule qu'à haute température, la chaleur spécifique C_p d'un solide tend vers une valeur constante :

$$C_p = \frac{3 \times R}{M_M} \tag{II.21}$$

où R est la constante des gaz parfaits ($j.mol^{-1}.K^{-1}$) et M_M la masse molaire ($Kg.mol^{-1}$) du matériau.

7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini le frittage et présenté les différents mécanismes de consolidation d'un matériau. Nous avons ensuite différencié le frittage conventionnel du frittage sous charge en exposant la problématique : le frittage conventionnel ne permet d'élaborer que des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ avec des propriétés thermoélectriques et une tenue mécanique faibles. Les procédés permettant d'appliquer une contrainte uniaxiale durant le frittage, comme le pressage à chaud (HP) et le frittage flash (SPS), densifient davantage les matériaux et favorisent l'orientation et la croissance latérale des grains. Les propriétés thermoélectriques, comme le montrent les études rapportées dans le chapitre I, sont améliorées. Nous avons aussi décrit et comparé les procédés HP et SPS en présentant un état de l'art expliquant l'influence des paramètres et les mécanismes de frittage. Le mécanisme majeur de frittage par décharge plasma est encore mal connu car certains auteurs estiment que seule l'application d'un champ électrique ou d'une pression uniaxiale plus importante par rapport au HP est à l'origine de l'augmentation de la cinétique du frittage.

D'autre part, nous avons présenté les techniques de caractérisation physique, texturale et microstructurale utilisées dans ce travail. Nous avons mis en évidence que les mesures classiques de diffraction, tels que les diagrammes θ-2θ, ne sont pas adaptées pour fournir des informations quantitatives sur la texture, et expliqué ensuite la méthode d'analyse combinée par diffraction de rayonnements X et des neutrons permettant une étude quantitative complète de la texture des céramiques $Ca_3Co_4O_9$.

Enfin, nous avons présenté les techniques utilisées pour la mesure des propriétés thermoélectriques (résistivité, coefficient Seebeck et conductivité thermique) aux basses et hautes températures

Quant aux techniques employées pour la caractérisation mécanique, elles seront décrites au chapitre IV.

Il reste maintenant à traiter le vif du sujet en analysant les résultats des mesures effectuées grâce aux techniques décrites.

Références

[1] German, R.M., Sintering Theory and Practice, John Wiley Sons Publication, ed. Wiley & sons. 1996, New York.

[2] Bernache-Assollant, Les mécanismes de densification en phase solide, in Chimie- physique du frittage. 1993, Hermès: Paris. p. 165-222.

[3] J.M. Chaix, Le frittage en phase liquide, in Chimie-physique du frittage. 1993, Hermès : Paris. p. 251-283

[4] R.M. German, G.L Messing, R. G. Cornwall, Sintering Technology, 1996. New York: Marcel Dekker, Inc., 524 pages.

[5] N.J. Shaw, Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. Metallurgy International, (1989) 21.

[6] N.J. Shaw, R.J. Brook, J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986). 107-110.

[7] Bernache-Assollant, Les mécanismes de densification en phase solide, in Chimie- physique du frittage. 1993, Hermès: Paris. p. 348.

[8] M. Prevel, Thèse de doctorat : Synthèse et caractérisations de céramiques thermoélectriques $Ca_3Co_4O_9$ élaborées par frittage forgeage, université de Caen Basse-Normandie, soutenue le 26 octobre 2007.

[9] E. Woermann, A. Muan, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, (1970) 1455-1459.

[10] G. E. Taylor: Apparatus for making hard metal compositions, US Patent 1, 896, 854, 1933

[11] F. V. Lenel, Resistance sintering under pressure, JOM; Vol. 7, 1955

[12] K. Inoue, US2924751, (1960)

[13] K. Inoue, US3014155, (1961)

[14] K. Inoue, US3250892, (1966).

[15] K. Inoue, US3241956, (1966).

[16] S. Saito, A. Sawaoka, Powder Metall. Inter., 5, (1973) 70.

[17] D. L. Johnson, V. A. Kramb, D. C. Lynch, Mater. Sci. Res., 17, (1984) 207-2011, NY, Plenum Press.

[18] M. Tokita, PAC-RIM6 Conference, (2005) Hawaii USA.

[19] L. A. Stanciu, V. Y. Kodash, J. R. Groza, Metallurgical And Materials Transactions A-Physical Metallurgy And Materials Science, 32, (2001) 2633.

[20] Z. J. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, J. Am. Ceram. Soc., 85, (2002) 1921.

[21] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Scripta. Mater., 48, 1631 (2003).

[22] T. Xu, P. Wang, P. Fang, Y. Kan, L. Chen, J. Vleugels, O. Van der Biest, J. Van Landuyt, J. Eur. Ceram. Soc., 25 (2005) 3437- 3442.

[23]. U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir, A. Tacca, F. Maglia, G. Spinolo, J. Mater. Res., 19 (2004) 3255.

[24] D.-J. Chen, M. J. Mayo, J. Am. Cera. Soc., 79, (1996) 906.

[25] M. Tokita, Materials Science Forum, 83, (1999) 308 - 311.

[26] Principles and Mechanisms of the SPS process. What's SPS, SPS SYNTEX, Inc. Available at: http://www.scm-sps.com

[27] M. Omori, Mater. Sci. Eng. A, 287, (2000) 183.

[28] M. Nygren, Z. J. Shen, Sol. Stat. Sci., 5, (2003) 125.

[29] J. Guo, W.-H. Tuan, Springer, Ed. (Berlin, New York, 2004) pp. 65.

[30] S. W. Wang, L. D. Chen, T. Hirai, Y. S. Kang, J. Mater. Sci. Let., 18, (1999) 1119.

[31]. G. Xie, O. Ohashi, K. Chiba, N. Yamaguchi, M. Song, K. Furuya and T. Noda, Mater. Sci. Eng. A, 359 (2003) 384–390

[32] M. Tokita, New Ceram., 7, (1994) 63-74.

[33] K. Ozaki, K. Kobayashi, T. Nishio, A. Matsumoto, A. Sugiyama, J. Jpn. Soc. Powder Metall. 47, (2000) 293-297.

[34] Pulse Plasma Sintering, Available at: http://www.sintering.pl/

[35] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, J. Mater. Sci., 41, (2006) 41-763.

[36] R.S. Dobedoe, G.D. West, M.H. Lewis, Bulletin of Ecers, 1, (2003) 19.

[37] A. Krell, MPB. Van Bruggen, Spark Plasma Sintering of Ceramics, Bulletin of Ecers, 2, (2004) 35.

[38] W. L. Bragg, Proc. Camb. Phil. Soc., 17, (1913) 43.

[39] F.K. Lotgering, J. Inorg. Nuc. Chem. 9, (1959) 113.

[40] E. Guilmeau, Thèse de doctorat : Optimisations des propriétés anisotropes d'échantillons massifs supraconducteurs Bi2223 texturés par frittage-forgeage, université de Caen Basse-Normandie, soutenue le 24 octobre 2003.

[41]. J. Ricote, D. Chateigner, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 38[6], (1999) 587-591.

[42] J.R. Holland, Adv. X-Ray Anal. 7, (1964) 86.

[43] S. Matthies, G. Vinel, K. Helming, "Standard Distributions in Texture Analysis"; vol. 1. Edited by S. Matthies, G. Vinel, K. Helming. Akademie-Verlag, 1- 449 (1987).

[44] D. Chateigner, "Combined analysis: structure-texture-microstructure-phase-stresses-reflectivity analysis by x-ray and neutron scattering", 147 (2010). D. Chateigner (Ed) To appear ISTE

http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf

[45] L. Lutterotti, S. Matthies, H.-R. Wenk, "MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more"; 1599-1604. Edited by J.A. Spunar. National Research Council of Canada, Ottawa, 1999.

[46] F.Léon, Thèse de doctorat : Développement de l'analyse quantitative de texture utilisant des détecteurs bidimensionnels : application à la texture magnétique, université de Caen Basse Normandie, soutenue le 17 Juin 2009.

[47] Y. Klein, Thèse de doctorat de l'université de Caen, 9 Novembre 2006, Caen.

[48] W. J. Parker, W. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, J. Appl. Phys., 32, (1961) 1679.

[49] D. M. Rowe, Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano, CRC, Boca Raton, FL, 2006.

[50] R. Taylor, in CRC Hand book of thermoelectrics (Ed.: D. M. Rowe), CRC Press, Boca Raton, Florida, (1995) p. 165.

[51] A. Tari, The Specific Heat of Matter at Low Temperatures, Imperial College Press, London, 2003.

[52] A. T. Petit, P. L. Dulong, Annal. Chim. Phys., 10, (1819) 395.

Chapitre III

Analyses microstructurale, texturale et thermoélectrique des céramiques $Ca_3Co_4O_9$

1. Introduction

Dans de nombreux travaux menés sur les céramiques $Ca_3Co_4O_9$, l'une des principales approches employées pour optimiser les performances thermoélectriques consiste à chercher à réduire la résistivité électrique. Ainsi, des procédés de mise en forme conventionnels et non-conventionnels ont été adaptés pour la consolidation de ces matériaux massifs. L'objectif est de parvenir à maîtriser leur microstructure en minimisant l'ensemble des barrières limitant la circulation du courant dans le matériau. Cette maîtrise exige une forte densité du matériau associée à un bon alignement des grains.

Nous consacrons ce chapitre à l'optimisation des performances thermoélectriques des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ élaborés par les techniques du pressage à chaud (HP) et du frittage flash (SPS). Pour chacun de ces procédés, nous étudions l'effet des cycles thermomécaniques sur la microstructure et la texture. Nous utilisons la méthode d'analyse combinée pour identifier et quantifier les composantes d'orientations induites sous l'effet de ces procédés. Nous examinons ensuite les propriétés thermoélectriques de ces céramiques que nous corrélons avec la microstructure et la texture. L'anisotropie de la résistivité est étudiée, et les paramètres expérimentaux permettant à ces matériaux d'atteindre les meilleures performances sont déterminés.

2. Céramiques $Ca_3Co_4O_9$ frittées

2.1. Elaboration

Le mode choisi pour la synthèse de la poudre $Ca_3Co_4O_9$ est celui par voie solide défini dans le paragraphe 7.4.1 du chapitre I, et dont le mode opératoire est précisé dans le paragraphe 3.5 du chapitre II. La calcination, effectuée à 900°C pendant 24 h, est essentiellement une étape de décarbonatation. Ce traitement ne permet pas la formation complète de la phase $Ca_3Co_4O_9$, et il faut donc attendre l'étape du frittage pour obtenir la céramique $Ca_3Co_4O_9$ de composition pure.

Nous avons systématiquement réalisé des analyses par diffraction X sur les poudres $Ca_3Co_4O_9$ calcinées afin de vérifier leur composition chimique.

La poudre synthétisée (6g sont nécessaires pour chaque échantillon) est ensuite pressée à froid sous une pression uniaxiale de 90 MPa, et des pastilles de diamètre Φ = 25 mm et d'épaisseur e = 4.5 mm ont été ainsi mises en forme.

Un nombre de ces pastilles est d'abord traité par frittage conventionnel (CS) à 920°C pendant 24 heures sous air sans aucune contrainte appliquée (0 MPa). Ces échantillons, qui serviront de référence par rapport à ceux qui ont été soumis à des cycles de pressage à chaud (HP) et de frittage flash (SPS), subissent un retrait macroscopique qui se traduit par un diamètre (Φ = 24.5 mm) et une épaisseur (e = 4.2 mm) plus faibles comparés aux pastilles initiales. Ce léger retrait produit lors du frittage signifie une densification du matériau. La compacité mesurée représente 60% de la densité théorique[1], comparable à la valeur reportée par M. Prevel.[2]

2.2. Microstructure et texture

La figure 1 est une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) sur une surface clivée de la céramique $Ca_3Co_4O_9$ frittée conventionnellement (échantillon de référence). Ce matériau présente des petits grains (taille $\leq$ 5 µm) qui apparaissent faiblement assemblés et aléatoirement orientés. Nous remarquons également la présence d'un nombre important de pores qui réduit significativement la densité du matériau et affecte en conséquence les différentes propriétés de ces céramiques.

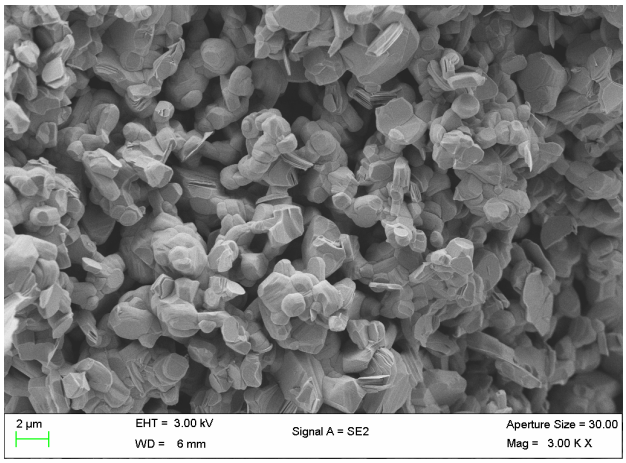


Figure 1 : Microphotographie par MEB de la céramique $Ca_3Co_4O_9$ préparée par le frittage conventionnel.

Bien que nous ayons noté l'absence d'une orientation préférentielle dans cet échantillon, nous avons toutefois quantifié sa texture qui nous servira de référence. En effet, les analyses combinées ont été effectuées, comme pour le cas des échantillons texturés, en balayant une large gamme d'angle 2θ pour des positions de χ allant de 0 à 60°. Après affinement Rietveld, les diagrammes calculés dans le programme MAUD se révèlent très similaires aux

diagrammes mesurés, avec des facteurs de reliabilité relativement élevés R_w = 6.81%, R_{Bragg} = 5.32% et $R_{expected}$= 5.89%, mais avec une qualité d'affinement GoF de seulement 1.33. Les paramètres de maille résultants sont a = 4.8911(5) Å, b = 36.339(5) Å, c = 10.8227(2) Å et β = 98.806(2), en accord avec les valeurs couramment reportées pour la phase polycristalline $Ca_3Co_4O_9$.

L'affinement combiné de la fonction de distribution d'orientation (FDO) a permis de reconstruire les figures de pôles {020}, {001} et {100} données dans la figure 2. Cet affinement est obtenu avec des facteurs de reliabilité relativement faibles (R_w = 3.11% et R_{Bragg} = 3.49%), en accord avec la valeur faible de la force de texture exprimée par l'index de texture[3], F^2= 5 mrd^2.

Les figures de pôles {001} présentent une valeur relativement faible de la densité de distribution maximale, soit 3.48 mrd, semblant contredire les observations MEB de la microstructure. Bien qu'elle soit faible, cette valeur est signe de la présence d'une assez faible texture qui ne peut provenir que de l'effet du pressage à froid avant le frittage. L'image MEB est bien trop locale pour être représentative de l'orientation cristalline moyenne de l'échantillon. De ce point de vue, l'analyse aux rayons X permet une sonde de l'orientation sur quelques millimètres carrés, de l'ordre de grandeur de la surface de l'échantillon, plus significative de l'aspect macroscopique. Nous notons par ailleurs que cet échantillon présente un minimum à 0.43 mrd, ce qui met en évidence que 43% des grains contenus dans le volume de l'échantillon n'ont pas leur axe <001>* parallèle à l'axe de pressage.

Les propriétés thermoélectriques seront présentées et discutées en comparaison avec celles mesurées sur les échantillons texturés par HP, au paragraphe suivant.

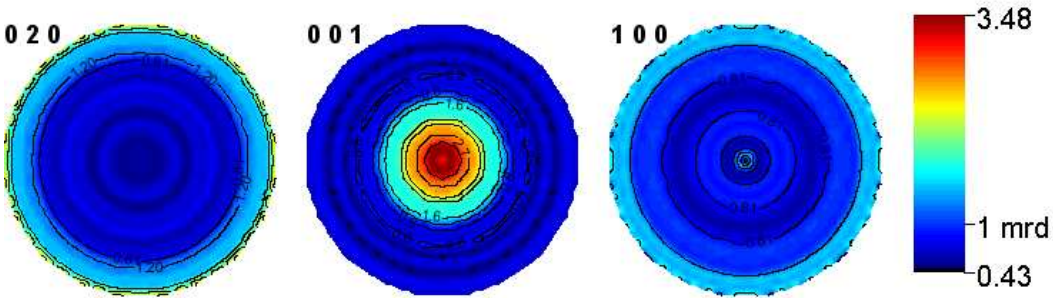


Figure 2 : Figures de pôles {020}, {001} et {100} de l'échantillon de référence

3. Céramiques $Ca_3Co_4O_9$ texturées par HP

Comme il a été stipulé au paragraphe 3.4 du chapitre II, nous avons limité l'étude de l'influence de la pression uniaxiale σ_{HP} sur la microstructure et les différentes propriétés des matériaux massifs $Ca_3Co_4O_9$ au domaine de contrainte 0 - 30 MPa. La température et le temps du palier ont été fixés aux valeurs optimales (920°C et 24 h, respectivement) reportées par ailleurs[2]. Le mode opératoire d'élaboration des échantillons est détaillé au paragraphe 3.5 du même chapitre.

L'épaisseur des échantillons préparés pour cette étude diminue fortement avec la pression appliquée σ_{HP} (Tableau 1, page 122). Au-delà de σ_{HP} = 30 MPa, les échantillons texturés sont trop minces, et donc trop fragiles pour être soumis aux différentes caractérisations.

3.1. Analyse microstructurale

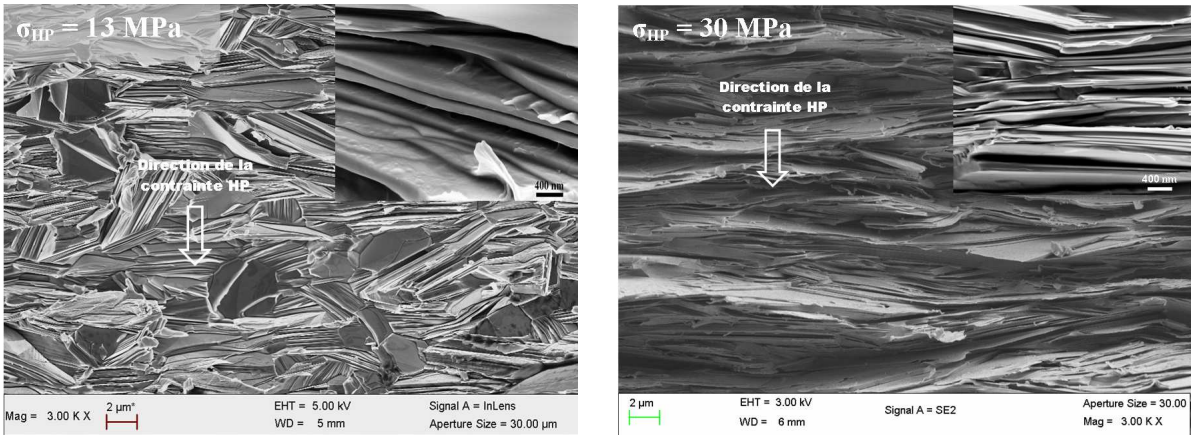
La figure 3 illustre les micrographies des surfaces de rupture d'échantillons préparés par le procédé HP. Les observations ont été effectuées dans des plans perpendiculaires à l'axe du pressage HP. Cette figure met en évidence l'évolution de la microstructure des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ en fonction de σ_{HP} lors du pressage à chaud. Pour l'échantillon texturé sous 13 MPa (Figure 3a), les grains se sont transformés en plaquettes et leur taille latérale est passée de 5 à 12 µm environ, ce qui entraîne une réduction significative de la densité des joints de grains dans les plans perpendiculaires à l'axe du pressage HP. En revanche, l'épaisseur de ces plaquettes est réduite à des valeurs inférieures à 0,18 µm (cf. encart au grossissement 30 sur la figure 3a) ; il y a donc une augmentation considérable de la densité des joints de grains dans les plans parallèles à l'axe de pressage HP. Le tableau 1 rapporte l'augmentation de la taille latérale des plaquettes et la forte diminution de leur épaisseur en fonction de σ_{HP}.

Pour σ_{HP} = 13 MPa, une fraction importante des pores est éliminée, ce qui améliore notablement la densité relative : elle passe de 60 à 94.6%.

Nous constatons par ailleurs dans cet échantillon la présence de larges zones de plaquettes alignées suivant l'axe de pressage HP. L'orientation principale est illustrée de façon plus claire dans l'encart de la figure 3a.

Quant à l'échantillon texturé sous 30 MPa (Figure 3b), les plaquettes sont plus étendues et leur taille latérale maximale atteint 17 µm. L'épaisseur de ces plaquettes a par conséquent été fortement réduite (en-dessous de 0.12 µm). La porosité de cet échantillon est conséquemment réduite et sa densité relative atteint 96%. Nous remarquons également un alignement plus

marqué des plaquettes qui sont distribuées de façon homogène et compact le long de l'axe de pressage HP.



(a) **(b)**

Figure 3 : Micrographies MEB des sections transverses d'échantillons texturés par HP sous des contraintes σ_{HP} de 13 MPa **(a)** et 30 MPa **(b)**. Les encarts correspondent à un grossissement 30.

La figure 4 représente l'évolution de la densité relative et de la taille latérale maximale en fonction de la pression appliquée, σ_{HP}. On peut constater qu'une partie importante de la densification des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ s'effectue à de faibles pressions σ_{HP}. En effet, la densité augmente très rapidement dès l'application d'une légère pression (jusqu'à 13 MPa), valeur à partir de laquelle l'augmentation marque le pas. En revanche, les plaquettes s'étendent de façon monotone sur toute la gamme de pression σ_{HP}.

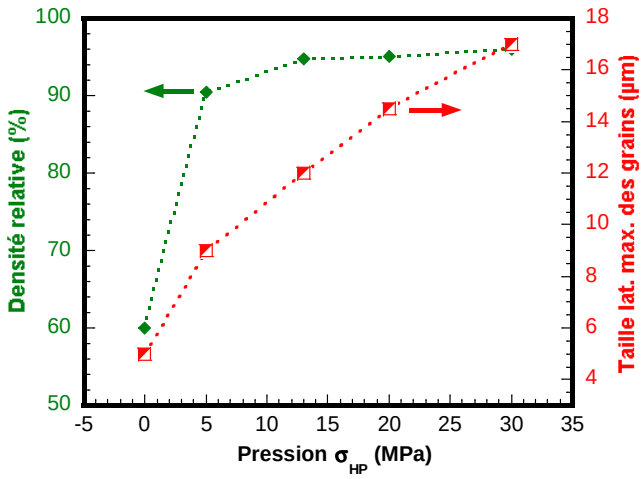


Figure 4 : Evolutions de la densité relative et de la taille latérale maximale des plaquettes en fonction de la pression appliquée σ_{HP}.

3.2. Analyse texturale

Les diffractogrammes de diffraction RX pour l'échantillon préparé à σ_{HP} = 30 MPa revèlent une nette décroissance des lignes 00ℓ de la structure lors de l'inclinaison de l'angle χ de 0 à 60° (Figure 5a), ce qui indique la présence d'une forte orientation préférentielle, avec les axes $\vec{c}$ de la structure alignés parallèlement à l'axe du pressage HP. Les diagrammes calculés après affinement Rietveld sont très similaires à ceux mesurés, comme l'atteste la figure 5b. L'affinement est obtenu avec des facteurs de reliabilité plus faibles que pour l'échantillon de référence, soient Rw = 3.26%, R_{Bragg} = 2.27% et $R_{expected}$ = 0.85%, mais avec un facteur GoF nettement plus élevé (14.7). Les paramètres de maille extraits après l'affinement sont sans différence notable (a = 4.8573(3) Å, b = 36.526(3) Å, c = 10.8547(3) Å et β = 97.913(3)) et la taille moyenne des cristallites isotropes (654(45) nm) est cohérente avec celle évaluée pour les grains par des observations MEB. Ce dernier point démontre la capacité du procédé HP à produire des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ avec des grains fortement orientés, et de qualité cristalline intrinsèque élevée.

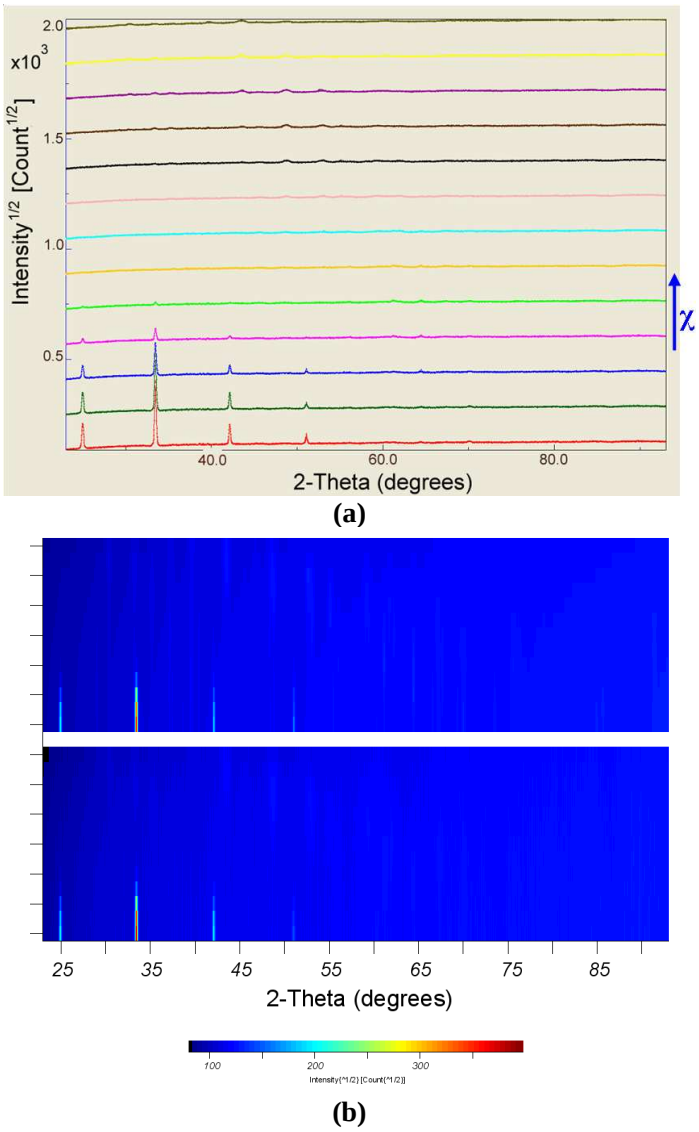


Figure 5 : Diagrammes de diffraction RX obtenus pour l'échantillon préparé sous σ_{HP} = 30 MPa. **(a)** Evolution des diagrammes en fonction de l'inclinaison χ de 0 (bas du diagramme) à 60° (sommet du diagramme) avec un pas de 5°. **(b)** Série des diagrammes 2D expérimentaux (bas) et affinés (haut).

Pour cet échantillon texturé sous σ_{HP} = 30 MPa, les figures de pôles (Figure 6a) indiquent clairement que les directions $<001>^*$ sont fortement alignées selon l'axe du pressage HP situé au centre des figures de pôles, avec un maximum des pôles {001} autour de 22.15 mrd, soit un peu plus de 6 fois plus élevé que celui de l'échantillon de référence. Cette valeur n'avait jamais été atteinte auparavant sur les massifs $Ca_3Co_4O_9$, à notre connaissance. L'affinement combiné de la FDO présente des facteurs de reliabilité (*Rw* = 1.29% et R_{Bragg}= 2.67%) plus petits que ceux de la céramique de référence, valeurs qui sont très faibles pour une force de texture aussi élevée (F^2= 6 mrd^2 pour cet échantillon).

La valeur maximale de la distribution d'orientation (DO) est de 118 mrd et son minimum de 0, indiquant que toutes les cristallites sont orientées dans la ou les composantes d'orientation de fibre.[4] La figure de pôles inverse calculée pour l'axe de pressage révèle qu'aucune autre composante d'orientation significative différente de celle de fibre <001>* n'existe (Figure 6b). Elle correspond à des niveaux d'orientation le long de l'axe de pressage HP atteignant les 57 mrd. Les autres composantes détectées sur cette figure ne sont pas représentatives de plus de 2% du volume de l'échantillon, compte tenu de leurs plus faibles densités et étendues.

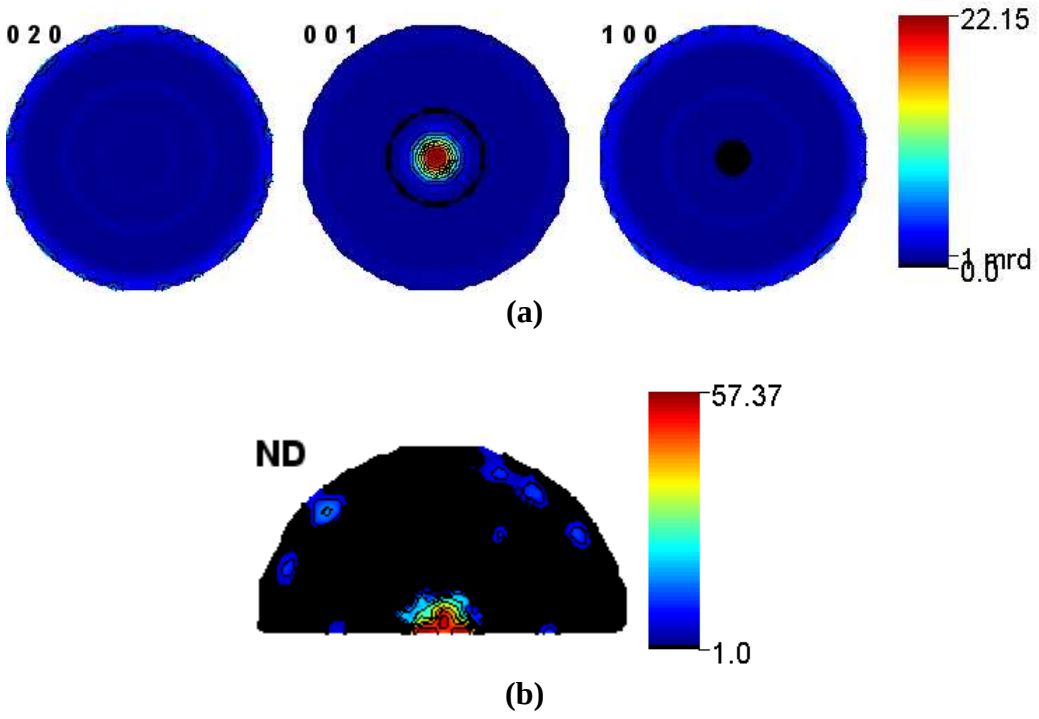


Figure 6 : (a) Figures de pôles {020}, {001} et {100} de l'échantillon texturé sous σ_{HP} = 30 MPa, obtenues après l'affinement de FDO. **(b)** Figure de pôles inverse calculée pour la direction de pressage HP.

L'analyse quantitative de texture de l'échantillon pressé sous σ_{HP} = 13 MPa montre que les figures de pôles des axes principaux présentent un maximum d'environ 9.3 mrd au centre de {001} (Figure 7). L'affinement Rietveld est obtenu pour cet échantillon avec des facteurs de reliabilité similaires à ceux trouvés pour σ_{HP} = 30 MPa (*Rw* = 3.33%, R_{Bragg} = 2.46%, $R_{expected}$ = 1.56%), mais avec un *GoF* = 4.5 beaucoup plus faible. Les paramètres de maille extraits de ce calcul sont a = 4.8911(5) Å, b = 36.339(5) Å, c = 10.8227(2) Å, β = 98.806(2) ; l'affinement FDO est également satisfaisant (*Rw* = 3.11% and R_{Bragg} = 3.49%).

Les paramètres de maille varient très peu avec σ_{HP} et ne présentent aucune évolution particulière. Les facteurs de reliabilité, Rietveld comme FDO, sont plutôt plus faibles pour des niveaux de pressage supérieurs à σ_{HP} = 5 MPa (Tableau 1). Ceci paraît logique, puisque avec l'augmentation de la texture, le rapport signal/bruit augmente pour une même statistique de comptage. En revanche, le GoF augmente avec σ_{HP}. Cela est dû d'une part à la diminution du facteur R_{exp} très prononcée lorsque F^2 augmente, pour les mêmes raisons que précédemment, et, d'autre part à la stagnation de R_w dûe à la défocalisation du faisceau de rayons X à des angles χ élevés qui tend à perturber l'affinement.

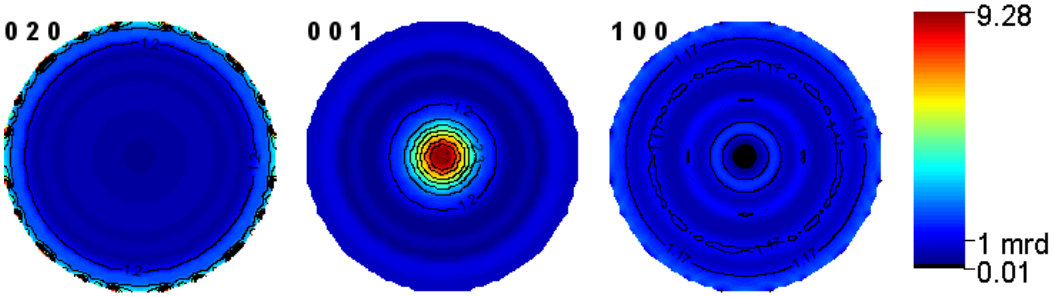


Figure 7 : Figures de pôles {020}, {001} et {100} de l'échantillon texturé sous σ_{HP} = 13 MPa.

Généralement, la texture cristallographique des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ augmente de façon monotone avec la pression appliquée, σ_{HP}, comme on peut le voir sur la figure 8 qui présente l'évolution du maximum de la figure de pôles {001} avec σ_{HP}. Nous pouvons constater que le développement de la texture s'effectue en trois étapes en fonction des plages choisies de σ_{HP} :

i) $\sigma_{HP} \leq 5$ MPa correspond à la mise en place d'une faible texture qui résulte principalement du réarrangement (par rotation) des grains, accéléré par l'élimination très rapide de la porosité.

ii) $5 \leq \sigma_{HP} \leq 13$ MPa correspond à la transformation des grains en plaquettes et au début de leur croissance, ce qui fait que la texture se développe moins vite.

iii) $\sigma_{HP} > 13$ MPa, la formation de plaquettes larges est quasiment complète, ce qui facilite leur alignement perpendiculaire à l'axe du pressage HP ; il lui est associé une augmentation rapide de la texture.

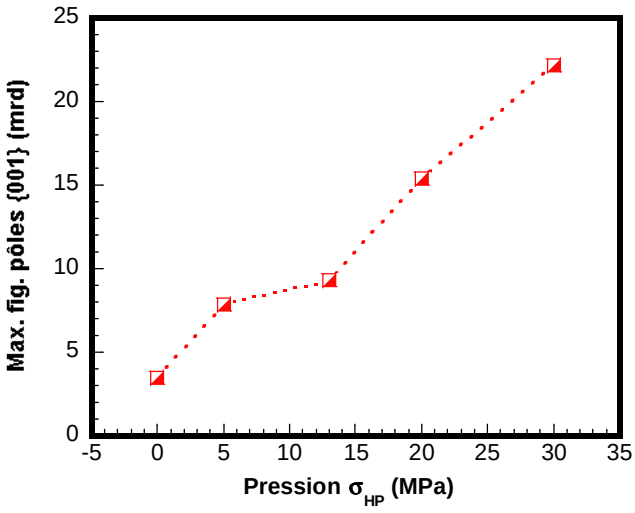


Figure 8 : Augmentation du maximum des figures de pôles {001} sous l'effet de σ_{HP}.

3.3. Propriétés thermoélectriques

Du fait de leur capacité à opérer sur une large gamme de température, les matériaux thermoélectriques $Ca_3Co_4O_9$ ont été caractérisés aux basses (0-350 K) et hautes (350-900 K) température. Dans ce paragraphe, nous étudions également l'anisotropie de la résistivité aux basses températures.

3.3.1. Caractérisation à basse température

3.3.1.1. Résistivité électrique, ρ^{ab}

Pour les échantillons texturés, la résistivité électrique ρ^{ab} est mesurée le long des plans (**a**,**b**) moyens, et aussi suivant la direction parallèle à l'axe du pressage HP, ρ^{c}. Pour ρ^{ab}, le courant est injecté perpendiculairement à l'axe du pressage HP, c'est-à-dire qu'il circule le long du maximum de la distribution des plans (**a**,**b**) de la structure $Ca_3Co_4O_9$, en particulier pour les échantillons texturés (Tableau 1, page 122). La figure 9 présente l'évolution de la résistivité ρ^{ab} en fonction de la température pour différents niveaux de pression appliquée σ_{HP}.

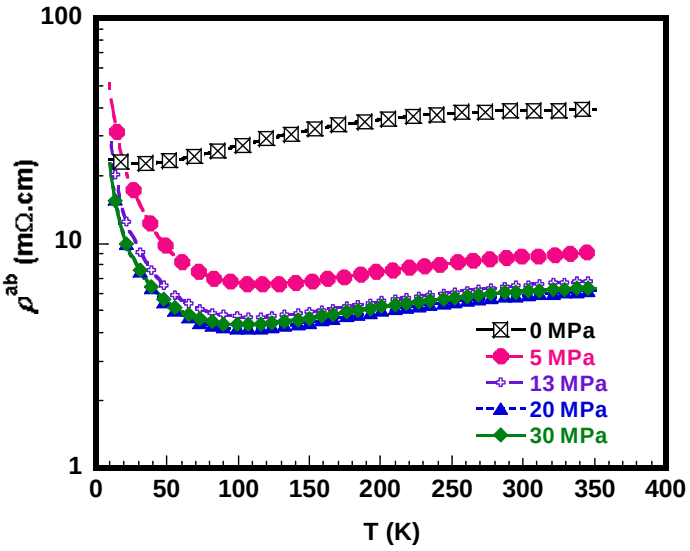


Figure 9 : Résistivité ρ^{ab} en fonction de la température pour différents niveaux de pression σ_{HP}.

Les courbes $\rho^{ab}(T)$ ont la même allure correspondant à la transition métal-semiconducteur, en allant de la température ambiante à 5 K. Cela est en accord avec de nombreuses publications antérieures[5-7] sur ce type d'oxyde thermoélectrique. La résistivité ρ^{ab} est fortement réduite quand la pression σ_{HP} augmente. Une telle diminution peut être corrélée à trois facteurs : *(i)* l'amélioration des connections entre les grains (Figure 2) grâce à la densification, *(ii)* la diminution de la densité des joints de grains dans les plans (**a**,**b**), c'est-à-dire la réduction du nombre de barrières limitant le passage du courant, comme conséquence de la croissance latérale des plaquettes sous l'effet du HP *(iii)* le renforcement de la texture (Tableau 1, page 122). Cependant, la comparaison des valeurs de ρ^{ab} des échantillons préparés sous 20 et 30 MPa laissent présager que ces deux derniers paramètres ne jouent pas un rôle important, mais leur contribution à la réduction de ρ^{ab} sera plus perceptible aux hautes températures. Nous remarquons également une remontée de la résistivité pour l'échantillon préparé sous 30 MPa, et ce quelle que soit la température. Ceci est peut être dû à de phénomènes d'activation de plans de glissement ou de rupture des cristaux à de trop fortes pressions, qui a tendance à augmenter à nouveau la densité des joints de grains.

La figure 10 met en évidence l'évolution de la résistivité ρ^{ab} mesurée à 300 K pour chaque niveau de σ_{HP} et en fonction des différents paramètres caractérisant la microstructure et la texture des céramiques $Ca_3Co_4O_9$. On peut constater une chute significative de $\rho^{ab}{}_{300K}$ dès l'application d'une pression, même de valeur aussi faible que 5 MPa (Figure 10a). Cette

décroissance se corrèle avec le renforcement rapide et considérable de la densité relative qui passe de 60% pour 0 MPa à 90.5% pour 5 MPa. L'application de pressions élevées ne fait baisser que très lentement ρ^{ab} car la densité ne croît que très peu.

La variation de σ_{HP} de 0 à 5 MPa entrainant la diminution de $\rho^{ab}{}_{300K}$ correspond à des augmentations respectives d'environ 4.3 mrd du maximum des figures de pôles {001} et de 4 µm de la taille latérale maximale mesurée des grains (Figure 10c et d). La résistivité $\rho^{ab}{}_{300K}$ présente un régime de saturation alors que ces deux paramètres continuent à croître de façon monotone avec σ_{HP}. Il résulte donc que la diminution de la résistivité ρ^{ab} est plus liée à la densification qu'au renforcement de la texture et la croissance latérale des grains.

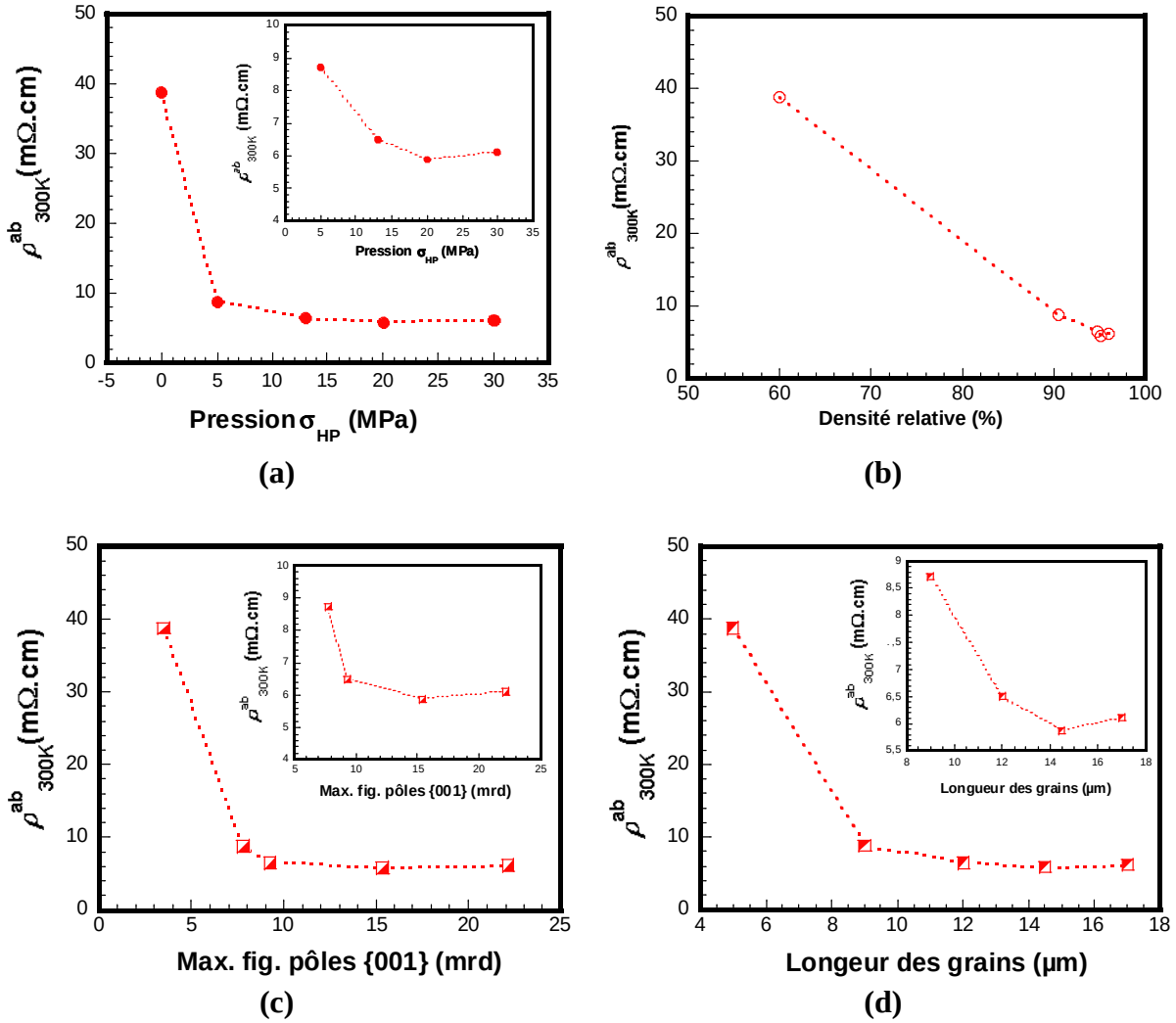


Figure 10 : Evolution de la résistivité ρ^{ab} mesurée à 300 K en fonction de **(a)** la pression σ_{HP}, **(b)** la densité relative, **(c)** maximum des figures de pôles {001} et **(d)** la taille latérale maximale des grains.

La résistivité ρ_{300K}^{ab} mesurée pour l'échantillon pressé sous σ_{HP} = 30 MPa est de 6.1 mΩ.cm, soit environ 7 fois plus faible que celle obtenue pour l'échantillon de référence. Elle figure parmi les meilleures valeurs publiées dans la littérature.[8-10]

3.3.1.2. Résistivité électrique ρ^c

La figure 11 représente la résistivité suivant l'axe $\vec{c}$ moyen, ρ^c, pour différents niveaux de pression σ_{HP}. Dans cette configuration, le courant est injecté parallèlement à l'axe du pressage HP. Ces courbes indiquent que la dépendance de ρ^c à la température est similaire à celle de ρ^{ab}, mais les valeurs de ρ^c restent toutefois beaucoup plus élevées. Cela est vraisemblablement relié d'une part à l'augmentation de la densité des joints de grains dans les plans contenant l'axe $\vec{c}$, c'est-à-dire à l'accroissement du nombre de barrières au passage du courant électrique du fait de la réduction remarquable de l'épaisseur des grains sous l'effet de σ_{HP} (Tableau 1, page 122), et à la texture favorisant plutôt la circulation du courant le long des plans (**a**,**b**), d'autre part. La résistivité mesurée à l'ambiante, ρ_{300K}^c, pour l'échantillon consolidé sous 30 MPa atteint 390 mΩ.cm.

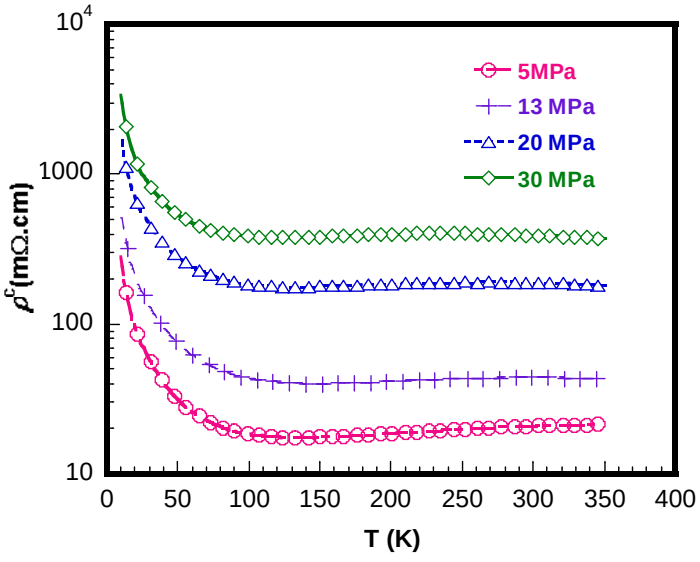


Figure 11 : Résistivité ρ^c en fonction de la température pour différents niveaux de pression σ_{HP}.

3.3.1.3. Anisotropie de la résistivité électrique

L'anisotropie de la résistivité pour les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ traitées par HP est mise en évidence à la figure 12, où le rapport ρ^c/ρ^{ab} est donné en fonction de la température pour différents niveaux de pression σ_{HP}. ρ^c/ρ^{ab} décroît lentement avec la température, et ce comportement est le même pour tous les échantillons texturés.

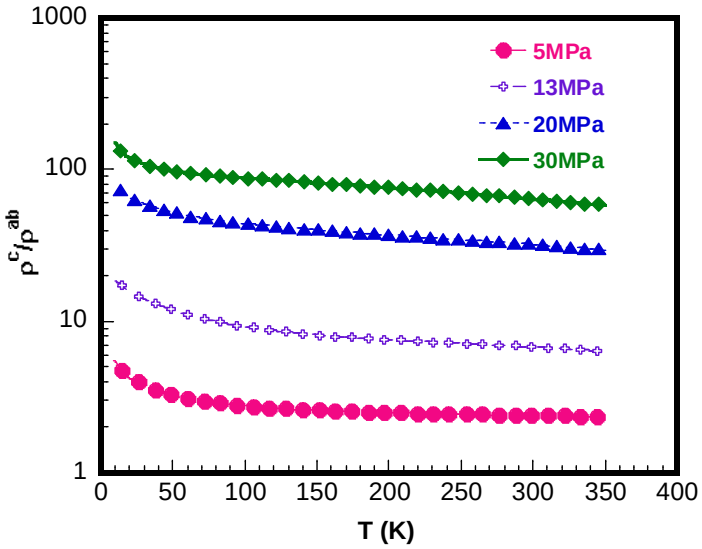


Figure 12 : Anisotropie de la résistivité ρ^c/ρ^{ab} en fonction de la température pour les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ préparées aux différents niveaux de la pression σ_{HP}.

Le rapport d'anisotropie ρ^c/ρ^{ab} augmente fortement avec σ_{HP} et atteint 64 à 300 K pour les céramiques texturées sous 30 MPa. Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle reportée pour les monocristaux[1, 11]. Ce résultat peut être expliqué par deux principales raisons :

i) La résistivité ρ^{ab} mesurée à la température ambiante pour les céramiques texturées sous 30 MPa (6.1 mΩ.cm) est bien inférieure à celles reportées pour les monocristaux de $Ca_3Co_4O_9$ par Masset *et al.*[1], (12 mΩ.cm), et Bhattacharya *et al.*[11] (19 mΩ.cm), ce qui peut paraitre surprenant. Ce résultat est en accord avec de nombreuses publications[8,12] reportant des valeurs de ρ^{ab}_{300K} sur les matériaux polycristallins $Ca_3Co_4O_9$. Zhou *et al.*[8] ont reporté 11.4 et 6.1 mΩ.cm à 300 K pour les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consolidées par SPS et par une combinaison de la technique d'alignement magnétique et SPS, respectivement. G. Xu *et al.*[12] ont publié également une conductivité électrique de 95 $S.cm^{-1}$ à 300 K, correspondant à ρ^{ab}= 10.5 mΩ.cm, pour les matériaux polycristallins $Ca_3Co_4O_9$ élaborés par HP.

ii) La résistivité ρ^c mesurée à 300 K sur nos céramiques texturées sous 30 MPa (390 mΩ.cm) est beaucoup plus élevée que celles obtenues par Masset *et al.*[1] (200 mΩ.cm) et par Bhattacharya *et al.*[11] (~ 92.5 mΩ.cm) sur des monocristaux. Les valeurs particulièrement élevées trouvées pour nos matériaux peuvent être expliquées par la forte densité des joints de grains dans les plans parallèles à l'axe du pressage HP, induite par la baisse remarquable de l'épaisseur des plaquettes (≤0.12 µm) sous 30 MPa, et par la force de la texture (F^2 = 6 mrd^2). Ainsi, l'anisotropie de la résistivité est plus élevée dans les polycristaux de $Ca_3Co_4O_9$ que dans les monocristaux.

Notre valeur de $\left.\frac{\rho^c}{\rho^{ab}}\right)_{300K}$ est aussi plus élevée que celle trouvée par Zhang *et al.*[9] pour des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ texturées par SPS, en raison de la texture plus forte qui caractérise nos matériaux.

Notons, d'autre part, qu'à des températures supérieures à 150 K, la résistivité, $\rho(T)$, de l'échantillon faiblement texturé (échantillon de référence) se situe entre celles mesurées dans les plans perpendiculaires, ρ^{ab}, et parallèles, ρ^c, à l'axe du pressage HP, et en particulier pour les échantillons aux valeurs importantes d'anisotropie de résistivité, à savoir ceux texturés sous 20 et 30 MPa (Figure 13). Les valeurs de la résistivité de l'échantillon de référence sont plus proches de celles de ρ^c mesurées pour l'échantillon texturé sous 20 MPa que de celui obtenu sous 30 MPa, ce qui est en accord avec la distribution statistique des cristallites dans ces deux matériaux.

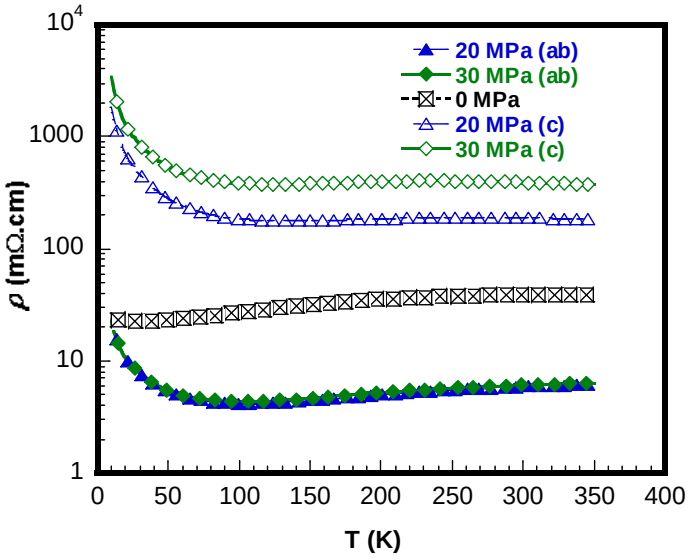


Figure 13 : Positions relatives des résistivités électriques ρ^{ab} (T) et ρ^c (T) des échantillons texturées sous 20 et 30 MPa) par rapport à la résistivité ρ (T) de l'échantillon de référence.

3.3.2. Caractérisation à haute température

3.3.2.1. Résistivité électrique, ρ^{ab}

Dans la gamme des hautes températures (350 à 900 K), l'évolution de la résistivité $\rho^{ab}(T)$ pour différents niveaux de pression σ_{HP} est présentée dans la figure 14. Toutes les courbes présentent une transition autour de 450 K. Ce changement d'allure a été également observé par Masset *et al.*[1] et Limelette *et al.*[13] qui l'ont attribué à une transition d'état de spin des cations Co^{3+} et Co^{4+} de la couche CoO_2. Muguerra *et al.*[14] expliquent ce changement par une modification structurale correspondant à une transition d'un état désordonné à température ambiante à un état ordonné après 450 K.

Au-delà de 450 K, la résistivité ρ^{ab} diminue avec la température pour les échantillons texturés par HP, alors qu'elle dénote un comportement métallique pour l'échantillon de référence. ρ^{ab} diminue fortement avec la pression σ_{HP} en raison des mêmes facteurs évoqués pour la réduction de ρ^{ab} à basse température. L'échantillon texturé sous 30 MPa affiche ρ^{ab} = 5.25 mΩ.cm à 900 K, qui est l'une des meilleures valeurs reportées dans la bibliographie à ce jour.

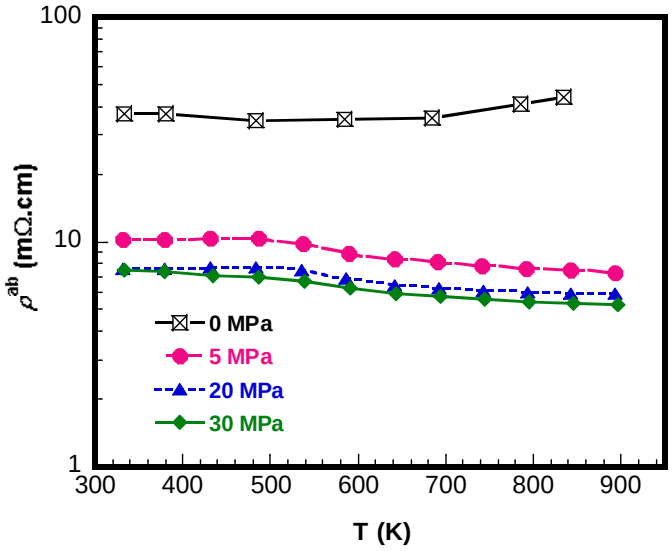


Figure 14 : Résistivité ρ^{ab} en fonction de la température pour différents niveaux de pression σ_{HP}.

3.3.2.2. Coefficient Seebeck S^{ab} et facteur de puissance

La figure 15a présente l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température ; les mesures sont effectuées dans les plans moyens (**a**,**b**) pour différents niveaux de pression σ_{HP}. Les valeurs mesurées sur nos céramiques $Ca_3Co_4O_9$ sont cohérentes avec celles publiées dans la littérature.[8-10]

Les valeurs de S^{ab} apparaissent indépendantes de σ_{HP}, mais, au-delà de 450 K, elles augmentent avec la température et atteignent 177 μVK^{-1} à 900 K pour l'échantillon consolidé sous 30 MPa. Comme pour la résistivité, les courbes S^{ab} (T) présentent également une transition (peu visible) autour de 450 K, qui peut être liée à la transition de spin.[1] La valeur positive de S^{ab} indique que la majorité des porteurs de charges sont de signe positif (trous).

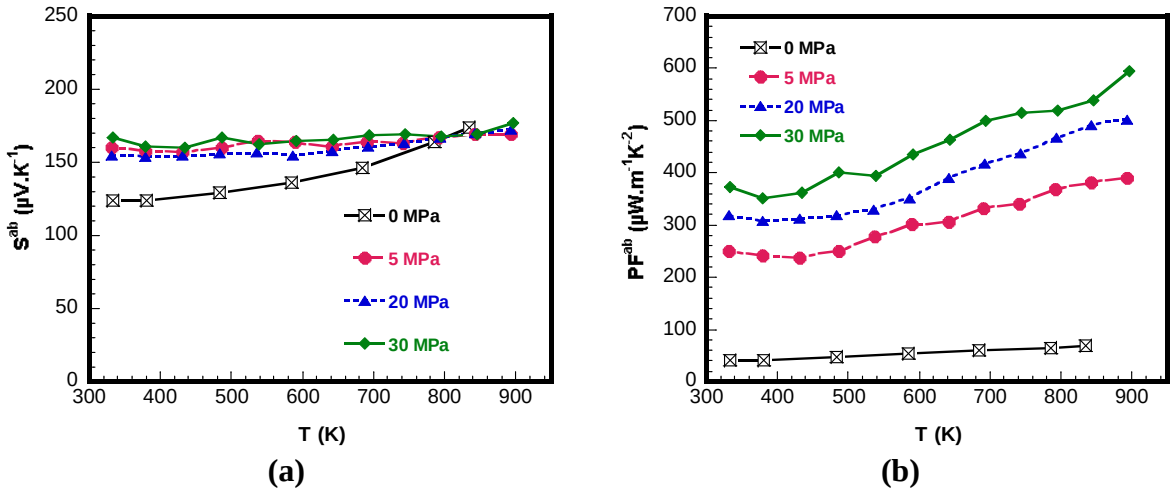


Figure 15 : **(a)** Evolutions du coefficient Seebeck S^{ab} et du **(b)** facteur de puissance PF^{ab} en fonction de la température pour différents niveaux de pression σ_{HP}.

Comme ρ^{ab} diminue sans détérioration du coefficient Seebeck, le facteur de puissance $PF^{ab} = \frac{S^{ab^2}}{\rho^{ab}}$ est nettement amélioré avec la pression σ_{HP} (Figure 15b); il atteint 595 $\mu W.m^{-1}.K^{-2}$ à 900 K pour les échantillons préparés sous 30 MPa. Cette valeur est parmi les meilleures publiées dans la littérature[8,10] pour les matériaux polycristallins $Ca_3Co_4O_9$. En effet, elle est supérieure à celles reportées pour les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ préparées par SPS[8], par combinaison de l'alignement magnétique AM et SPS[8], ou par HP[10].

Pression HP, σ_{HP} (MPa)		**0**	**5**	**13**	**20**	**30**
Epaisseur de l'échantillon, e (mm)		4.45	2.2≤e≤2.5	1.2≤e≤1.5	0.6≤e≤0.9	0.4≤e≤0.6
Densité relative (%)		60	90.5	94.8	95.1	96
Taille latérale des grains (µm)		≤5	≤9	≤12	≤14.5	≤17
Epaisseur des plaquettes (µm)		≤5	-	≤0.18	-	≤0.12
Maximum des figures de pôles {001} (mrd)		3.48	7.82	9.28	15.36	22.15
Paramètres de maille après l'affinement	a (Å)	4.8427(6)	4.839(1)	4.8911(5)	4.884(5)	4.8573(3)
	b (Å)	36.561(3)	36.32(1)	36.339(5)	36.330(4)	36.526(3)
	c (Å)	10.8390(7)	10.8197(4)	10.8227(2)	10.8190(2)	10.8547(3)
	β (°)	97.96(1)	97.833(5)	97.806(2)	97.766(2)	97.913(3)
Facteur de reliabilité (Rietveld)	Rw (%)	6.81	5.52	3.33	3.60	3.26
	R_{Bragg} (%)	5.32	3.12	2.46	2.62	2.27
	$R_{expected}$ (%)	5.89	1.56	1.56	1.54	0.85
Facteur de reliabilité(DO)	Rw (%)	5.01	6.89	3.11	4.26	1.29
	R_{Bragg} (%)	4.27	5.30	3.49	4.80	2.67
Propriétés thermoélectriques	ρ^{ab}_{300K} (mΩ.cm)	38.81	8.72	6.5	5.88	6.1
	ρ^{c}_{300K} (mΩ.cm)	-	20.83	44.02	189.16	390.13
	$\frac{\rho^c}{\rho^{ab}}$	-	2.39	6.77	32.16	63.95
	ρ^{ab}_{900K} (mΩ.cm)	44.1 (à 834 K)	7.31	-	5.88	5.25
	S^{ab}_{900K} ($\mu V.K^{-1}$)	174 (à 834 K)	169	-	172	174
	PF^{ab}_{900K} ($\mu W.m^{-1}.K^{-2}$)	68.8 (à 834 K)	390	-	501	595.42

Tableau 1: Caractéristiques microstructurales, texturales et thermoélectriques obtenues pour l'échantillon de référence et ceux texturés par HP aux différents niveaux de la pression appliquée, σ_{HP}.

4. Céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consolidées par frittage flash - SPS

4.1. Elaboration

Dans le paragraphe 4.4 du chapitre II, nous avions détaillé le principe ainsi que le protocole opératoire de consolidation des échantillons par le procédé SPS. Nous avons en fait élaboré et caractérisé trois séries d'échantillons dans le but d'expliciter les paramètres extrinsèques (vitesse de chauffe, température palier, temps de maintien, pression appliquée, vitesse de refroidissement) qui conduisent à des performances optimales des matériaux thermoélectriques $Ca_3Co_4O_9$.

i) Une première série de 4 échantillons a été préparée à 900°C sous différents niveaux de pression uniaxiale σ_{SPS} = 30, 50, 70 et 100 MPa, afin d'étudier l'influence de la contrainte appliquée sur la microstructure et de corréler cette dernière avec les différentes propriétés des céramiques $Ca_3Co_4O_9$. Compte tenu que le procédé SPS permet un frittage très rapide, le temps de palier a été fixé à 2 minutes. La vitesse de chauffe choisie est 50°C/min.

Une vitesse de chauffe de 50°C/min et un temps de maintien de 2 minutes ont été adoptés pour les deux autres séries d'échantillons décrites ci-dessous. L'échantillon de référence de cette série est celui préparé par le frittage conventionnel.

ii) Pour étudier l'influence de la température palier, 5 échantillons constituant la deuxième série ont été consolidés sous 50 MPa, mais à différentes températures palier : T_{SPS} = 700, 750, 800, 850 et 900°C.

Bien que les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ soient souvent consolidées à 920°C par CS ou HP,[2] nous avons voulu procéder aussi à 700°C car le mode du chauffage SPS n'est pas conventionnel et, comme il est reporté dans la littérature (Chapitre II), le frittage par SPS pourrait se faire à des températures plus basses que pour CS ou HP, notamment sous des pressions élevées.

iii) L'effet de la vitesse de refroidissement est aussi examiné à travers l'étude d'une troisième série d'échantillons élaborés sous 50 MPa à 900°C, avec différentes vitesses de refroidissement (25, 50, 100°C/min). Un $4^{ème}$ échantillon est préparé en utilisant les mêmes conditions, mais le chauffage est arrêté à la fin du palier de température afin de permettre le refroidissement par inertie thermique du systeme.

4.2. Microstructures

4.2.1. Effet de la pression uniaxiale σ_{SPS}

La figure 16 met en évidence l'évolution de la microstructure des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ (1ère série) consolidées par SPS en fonction de la pression appliquée σ_{SPS}. En procédant sous 30 MPa (Figure 16a), les grains apparaissent grossièrement sous la forme de plaquettes qui ont tendance à s'aligner et s'empiler suivant l'axe de pressage SPS (l'axe vertical des micrographies). Par rapport à l'échantillon de référence, la taille latérale maximale des grains a augmenté à 8 µm. Un grand nombre de pores est éliminé, ce qui renforce considérablement la densité relative (98.3%). Cependant, il subsiste des zones poreuses de taille limitée, contenant des grains plus petits et isotropes comparables à ceux observés pour les céramiques frittées naturellement. Cela indique que le processus du frittage très rapide (2 min) est probablement inachevé à ce niveau de pression. Sous 50 MPa (Figure 16b), la densité relative est améliorée et atteint la valeur la plus élevée mesurée sur les matériaux polycristallins $Ca_3Co_4O_9$, soit 99.6%. Il n'y a presque plus de zones poreuses mais l'alignement des plaquettes n'est pas plus marqué et l'augmentation de leur taille latérale n'est pas flagrante (~ 9 µm). Ces limitations s'expliquent vraisemblablement par la pression latérale supplémentaire appliquée à l'échantillon par les parois de la matrice, dont l'effet est antagoniste à celui de la pression uniaxiale σ_{SPS} lors du frittage.[15]. La microstructure de l'échantillon consolidé sous 75 MPa (Figure 16c) comporte des zones poreuses à faible taille de grains alors que les matériaux obtenus sous 50 MPa étaient quasiment dépourvus de ces zones poreuses. Cette microstructure propre aux matériaux obtenus sous 75 MPa s'expliquerait par une interaction entre les champs de déformation générés par la contrainte uniaxiale appliquée et celle de contre-réaction de la paroi du moule. La densité relative est légèrement dégradée à 98.5%. Ces zones poreuses sont pratiquement éliminées en procédant sous une pression plus élevée (100 MPa); la densité relative est alors 99.2% (Figure 16d).

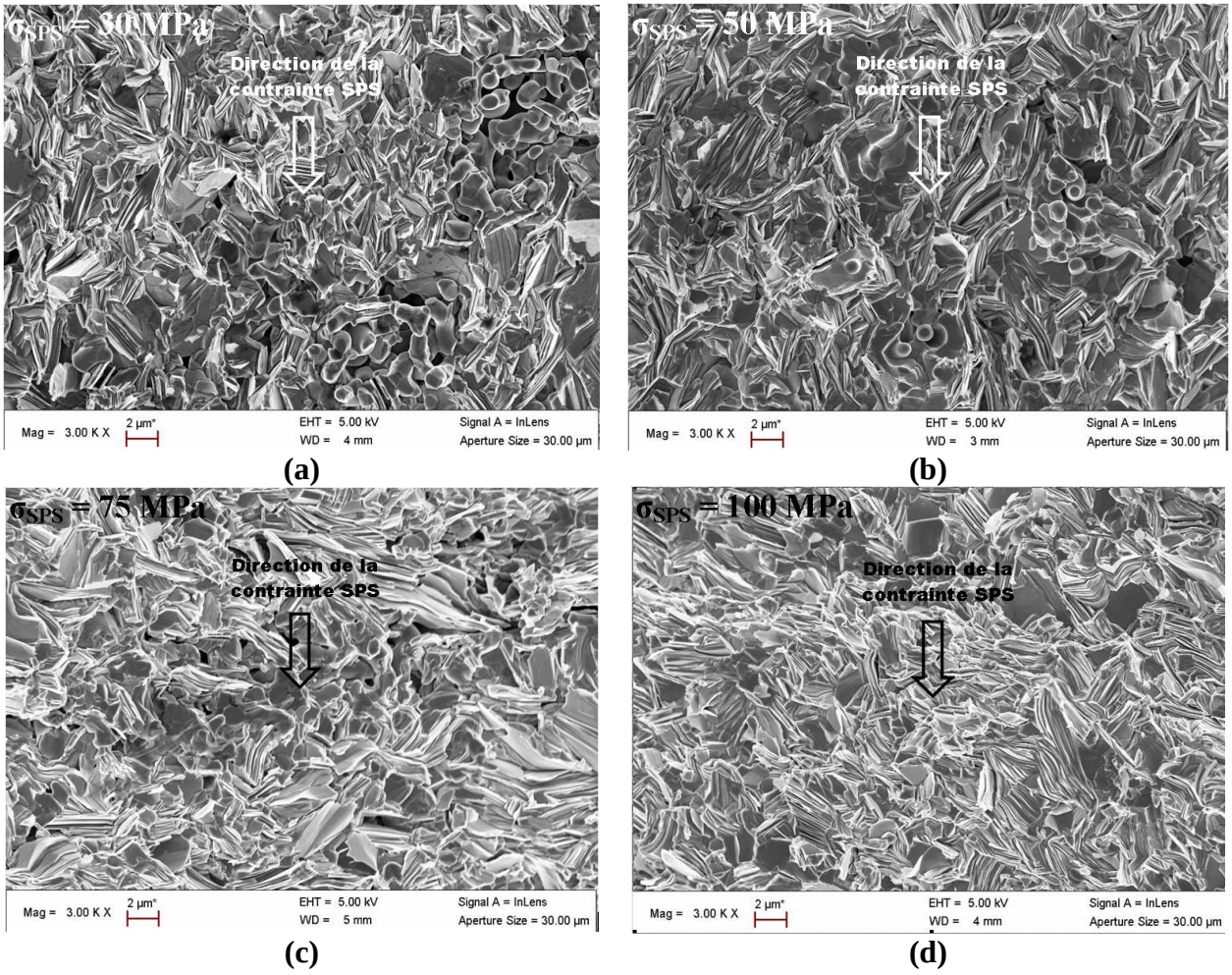


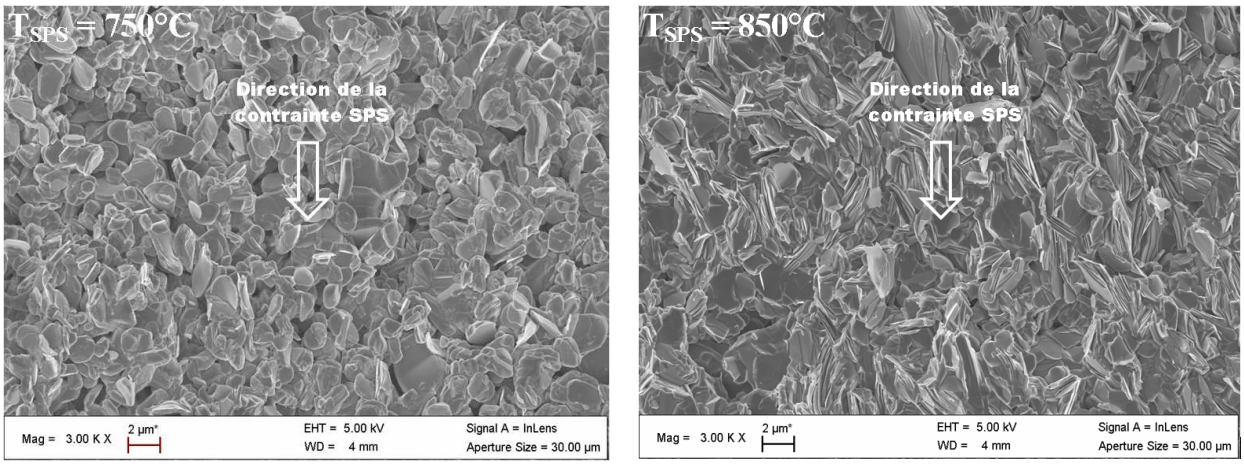
Figure 16 : Micrographies MEB des surfaces de rupture d'échantillons consolidés par SPS à 900°C, durant 2 min et sous des pressions uniaxiales σ_{SPS} de **(a)** 30 MPa, **(b)** 50 MPa, **(c)** 75 MPa et **(d)** 100 MPa.

4.2.2. Effet de la température palier T_{SPS}

L'influence de la température palier sur la microstructure des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ est mise en évidence à la figure 17 (2ème série). Pour l'échantillon consolidé à 700°C (Figure 17a), les grains ont une taille latérale plus faible que celle de l'échantillon de référence (2.5 µm). Malgré l'application d'une pression uniaxiale de 50 MPa, la microstructure associée à cette température d'élaboration apparaît relativement poreuse et les grains aléatoirement orientés. La densité relative est 95.7 % de la valeur théorique. Des microstructures quasi-similaires ont été observées pour les échantillons préparés sous 750 et 800°C, avec néanmoins des densités relatives respectives plus élevées de 96.2 et 97.2 %. Il vient alors qu'en dessous de 800°C, la température n'est pas suffisante pour densifier et consolider les matériaux massifs $Ca_3Co_4O_9$. Une structure plus dense (98.3 % de la valeur théorique) est obtenue quand la température palier est portée à 850°C ; des grains de taille latérale maximale d'environ 6.5 µm sont

observés. La porosité est éliminée davantage à cette température d'élaboration, mais aucun alignement marqué des grains n'est observé. La densité relative est encore renforcée (99.6%) pour la température palier de 900°C; les grains se présentent sous la forme de plaquettes plus larges (Figure 17b).

En ce qui concerne la vitesse de refroidissement (3ème série d'échantillons), aucune influence notable sur la microstructure n'a été relevée dans la plage 25 – 100°C/min. Une microstructure similaire est aussi observée pour le quatrième échantillon refroidi selon l'inertie du système. Les microstructures des échantillons de cette série sont similaires à celle présentée dans la figure 17b.



(a) **(b)**

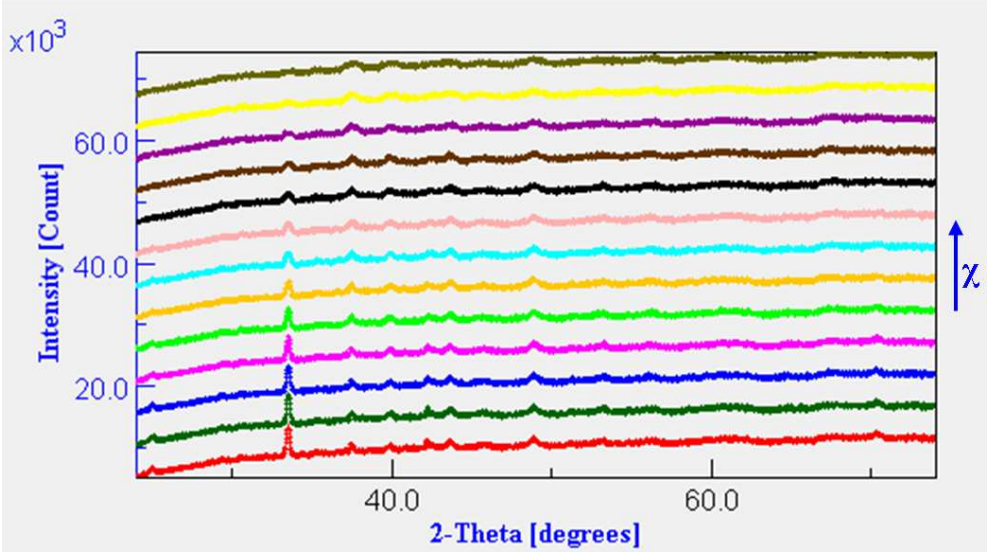
Figure 17 : Micrographies MEB des surfaces de rupture d'échantillons consolidés par SPS sous 50 MPa, durant 2 min à des températures palier de **(a)** 700°C et de **(b)** 850°C.

4.3. Texture cristallographique

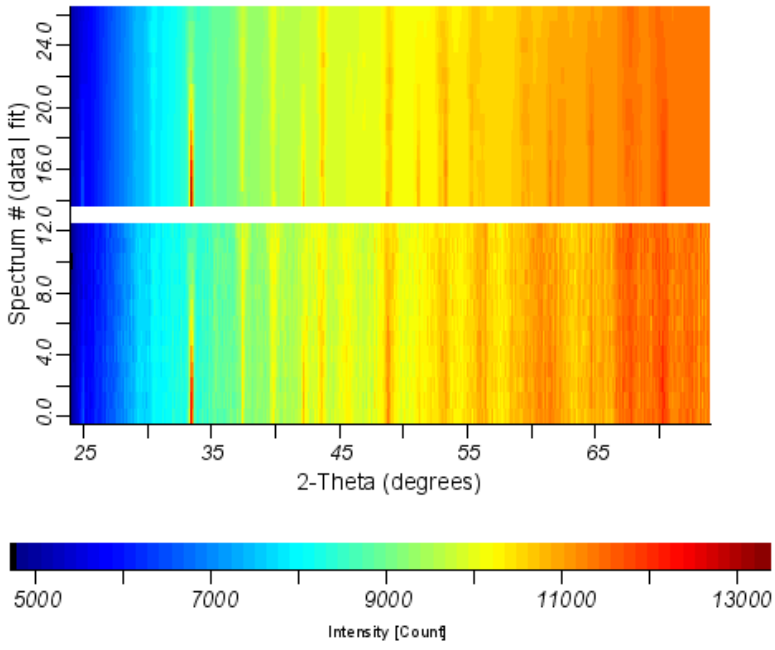
4.3.1. Influence de la pression uniaxiale σ_{SPS}

Comme pour les échantillons texturés par HP, les diagrammes θ-2θ mesurés pour l'échantillon de la première série consolidé sous σ_{SPS} = 50 MPa, ont révélé une diminution des lignes 00ℓ de la structure avec l'inclinaison de l'angle χ de 0 à 60° (Figure 18a), ce qui indique la présence d'une texture de fibre <001>*. Cependant, ces diagrammes présentent des intensités directes et dépendent donc, pour l'instant, de la porosité de l'échantillon. Ils ne peuvent en conséquence être directement utilisés pour comparer l'alignement des grains d'un échantillon à l'autre. En revanche, les affinements de ces diagrammes, obtenus par l'analyse combinée, fournissent les paramètres nécessaires pour comparer les orientations présentes.

Ces affinements ont été effectués avec une reproduction satisfaisante des spectres expérimentaux, comme en témoignent la figure 18b, qui met en évidence les diagrammes (2D) mesurés (bas) et calculés (haut) après l'affinement Rietveld, et les faibles valeurs respectives du facteur de reliabilité R_w et du GoF, qui ne dépassent pas 1.86% et 3.85.



(a)



(b)

Figure 18 : Diagrammes de diffraction RX obtenus pour l'échantillon préparé par SPS sous 30 MPa, à 900°C pendant 2 min. **(a)** Evolution des diagrammes en fonction de l'inclinaison χ de 0 (bas) à 60° (haut) avec un pas de 5°. **(b)** Série des digrammes 2D mesurés (bas) et affinés (haut) pour chaque orientation χ du même échantillon.

Nous notons par ailleurs une légère variation des paramètres de maille a, b, et c, avec une tendance à la compression sous l'effet de σ_{SPS} (Tableau 2). Cette tendance ne se confirme quasiment pas entre 50 et 75 MPa alors qu'elle est plus nette pour une pression de 100 MPa. Cette variation concerne les 3 paramètres a, b et c, ce qui indique une déformation isotrope.

Les figures de pôles {020}, {001} et {100}, reconstruites après l'affinement de la FDO pour l'échantillon pressé à 50 MPa (Figure 19), indiquent que l'orientation des cristallites a été effectivement produite avec une composante de texture de fibre <001>*, dont l'axe de fibre est parallèle à celui du pressage SPS. La densité de distribution maximale de la figure de pôles {001} est comparable à celle de l'échantillon de référence alors que la minimale indique que 20 % du volume d'échantillon n'est pas orienté dans la texture de fibre <001>*.

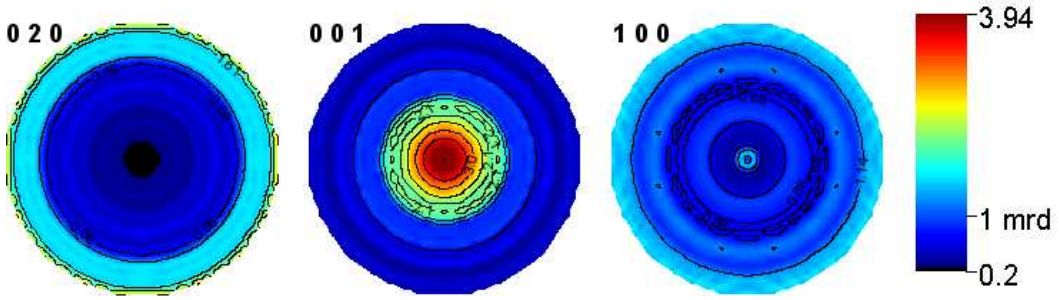


Figure 19 : Figures de pôles {020}, {001} et {100} recalculées pour l'échantillon pressé à 900°C sous σ_{SPS} = 50 MPa.

La figure 20 présente les figures de pôles {001} obtenues pour différents niveaux de pression σ_{SPS}, pour lesquelles nous relevons un renforcement de leurs périphéries, notamment pour les échantillons comportant des zones poreuses avec des petits grains isotropes (Figure 17). Il résulte donc que la texture de fibre <001>* n'est pas la seule composante présente dans ces échantillons, même si le minimum de la FDO est 0 mrd pour tous les échantillons.

Les valeurs des maxima des figures de pôles {001} augmentent légèrement en fonction de σ_{SPS}, pour marquer le pas à 100 MPa. Elles sont 0.2 à 0.6 mrd plus élevées par rapport à l'échantillon de référence. Pour des forces de textures relativement faibles comme dans ce cas[3], l'augmentation en fonction de σ_{SPS} devient plus perceptible quand on compare les valeurs de la densité d'orientation (DO) maximale (Tableau 2). Ces faibles taux d'orientation sont par ailleurs cohérents avec la tendance à la compression reflétée par les paramètres de maille.

D'autre part, ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles trouvées pour les échantillons texturés par HP sous $\sigma_{HP} \geq 5$MPa. Cela pourrait être interprété par l'inadaptation du SPS à

texturer les céramiques $Ca_3Co_4O_9$, au moins dans la configuration expérimentale utilisée pour cette étude.

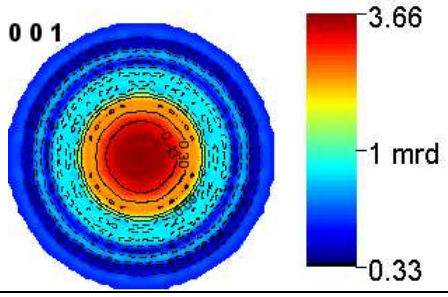
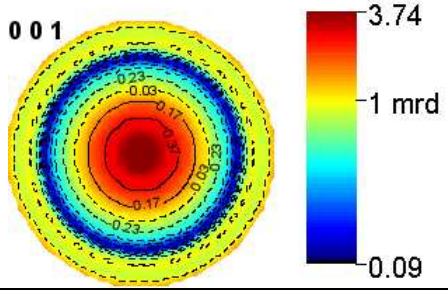
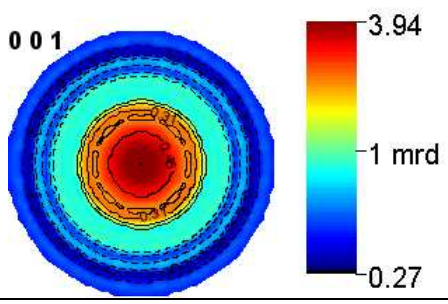
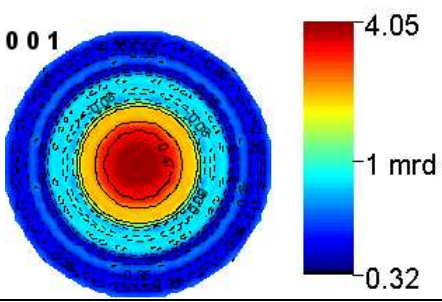
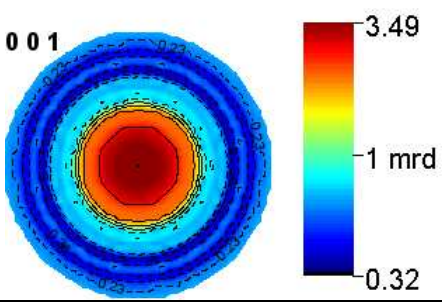
Pression appliquée, σ_{SPS} (MPa)	Figures de pôles {001} (mrd)
0	
30	
50	
75	
100	

Figure 20 : Figures de pôles {001} pour les échantillons (1ère série) préparés à 900°C sous différents niveaux de pression uniaxiale σ_{SPS}.

Pression uniaxiale, σ_{SPS} (MPa)		**0**	**30**	**50**	**75**	**100**
Paramètres de maille	a (Å)	4.8427(6)	4.834(2)	4.8160(6)	4.821(1)	4.8098(5)
	b (Å)	36.561(3)	35.99(2)	36.267(6)	36.233(9)	36.149(5)
	c (Å)	10.8390(7)	10.841(4)	10.7996(3)	10.8016(7)	10.7849(7)
	β (°)	97.96(1)	98.02(3)	98.049(6)	98.03(1)	97.984(8)
Rietveld GoF		1.33	4.27	3.85	1.32	2.99
R_w (%) (DO)		6.81	6.21	1.86	3.33	1.88
F^2 (mrd^2)		5.80	3.15	6.36	6.92	6.03
maximum (DO) (mrd)		27.68	20.85	29.10	31.92	29.78
Max. Fig. de Pôles {001} (mrd)		3.5	3.74	3.94	4.05	3.49

Tableau 2 : Paramètres affinés obtenus à partir de l'analyse combinée des diagrammes 2θ des échantillons préparés à 900°C sous différents niveaux de pression uniaxiale σ_{SPS}.

4.3.2. Influence de la température palier T_{SPS}

Les paramètres de maille calculés pour les échantillons de la 2ème série n'ont pas présenté de variations notables avec la température palier T_{SPS} (Tableau 3). Les diagrammes calculés après l'affinement Rietveld pour tous les échantillons de la 2ème série sont également comparables avec ceux expérimentaux; R_w et GoF ne dépassent pas 3.55% et 4.1, respectivement.

La composante de texture de fibre <001>* a été aussi mise en évidence à travers les diagrammes 2θ enregistrés pour différentes orientations χ de l'échantillon, et confirmée après la reconstruction des figures de pôles {020}, {001} et {100}. Cependant, les périphéries des figures de pôles {001} sont également renforcées comme le montre la figure 21, ce qui signifie la présence d'autres composantes d'orientation différentes de celle de la texture de fibre <001>.

Sous l'effet de σ_{SPS} = 50 MPa, les maxima des pôles {001} révèlent une texture très faible, qui augmente de façon monotone avec la température T_{SPS}. La valeur maximale (3.94 mrd) est obtenue pour T_{SPS} = 900°C.

En tenant compte, en plus, des résultats d'analyse de la microstructure, les conditions optimales de préparation des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ par le procédé SPS sont autour de 900°C sous 50 MPa pendant 2 minutes.

Température palier, T_{SPS} (°C)		**700**	**750**	**800**	**850**	**900**
Paramètres de maille	a (Å)	4.8164(3)	4.8179(3)	4.8083(5)	4.8115(6)	4.8160(6)
	b (Å)	36.516(3)	36.563(3)	36.393(5	36.144(5)	36.267(6)
	c (Å)	10.8018(5)	10.8144(5)	10.7885(6)	10.7823(4)	10.7996(3)
	β (°)	98.403(7)	98.371(5)	98.44(1)	98.011(8)	98.049(6)
Rietveld GoF		3.86	4.09	1.50	2.97	2.99
R_w (%) (DO)		2.00	3.55	2.99	1.76	1.88
F^2 (mrd^2)		4.95	6.07	6.35	6.55	6.36
maximum (DO) (mrd)		21.89	24.15	33.89	36.77	29.10
Max. Fig. de Pôles {001} (mrd)		2.29	2.15	3.14	3.41	3.94

Tableau 3 : Paramètres affinés obtenus à partir de l'analyse combinée des diagrammes 2θ des échantillons préparés sous 50 MPa à différentes températures palier T_{SPS}.

4.3.3. Influence de la pression résiduelle

La composante d'orientation secondaire observée à travers le renforcement des périphéries des figures de pôles {001}, pour les deux séries d'échantillons, tend à diminuer pour ces conditions optimales (figure 20 et figure 21), sans toutefois qu'elle soit complètement éteinte. Elle correspond en fait aux orientations des axes $\vec{c}$ perpendiculaires à l'axe de pressage SPS, avec d'autres directions aléatoirement orientées autour de l'axe $\vec{c}$. Une telle composante n'est pas souhaitable du fait qu'elle affecte les propriétés physiques qu'on cherche à optimiser.

En effet, les cristallites de cette composante sont plus résistives car elles sont disposées de façon à augmenter la densité des joints de grains, barrières limitant le passage du courant souvent injecté perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ en raison de la meilleure conduction électrique dans les plans (**a**,**b**) des céramiques $Ca_3Co_4O_9$, et à créer des joints de grains avec des angles importants. Il apparaît toutefois difficile d'éviter cette composante en utilisant le SPS, notamment dans sa configuration actuelle où les parois du moule semblent induire une pression latérale. Pour σ_{SPS} = 30 MPa, la composante secondaire d'orientation n'a pas été complètement éteinte, bien qu'une baisse relativement marquée ait été observée au-delà de 30 MPa. Il semble aussi qu'une température palier supérieure à 800°C est nécessaire pour minimiser la présence de cette composante. Il faudrait noter qu'à partir de cette température, une structure avec des grains en forme de plaquettes est observée. En effet, en dessous de 800°C, les grains sont plutôt de forme arrondie (Figure 17a) et ne permettent donc la formation d'une seule composante d'orientation bien marquée même sous l'effet d'une

pression aussi élevée que 50 MPa, mais ils permettent en revanche la formation d'au moins deux composantes de faible force de texture.

A une température suffisamment élevée (900°C), même sous σ_{SPS} = 30 MPa, la pression résiduelle induite par les parois du moule dépasse en partie la pression uniaxiale σ_{SPS} et crée ainsi les composantes secondaires de la texture. Pour des valeurs de σ_{SPS} plus élevées, la pression résiduelle est plus importante et favorise ainsi une augmentation de ces composantes qui peuvent être minimisées sous une pression raisonnable σ_{SPS} autour de 50 MPa.

Il apparaît finalement que la texturation des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ *via* le procédé SPS exige :

i) une température suffisamment élevée, dans la limite qui permet de conserver la phase $Ca_3Co_4O_9$, et une pression uniaxiale pour développer des plaquettes anisotropes et les orienter ensuite perpendiculairement à l'axe de pressage.

ii) l'élimination de la pression résiduelle induite par les parois de la matrice afin de permettre une déformation 'libre' des échantillons favorisant la croissance et l'alignement des plaquettes.

Ainsi, nous proposons une nouvelle configuration expérimentale du dispositif SPS. Dans ce cas, on induit une déformation libre, voire la texturation des préformes $Ca_3Co_4O_9$. Il en résulte des niveaux de la force de texture comparables à ceux obtenus par HP ; nous les présenterons au chapitre V.

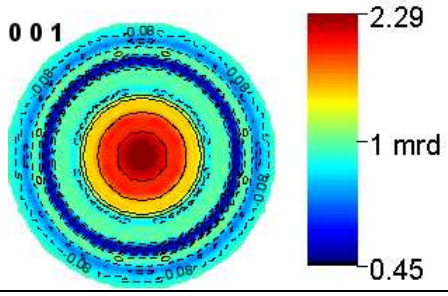
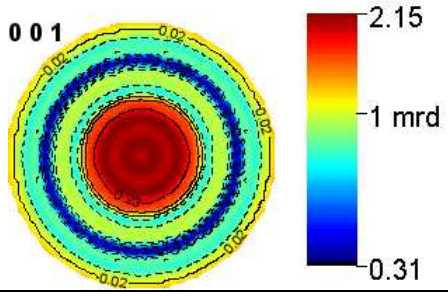
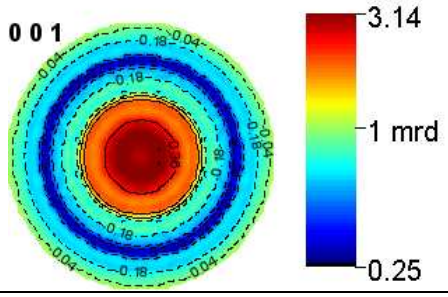
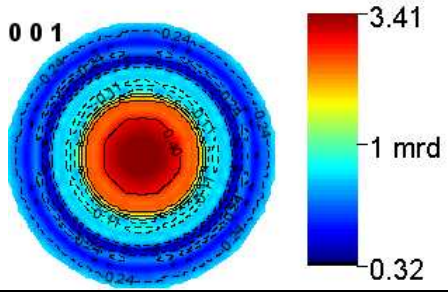
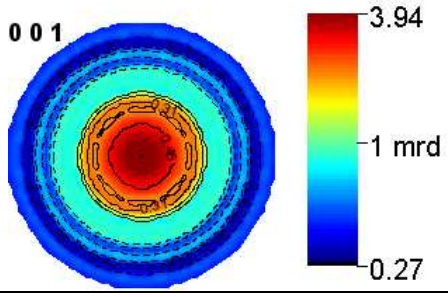
Température palier, T_{SPS} (°C)	Figures de pôles {001} (mrd)
700	
750	
800	
850	
900	

Figure 21 : Figures de pôles {001} obtenues pour les échantillons (2ème série) préparés sous 50 MPa à différentes températures palier T_{SPS}.

4.4. Caractérisations thermoélectriques

Nous venons de voir que les échantillons consolidés par SPS dans le moule à paroi rigide fixe présentent une texture très faible, similaire à celle de l'échantillon de référence. L'anisotropie est donc beaucoup moins importante dans ces matériaux que dans ceux texturés par le procédé HP. Ainsi les mesures thermoélectriques aux hautes températures (350 - 900 K) ont été menées dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage SPS.

4.4.1. Influence de la pression uniaxiale, σ_{SPS}

4.4.1.1. Résistivité électrique ρ^{ab}

La figure 22 présente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour différents niveaux de pression σ_{SPS}. La mesure est effectuée dans les plans moyens (**a**,**b**), le courant étant injecté perpendiculairement à l'axe de pressage SPS. Par comparaison à l'échantillon de référence, les courbes $\rho^{ab}(T)$ mettent en évidence une baisse significative de la résistivité avec la température. Les valeurs de ρ^{ab} sont fortement réduites quand σ_{SPS} est portée à 30 MPa. Cette réduction est principalement liée à l'augmentation de la densité relative de 60 à 98.3 %, qui améliore la connexion entre les 'plaquettes', facilitant ainsi la circulation du courant électrique dans le matériau. L'augmentation de la taille latérale des 'plaquettes' et de la texture (3.74 mrd) est cependant très faible. Les valeurs les plus faibles de ρ^{ab} sont mesurées sur l'échantillon consolidé à 50 MPa pour lequel la densité relative a grimpé à 99.6 %, avec élimination de presque toutes les zones poreuses, et une texture de l'ordre de 3.94 mrd. A 900 K, la résistivité ρ^{ab} mesurée est 9.3 mΩ.cm, environ 4.5 fois plus faible que celle de l'échantillon de référence. Cette valeur est en accord avec celle reportée par Y. Zhou *et al.*[8] sur des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consolidées par SPS.

Quant aux échantillons pressés à des niveaux plus élevés de σ_{SPS} (75 et 100 MPa), on note une tendance à la hausse de ρ^{ab} en raison de la 'réapparition' des zones poreuses. Les valeurs de ρ^{ab} associées à σ_{SPS} = 100 MPa sont légèrement plus faibles que pour σ_{SPS} = 75 MPa, ce qui peut être expliqué par une densité légèrement plus élevée même si la texture est plus faible. La création de défauts cristallins ne peut pas être oubliée pour ces forts taux de compression. Ceux-ci jouent certainement un rôle dans l'augmentation de ρ^{ab} pour 75 et 100 MPa.

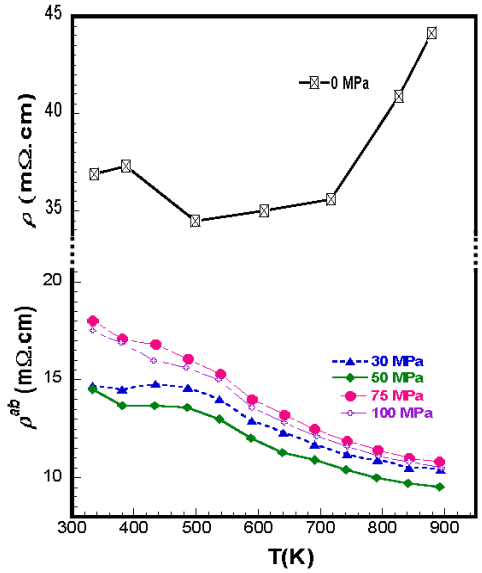


Figure 22 : Résistivité électrique ρ^{ab} en fonction de la température pour différents niveaux de la pression d'élaboration σ_{SPS}.

4.4.1.2. Coefficient Seebeck S^{ab} et facteur de puissance PF^{ab}

Les valeurs du coefficient Seebeck S^{ab} reportées en fonction de la température pour les échantillons de la 1ère série semblent indépendantes de la pression de consolidation σ_{SPS} (Figure 23a). Elles sont cohérentes avec celles habituellement publiées[8,9,16] pour ces céramiques. Notamment, une valeur de 176 $\mu V.K^{-1}$ à 840 K est obtenue pour l'échantillon consolidé sous 50 MPa.

Comme la résistivité ρ^{ab} est fortement réduite quand une pression de consolidation σ_{SPS} est appliquée sans que S^{ab} soit affecté pour autant, le facteur de puissance PF^{ab} est nettement amélioré (Figure 23b) et atteint 315 $\mu W.m^{-1}.K^{-2}$ à 900 K pour l'échantillon pressé sous 50 MPa.

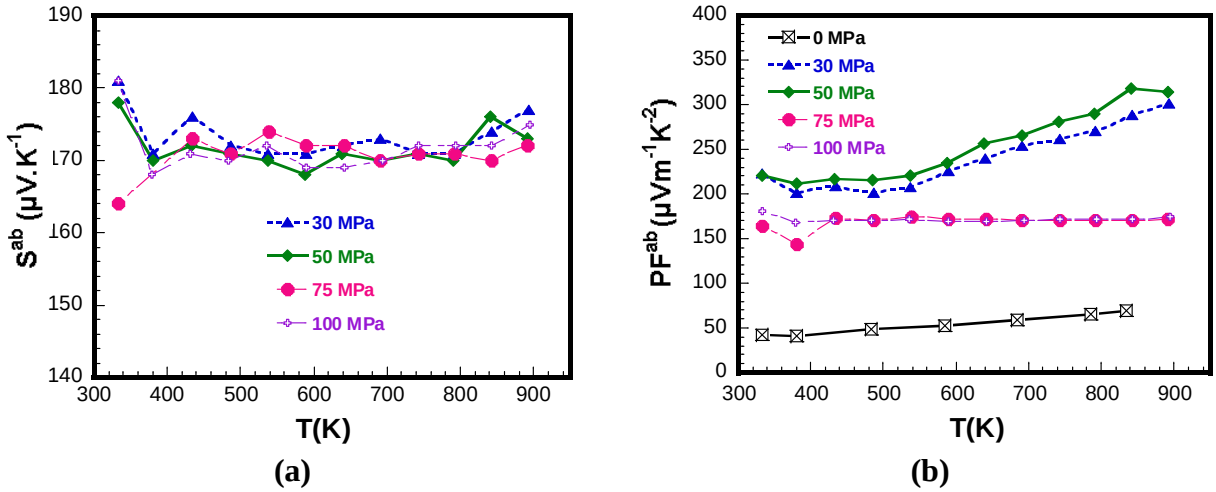


Figure 23 : **(a)** Coefficient Seebeck et **(b)** facteur de puissance en fonction de la température pour différents niveaux de la pression de consolidation σ_{SPS}.

4.4.2. Influence de la température palier, T_{SPS}

4.4.2.1. Résistivité électrique

L'influence de la température palier T_{SPS} sur la résistivité $\rho^{ab}(T)$ est représentée par la figure 24. Après un plateau entre 300 et 500 K, ρ^{ab} diminue avec la température de mesure pour les échantillons consolidés aux températures T_{SPS} les plus élevées, qui sont les plus denses. Par contre, ρ^{ab} croît en fonction de la température de mesure pour le matériaux préparés à des faibles valeurs de T_{SPS} , qui sont plus poreux.

La résistivité ρ^{ab} est remarquablement réduite quand T_{SPS} est élevée, et cette réduction est principalement corrélée au renforcement de la densité pour les céramiques traitées à T_{SPS} élevée.

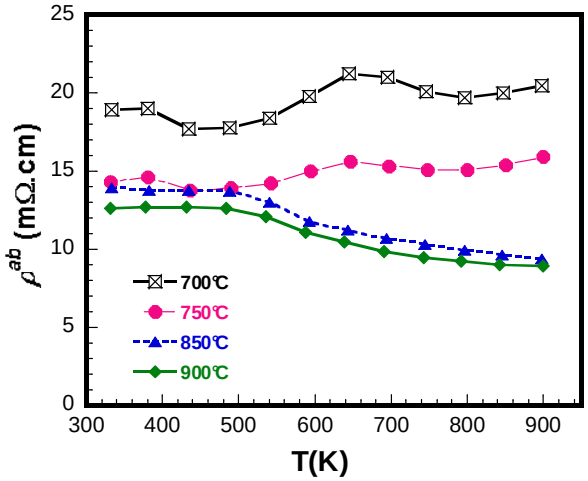


Figure 24 : Résistivité ρ^{ab} en fonction de la température pour différentes températures de consolidation T_{SPS} ($2^{ème}$ série).

D'autre part, deux familles de valeurs du coefficient Seebeck *S*(T) en fonction de la température de consolidation sont mises en évidence : l'une pour les échantillons préparés aux températures palier les plus basses (700 et 750°C), l'autre pour les des matériaux obtenus à 850 et 900°C (Figure 25a). Ces dernières valeurs plus élevées sont cohérentes avec celles obtenues pour des échantillons texturés par HP et habituellement reportées pour les matériaux $Ca_3Co_4O_9$. La différence entre les deux familles de valeurs du coefficient Seebeck provient principalement de la décarbonatation incomplète observée pour $T_{SPS} < 850$°C.

Il en résulte une amélioration notable du facteur de puissance PF^{ab} en fonction de la température palier T_{SPS} (Figure 25b). La meilleure valeur $PF^{ab} = 315\ \mu W.m^{-1}.K^{-2}$ à 900 K est obtenue pour $T_{SPS} = 900$°C.

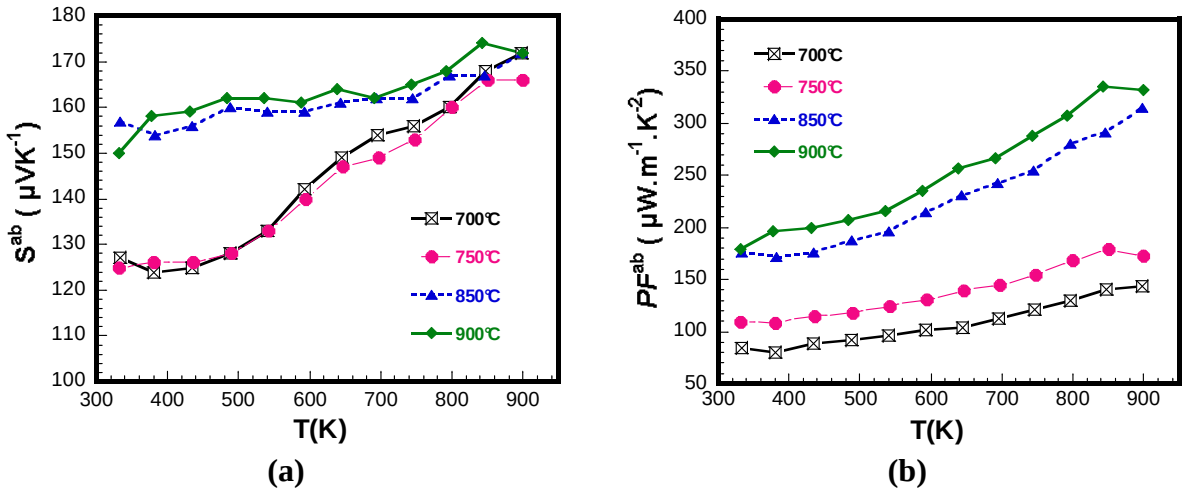


Figure 25 : **(a)** Coefficient Seebeck et **(b)** facteur de puissance en fonction de la température pour différentes températures de consolidation T_{SPS}.

L’ensemble de ces résultats indique que l’application d’une pression de consolidation de 50 MPa à une température palier de 900°C en procédé SPS permet d’obtenir des matériaux thermoélectriques $Ca_3Co_4O_9$ dotés des meilleures performances.

5. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'établir les mérites respectifs des trois procédés (frittage conventionnel CS, pressage à chaud HP et frittage flash SPS) quant à l'optimisation des propriétés thermoélectriques des céramiques $Ca_3Co_4O_9$.

Le procédé HP s'est révélé très efficace pour l'élaboration des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ denses et fortement texturés. La densité est considérablement renforcée dès l'application d'une pression, même de valeur faible, mais très lentement à de plus fortes pressions σ_{HP}. La taille latérale des plaquettes et la force de texture augmentent monotonement avec σ_{HP}. La distribution d'orientation maximale des pôles {001} atteint la valeur la plus élevée mesurée à ce jour sur les céramiques $Ca_3Co_4O_9$, soit 22 mrd.

En conséquence, la résistivité ρ^{ab} mesurée suivant les plans (**a**,**b**) moyens a été considérablement réduite. Cette diminution peut être corrélée avec la densification du matériau, la texture et la croissance des grains. Le coefficient Seebeck ne montre pas de dépendance à la pression σ_{HP}. Le facteur de puissance résultant est significativement amélioré avec σ_{HP} et atteint une valeur remarquable de 595 $\mu W.m^{-1}.K^{-2}$ à 900 K pour une pression uniaxiale optimisée de 30 MPa.

Ces matériaux se caractérisent également par une forte anisotropie de la résistivité de 64 à 300 K pour σ_{HP} = 30 MPa, en comparaison avec les valeurs reportées aussi bien pour les monocristaux que pour les massifs.

Le procédé SPS a permis, par ailleurs, d'élaborer rapidement des céramiques denses, mais faiblement texturées. La pression uniaxiale appliquée σ_{SPS} et la température palier T_{SPS} influencent fortement la microstructure, notamment en termes de densité. Celle-ci atteint 99.6% pour les conditions optimales (σ_{SPS} = 50 MPa et T_{SPS} = 900°C) alors que la texture et la croissance des grains évoluent très peu, en raison de la pression résiduelle appliquée par les parois de la matrice. Cette pression est à l'origine de l'apparition d'autres composantes d'orientation différentes de celle de fibre <001>*.

La résistivité ρ^{ab} est remarquablement réduite pour les conditions optimales T_{SPS} = 900°C et σ_{SPS} = 50 MPa. Le facteur de puissance résultant est nettement amélioré, mais reste inférieur à celui atteint par HP. L'application de pressions élevées affecte la microstructure et diminue en conséquence les propriétés thermoélectriques.

Le prochain chapitre porte sur l'étude du comportement mécanique et des propriétés thermiques de céramiques thermoélectriques $Ca_3Co_4O_9$.

Références

[1] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F.Studer, B. Raveau, Phys. Rev. B, 62, (2000) 166-175.

[2] M. Prevel, Thèse de doctorat : Synthèse et caractérisations de céramiques thermoélectriques $Ca_3Co_4O_9$ élaborées par frittage forgeage, université de Caen Basse-Normandie, soutenue le 26 octobre 2007.

[3] D. Chateigner, J. App. Cryst., 38, (2005) 603-611.

[4] D Chateigner, ed. Combined analysis: structure-texture-microstructure-phase-stresses-reflectivity analysis by x-ray and neutron scattering, ISTE, London, (2010) pp 147. Available at http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf

[5] A. Maignan, S Hebert, D. Pelloquin, C. Michel, J. Hejtmanek, J. Appl. Phys., 92, (2000) 1964-1967.

[6] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote, Thin Solid Films, 450, (2004) 34-41.

[7] E. Guilmeau, D. Chateigner, J. Noudem, R. Funahashi, S. Horii, B. Ouladdiaf, J. App. Cryst., 38, (2005) 199-210.

[8] Y. Zhou, I. Matsubara, S. Horii, T. Takeuchi, R. Funahashi, M. Shikano, J.I. Shimoyama, K. Kishio,W. Shin, N. Izu, N. Murayama, J. Appl. Phys., 93, (2003) 2653-2658.

[9] Y. Zhang, J. Zhang, and Q. Lu, Ceram. Inter., 33, (2007) 1305–1308.

[10] M. Mikami, E. Guilmeau, R. Funahashi, K. Chong, D. Chateigner, J. Mat. Res., 20(9), (2005) 2491–2497.

[11] S. Bhattacharya, D.K. Aswal, A. Singh, C. Thinaharan, N. Kulkarni, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, J. Cryst.Growth, 277, (2005) 246-251.

[12] G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, I. Matsubara, Y. Zhou, J. Appl. Phys. Lett., 91, (2002) 4344.

[13] P. Limelette, V. Hardy, P. Auban-Senzier, D. Jerôme, D. Flahaut, S. Hébert, R. Frésard, Ch. Simon, J. Noudem, A. Maignan, Phys.Rev. B, 71, (2005) 233108.

[14] H. Muguera, D.Grebille, Acta Crystallogr. B, 64, (2008) 676-683.

[15] J.G. Noudem, J. Eur. Ceram. Soc., 29, (2009) 2659-2663.

[16] Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C.W Nan, J. Am. Ceram. Soc., 88, (2005) 1337-1340.

Chapitre IV

Etude du comportement mécanique et des propriétés thermiques de céramiques thermoélectriques $Ca_3Co_4O_9$

1. Introduction

Dans l'étude des céramiques $Ca_3Co_4O_9$, la propriété recherchée est une grande efficacité de conversion thermoélectrique, ce qui requiert une forte valeur du facteur de mérite ZT, paramètre très important dans les applications de génération d'électricité et de création du froid par pompage de la chaleur. Pour autant les propriétés mécaniques ne doivent pas être négligées.

En effet, il est primordial pour ces matériaux, destinés à être intégrés dans des dispositifs thermoélectriques de faibles tailles (quelques centimètres), d'être à la fois performants et mécaniquement fiables. C'est pourquoi il faut connaître, outre leurs propriétés thermoélectriques, les caractéristiques mécaniques telles que la dureté, le module élastique, la contrainte à la rupture et la ténacité ainsi que leur comportement thermique notamment à haute température pour une utilisation optimale en temps qu'élément essentiel d'un dispositif fonctionnel.

La réalisation de modules TE à partir des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ telle qu'elle a été décrite dans des travaux récents (thèse de S. Lemonnier 2008) devra inclure une caractérisation thermomécanique des matériaux à l'état massif afin de s'assurer de la compatibilité de leurs propriétés (physiques, mécaniques et thermiques) avec les matériaux environnants.

2. Techniques expérimentales

2.1. Test d'indentation

L'essai d'indentation consiste à appliquer un poinçon (indenteur) de forme connue à la surface du matériau à tester. Sous l'action de la charge d'indentation, l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations plastique et élastique dans la zone de contact. Après le retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle persiste. La dureté est évaluée par le rapport entre la charge appliquée *P* et l'aire *A* qui est l'aire réelle de contact entre l'indenteur et le matériau.

2.1.1. Microindentation

2.1.1.1. Mesure de la microdureté Vickers

La technique de microindentation Vickers a été utilisée pour mesurer la microdureté des matériaux $Ca_3Co_4O_9$. Les essais ont été effectués à l'aide d'un indenteur de type Zwick, muni d'une pointe diamant pyramidale à base carrée (Figure 1). L'angle entre les deux faces triangulaires opposées est de 136°. Les empreintes ont été introduites sur des surfaces polies à cœur des échantillons, et la microdureté est calculée à partir de la charge appliquée *P* et la mesure des diamètres d_1 et d_2 de ces empreintes selon la relation suivante[1] :

$$\mu H = \frac{2P\sin(\frac{136}{2})}{d_1 \times d_2} = 1.854\frac{P}{d_1 \times d_2} \qquad \text{(IV.1)}$$

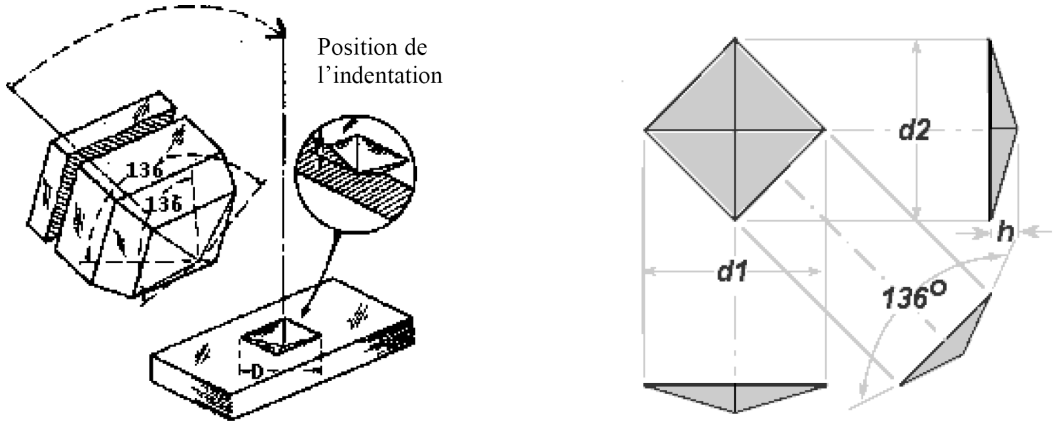


Figure 1 : Schéma illustratif de l'indenteur Vickers

2.1.1.2. Mesure de la ténacité

L'indentation de matériaux fragiles provoque souvent la formation de fissures visibles à la surface des échantillons testés, qui partent du centre de l'empreinte en passant par ses coins (Figure 2). Une fois amorcées, ces fissures se propagent sous l'effet de contraintes résiduelles de contact et cette propagation s'arrête lorsque le facteur d'intensité de contrainte en fond de fissure devient inférieur ou égal à la ténacité du matériau. Donc la mesure de la longueur des fissures d'indentation peut servir à déterminer la ténacité des matériaux fragiles selon l'équation suivante : [2]

$$K_{Ic} = \chi_r \times P \times C_0^{-\frac{3}{2}} \qquad \text{(IV.2)}$$

P, C_0 et χ_r sont respectivement la charge appliquée, la longueur de la fissure et la constante géométrique de l'indenteur.

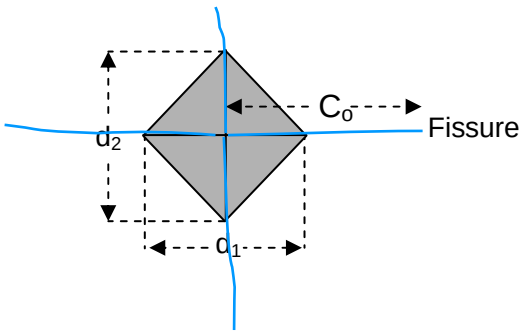


Figure 2 : Empreinte Vickers avec des fissures partant de son centre
(cas d'un matériau fragile)

2.1.2. Nanoindentation

2.1.2.1. Généralités

La nanoindentaion est une variante plus fine de l'indentation qui permet de déterminer la nanodureté *nH* et le module élastique (module d'Young) *E* d'un matériau. Elle s'appuie sur une parfaite connaissance de la taille et de la forme de la pointe et rend ainsi possible la conduite de mesures très fines avec un meilleur contrôle de la position de l'indenteur.

Des tests fiables et reproductibles peuvent être donc effectués car la géométrie du poinçon est définie de telle façon qu'une relation précise et connue existe entre la profondeur de pénétration de la pointe et l'aire du contact de celle-ci avec le matériau.

L'instrument de cette technique a l'avantage de mesurer avec une résolution nanométrique la profondeur de pénétration allant jusqu'à quelques micromètres. Les indentations, à cette échelle, permettent d'évaluer les propriétés mécaniques des films minces sans qu'elles soient influencées par le substrat, ainsi que celles des matériaux de faibles dimensions.

2.1.2.2. Principe

La figure 3a est une représentation schématique du dispositif de nanoindentation. Son principe consiste à appliquer par induction électromagnétique une force *P* faible et contrôlée (quelques dizaines de micro newtons) dont la valeur est suivie par le bais du courant circulant dans la bobine, et à mesurer en parallèle le déplacement absolu de la pointe dans le matériau *via* un capteur capacitif. On obtient ainsi des données brutes de force et de déplacement. Pour obtenir une valeur exacte de la pénétration de la pointe à partir des données de déplacement, il faut pouvoir déterminer la position initiale de la surface de l'échantillon. Pour ce faire, on fixe un seuil en raideur de contact dont le dépassement indique que la pointe a atteint la surface de l'échantillon. On obtient ainsi une courbe donnant l'évolution de la force appliquée *P* en fonction de la pénétration de la pointe *h* dans le matériau (Figure 3b). A la décharge, la force s'annule pour une valeur de pénétration h_f, comprise entre 0 et h_{max}, qui représente la profondeur de l'empreinte résiduelle laissée dans l'échantillon après que la pointe soit complètement enlevée.[3]

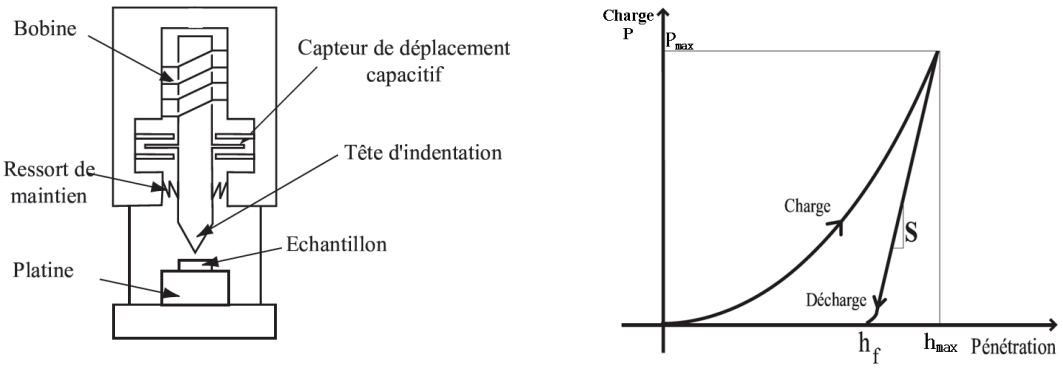


Figure 3 : **(a)** Représentation schématique du dispositif de nanoindentation; **(b)** Evolution de la force appliquée *P* en fonction de la pénétration de la pointe *h* dans le matériau.

2.1.2.3. Mesure de la raideur de contact

Pour accéder à la raideur du contact entre le matériau et la pointe, deux méthodes distinctes peuvent être employées :

i) La méthode de la mesure à la décharge : l'idée est de déterminer la pente de la courbe de décharge (Figure 3b). Pour ce faire, Oliver et Pharr[4] ont proposé d'ajuster cette courbe par une loi de puissance de type :

$$P = B(h - h_f)^m \tag{IV.3}$$

P et *h* se réfèrent à la charge appliquée et la pénétration résultante, respectivement, alors que *B* et *m* sont les paramètres empiriques d'ajustement à déterminer.

La « raideur » $S = \frac{dP}{dh}$ s'évalue alors comme suit :

$$S = Bm(h - h_f)^{m-1} \tag{IV.4}$$

La hauteur du contact h_c (déformation élastique y comprise) lors d'un essai est évaluée comme suit :

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \tag{IV.5}$$

ε est un coefficient qui dépend de la géométrie de l'indenteur ; ε = 0.75 pour une pointe Berkovich.

Il est important de noter que cette approche présente une limitation liée au fait que la « raideur » *S* est finalement déterminée en un seul point. Si l'on cherche à obtenir des mesures à différentes profondeurs, il faut alors réaliser plusieurs essais successifs.

ii) La méthode de mesure continue CSM (Continuous Stiffness Measurements) : le principe consiste à ajouter au chargement en rampe appliqué sur l'échantillon un chargement sinusoïdal de très faible amplitude[5]. Cela revient en fait à effectuer en chaque point de la courbe de chargement une décharge infinitésimale.

Sous l'effet de cette dernière, le déplacement de la pointe s'effectue exclusivement à la verticale, donc le problème est simplement modélisable par un oscillateur harmonique amorti sous chargement sinusoïdal (Figure 4) :

$$m\ddot{z} + (D_i + D_e)\dot{z} + (K_s + (K_b^{-1} + S^{-1}))z = F_0 e^{i\omega t} \tag{IV.6}$$

D_i et D_e sont les amortissements respectifs de l'indenteur et de l'échantillon, K_s et K_b les raideurs respectives des ressorts de soutien et du bâti, S la raideur du contact, F_0 l'amplitude et ω la pulsation propre de la sollicitation sinusoïdale.

En cherchant z sous la forme $z_0 e^{i\omega t+\phi}$, où z_o est l'amplitude de la réponse du système et ϕ son déphasage, on aboutit à :

$$S = \left(\frac{1}{\frac{F_0}{z_0}\cos\phi - (K_s - m\omega^2)} - \frac{1}{K_b} \right)^{-1} \qquad \text{(IV.7)}$$

Comme F_0 et ω sont imposés et z_o et ϕ mesurés, l'étalonnage préalable de K_s, m, et K_b permet d'accéder à la raideur du contact en tout point. Il suffit en pratique de filtrer la composante sinusoïdale de la réponse du système par le bais d'un filtre sélecteur de fréquence (lock-in).

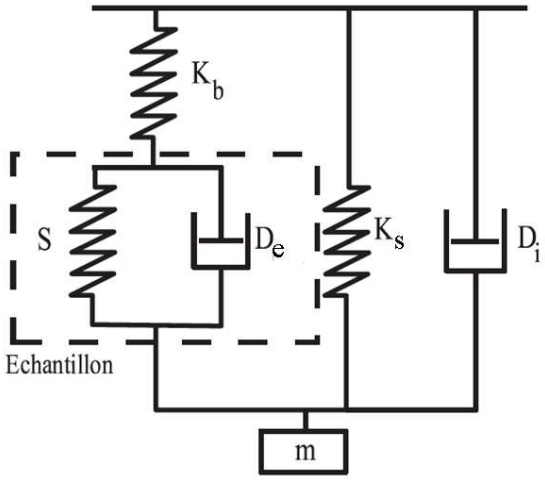


Figure 4 : Représentation de la réponse dynamique du nanoindenteur en contact avec l'échantillon soumis à une sollicitation sinusoïdale de faible amplitude.

2.1.2.4. Nanoindentation des matériaux $Ca_3Co_4O_9$

Des tests de nanoindentation ont été menés sur des échantillons $Ca_3Co_4O_9$ en utilisant le dispositif Nano Indenter, type XP MTS (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN USA), équipé avec une pointe Berkovich. La profondeur de pénétration est fixée à 5000 nm pour les échantillons préparés par CS et à 2000 nm pour ceux consolidés par HP et SPS. Pour chaque test, neuf empreintes définissant une matrice de 3x3 sont introduites sur des sections polies. Les centres des empreintes sont distants de 100 µm pour minimiser d'éventuelles interactions

entre les zones déformées. Après le déchargement de l'indenteur, les données charge-déplacement ont été utilisées pour calculer la nanodureté, *nH*, et le module d'Young, *E*.

La nanodureté peut être donc calculée à partir de la relation suivante :

$$nH = \frac{P}{A} \tag{IV.8}$$

P est la charge mesurée à la profondeur de pénétration, *h*, et *A* la surface du contact projetée entre l'indenteur et l'échantillon.

Le module d'Young *E* de l'échantillon testé est déterminé à partir du module réduit E_r donné par :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \times S}{2 \times \beta \times \sqrt{A}} \tag{IV.9}$$

S représente la « raideur » du contact et β un facteur qui ne dépend que de la géométrie de l'indenteur. Pour une pointe Berkovich, $\beta = 1.0615$.[6]

Le module *E* peut finalement être calculé comme suit :

$$E = \frac{(1-\nu^2)}{\frac{1}{E_r} - \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}} \tag{IV.10}$$

ν et ν_i sont les coefficients de Poisson respectifs de l'échantillon testé et de l'indenteur, et E_i le module élastique de l'indenteur.

Pour tous les tests de nanoindentation menés dans ce travail, nous avons utilisé l'option CSM du Nano indenter® XP afin de pouvoir déterminer la « raideur » du contact *S* dans la phase de chargement, ce qui a permis d'obtenir les valeurs de la nanodureté et du module d'Young en chaque point de la profondeur de pénétration de la pointe dans le matériau.

Compte tenu de la texture des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ et de la géométrie de l'indenteur, nous accédons en fait à une constante de rigidité dont nous ne connaissons pas exactement la caractéristique anisotrope, mais qui n'est pas un module d'Young au sens d'un matériau isotrope.

2.2. Tests de flexion trois points

2.2.1. Préparation des éprouvettes pour les essais de flexion

Le chargement par flexion trois points (Figure 5a), effectué sur des échantillons parallélépipédiques, a permis de déterminer trois propriétés mécaniques des céramiques $Ca_3Co_4O_9$. Il s'agit de la contrainte à la rupture σ_R, du module d'élasticité E et de la ténacité K_{Ic} Les essais ont été conduits sur une machine universelle INSTRON équipée d'une cellule de capacité de 50 kN (Figure 5c).

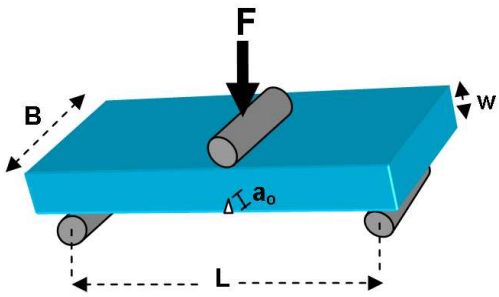
Les échantillons testés ont été préparés suivant une procédure tenant compte du procédé utilisé pour leur élaboration. Trois à quatre éprouvettes ont été prélevées dans chaque échantillon. Pour l'échantillon de référence, l'épaisseur a été réduite à environ 2 mm, valeur comparable à celle des autres nuances.

Compte tenu de la faible épaisseur finale des disques $Ca_3Co_4O_9$ texturés par le procédé HP, notamment à des pressions supérieures à 5 MPa, typiquement 0.4 - 1.2 mm (Tableau 2, page 163) selon la pression appliquée σ_{HP}, les éprouvettes issues de ces échantillons n'ont pas pu être testées directement avec l'appareillage de flexion 3 points décrit ci-dessus. Pour obtenir des éprouvettes d'épaisseur viable pour des tests de flexion, nous avons empilé un certain nombre d'échantillons élémentaires (tous directement issus du cycle de frittage sous la pression σ_{HP}) suivant leur axe $\vec{c}$ (parallèle à l'axe du pressage HP), et cet empilement a été pressé sous seulement 10 MPa à 920°C pendant 5h (Figure 5b). Ce traitement supplémentaire a ainsi permis de produire des éprouvettes épaisses pour les essais de flexion 3 points, par soudage des échantillons minces élaborés par HP. Le nombre d'échantillons employés pour chaque empilement a été choisi de telle sorte que l'épaisseur finale de celui-ci soit d'environ 2 mm (Tableau 2). Les dimensions des éprouvettes finalement obtenues sont typiquement de l'ordre de 16 mm en longueur (l), 3 mm en largeur (B) et 2 mm en épaisseur (W). Leur section $B \times W$ est donc bien plus grande que la taille moyenne des grains, même pour les échantillons élaborés sous la plus haute pression.

Cet artifice de l'empilement n'a pas été nécessaire pour les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consolidées par frittage flash SPS, l'épaisseur des disques étant suffisante (2 - 2.5 mm) pour effectuer des tests de flexion. Dans les disques de diamètre supérieur ou égal à 20 mm, trois éprouvettes de dimensions similaires ont été prélevées.

Les quatre faces longitudinales des éprouvettes ont été rectifiées par polissage au papier de verre fin afin d'obtenir des faces parallèles, et l'une d'elles a été finement polie pour l'observation après rupture au MEB du chemin de fissuration.

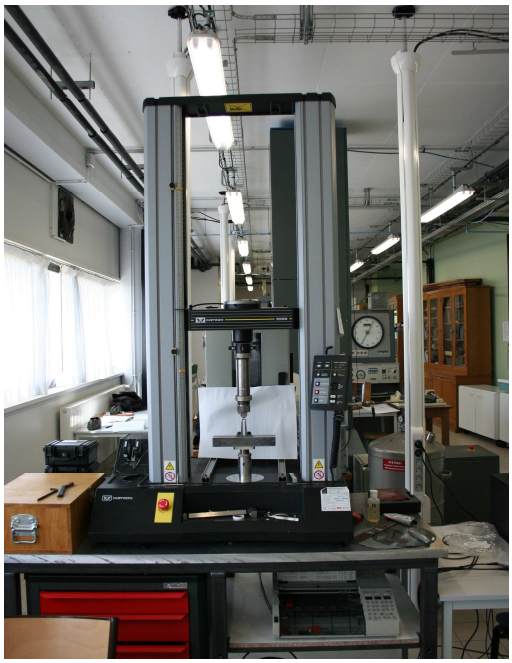
Enfin, des tests de flexion trois points jusqu'à la rupture ont été effectués sur des éprouvettes avec une portée (distance entre les deux points d'appui) de 12 mm (*L*) et une vitesse de traverse fixée à 3 mm/min.



(a)



(b)



(c)

Figure 5 : **(a)** Chargement d'une éprouvette en flexion 3 points; **(b)** éprouvette obtenue par empilement et pressage sous 10 MPa à 920°C des échantillons monocouches initialement texturés ; **(c)** machine électromécanique utilisée pour les essais de flexion 3 points sur les éprouvettes prélevées sur des massifs $Ca_3Co_4O_9$.

En ce qui concerne les mesures de la ténacité de nos matériaux, une entaille de profondeur relative $a_o = 1/3\ W$ a été introduite sur un certain nombre d'éprouvettes avant l'essai de flexion 3 points (Figure 6). L'entaille est faite en utilisant une scie de cuivre diamantée d'épaisseur 50 µm, afin d'obtenir le rayon le plus fin possible en fond de l'entaille.

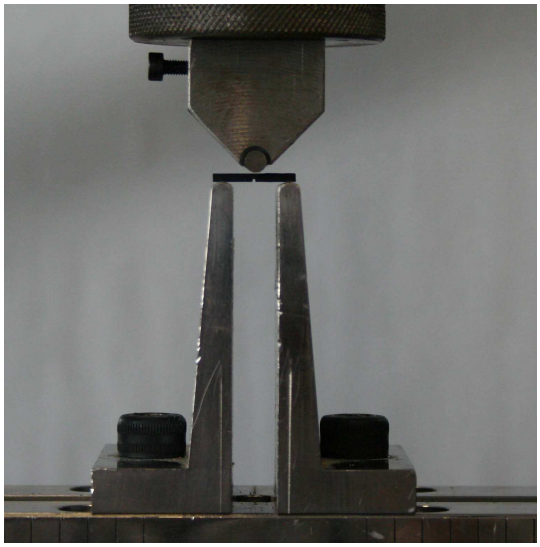


Figure 6 : Chargement en flexion 3 points d'une éprouvette $Ca_3Co_4O_9$ entaillée.

2.2.2. Calcul de la contrainte à la rupture et du module élastique

En raison du caractère fragile des céramiques $Ca_3Co_4O_9$, on s'attend à ce que la courbe charge-déplacement du point d'appui d'une éprouvette non entaillée soit linéaire jusqu'au point de la rupture brutale. La contrainte à la rupture σ_R peut être alors calculée à partir de la force à la rupture F_R et la géométrie de l'éprouvette testée :

$$\sigma_R = \frac{3}{2} \times \frac{F_R \times L}{B \times W^2} \qquad \text{(IV.11)}$$

Le domaine élastique est représenté par la partie linéaire de pente $\Delta F/\Delta h$ de la courbe de chargement. Cette pente permet de calculer le module d'élasticité E :

$$E = \frac{1}{4B} \times \left(\frac{L}{W} \right)^3 \times \frac{\Delta F}{\Delta h} \qquad \text{(IV.12)}$$

2.2.3. Calcul de la ténacité

Pour les éprouvettes entaillées (type SENB, 'Single Edge Notched Beam'), la contrainte de rupture σ_R est associée à la taille du défaut initial a_0 pour le calcul de la ténacité K_{Ic}.

$$K_{Ic} = Y \times \sigma \times \sqrt{a_0} \qquad \text{(IV.13)}$$

Y est une fonction polynomiale du rapport a_0/W qui permet de placer le défaut dans un continuum élastique. Ce facteur dépend de la géométrie de l'éprouvette testée et de la

configuration du chargement. Les valeurs de Y pour une éprouvette SNEB sont fournies dans des tables de référence (Annexe 2) en fonction des rapports $\frac{a_0}{W}$ et $\frac{L}{W}$.

L'expression (IV.13) de la ténacité K_{Ic} suppose que le mode prépondérant de rupture est celui qui correspond à l'ouverture de fissure (mode I).

3. Propriétés mécaniques

3.1. Microdureté Vickers d'une céramique isotrope

Pour déterminer la microdureté, μH, de la céramique isotrope $Ca_3Co_4O_9$, une série de tests de microindentation Vickers a été effectuée à température ambiante sur des surfaces au poli miroir. Les échantillons ont été préparés par pressage uniaxial à froid de 60, 92, 100 et 160 MPa, suivi d'un frittage conventionnel de cycle thermique (920°C ; 24 h). Les densités relatives respectives mesurées sont 58.7, 60, 60.9, 64.6 et 66.3%.

Les valeurs de microdureté représentées sur la figure 7 sont les moyennes de dix mesures lors de l'application d'une force de 2 N pendant 15 s. La dispersion relevée, surtout dans le cas des échantillons les moins denses, est liée à la microstructure locale autour de chaque empreinte.

On note une augmentation linéaire de la microdureté Vickers avec la densité relative dans la plage explorée. L'extension de cette plage de mesure se heurte au problème de compactage à froid de ces poudres avant le frittage (limitation des équipements de compactage).

Par ailleurs, en raison de la forme lamellaire de ses grains, une céramique $Ca_3Co_4O_9$ plus dense et isotrope (sans texture) ne peut pas être élaborée en pratique. L'extrapolation linéaire des points précédents à une densité correspondant à celle d'un de nos échantillons texturés (losange de la Figure 7), nous permet d'envisager une microdureté de l'ordre de 0,9 GPa. De plus, la comparaison de la microdureté interpolée sur les points des échantillons moins denses et isotropes avec celle mesurée pour les échantillons texturés, de densité équivalente, permettrait de quantifier approximativement la contribution de la texture à μH.

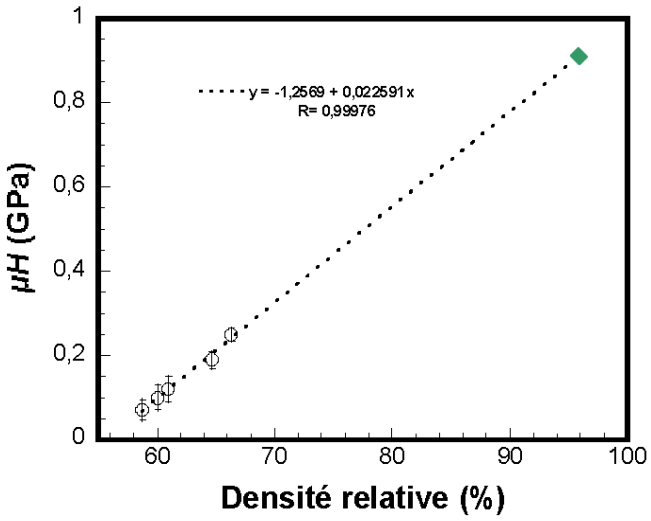


Figure 7 : Microdureté Vickers mesurée en fonction de la densité relative d'une céramique isotrope $Ca_3Co_4O_9$ (cercles), et extrapolée pour une céramique texturée (losange).

3.2. Propriétés mécaniques des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ texturées par HP

3.2.1. Microdureté Vickers

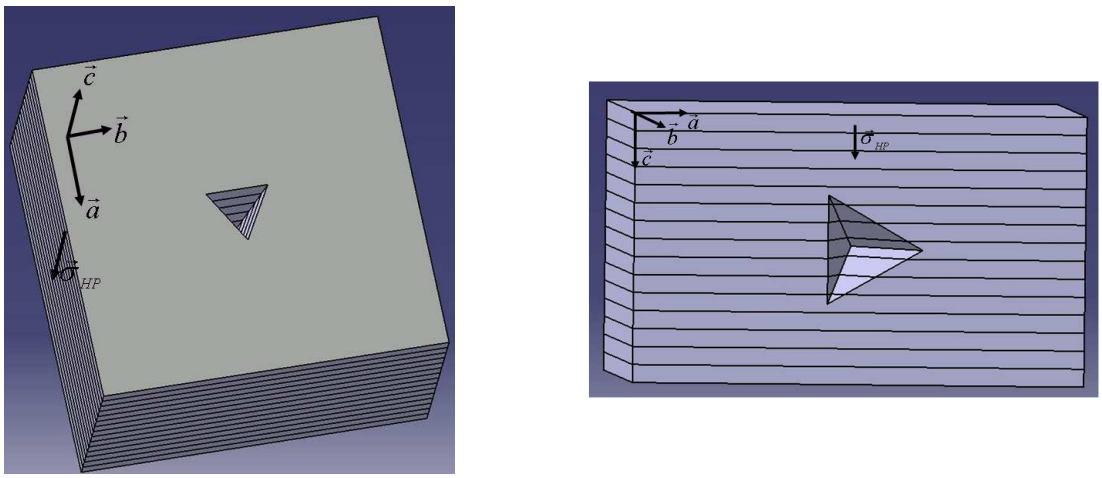
Nous avons également déterminé la microdureté μH pour la céramique $Ca_3Co_4O_9$ dense texturée sous σ_{HP} = 30 MPa (échantillon optimisé de densité relative 96%) par le procédé HP (Tableau 2, page 163). Les microindentations Vickers ont été effectuées sous 5 N suivant l'axe de pressage $\vec{\sigma}_{HP}$, les empreintes projetées sont donc dans les plans (**a,b**) ; ces valeurs sont notées μH^{ab}. De 0.12 ± 0.01 GPa pour l'échantillon de référence, μH^{ab} vaut 1.31 ± 0.12 GPa pour l'échantillon HP optimisé, ce qui correspond à un facteur d'amélioration d'environ 11 fois. Cela est principalement dû au renforcement de la densité et de la texture (Tableau 2). Pour la même densité relative de 96%, l'extrapolation de la droite dans la figure 7 donne une microdureté de 0.91 GPa pour le fritté conventionnel isotrope. La différence (environ 0.4 GPa) proviendrait d'un autre facteur que la densification. En effet, comme l'épaisseur des grains est réduite suivant l'axe de pressage $\vec{\sigma}_{HP}$, ce gain en μH ne peut tirer son origine que de la texture. La contribution de cette dernière à l'amélioration de μH pourrait donc être estimée à 30% environ.

Signalons que la microdureté obtenue pour la céramique $Ca_3Co_4O_9$ optimisée est 2.1 fois plus élevée que celle reportée pour les matériaux conventionnels Bi_2Te_3,[7] fréquemment intégrés dans des modules thermoélectriques destinés à des applications de conversion d'énergie.

Remarquons d'autre part qu'à la différence d'autres matériaux fragiles, comme les supraconducteurs par exemple[8], la microindention Vickers des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ n'a pas généré de fissures autour des empreintes. Nous n'avons donc pas pu déterminer la ténacité à l'aide de cette méthode.

3.2.2. Résultats de nanoindenation

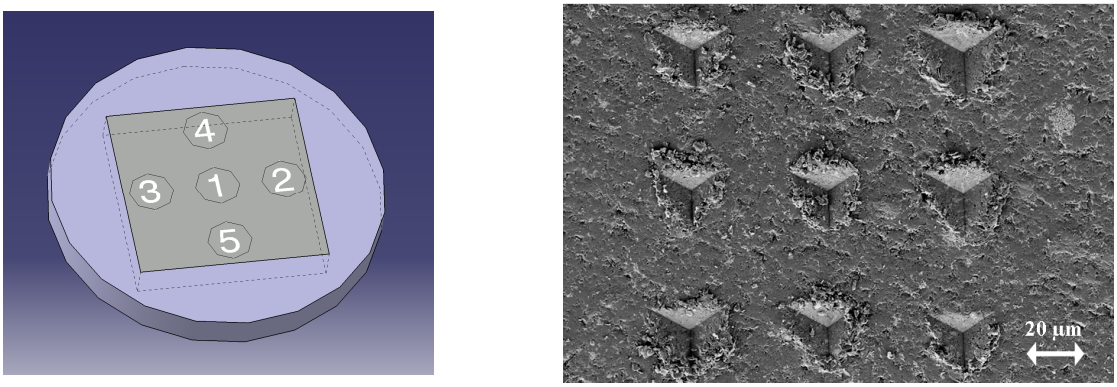
La nanoindenation est utilisée pour comparer la nanodureté *nH* avec μH, déterminer le module d'Young *E* et étudier l'anisotropie de ces propriétés à une échelle plus locale. Ces dernières ont été donc mesurées suivant deux directions : parallèlement (nH^{ab} et E^{ab}) et perpendiculairement (nH^{c} et E^{c}) à l'axe du pressage $\vec{\sigma}_{HP}$. Dans le premier cas, la pointe Berkovich pénètre dans le matériau parallèlement à l'axe $\vec{c}$ moyen et l'empreinte est donc introduite dans les plans moyens (**a**,**b**) (Figure 8a), dans le second cas, la pointe est appliquée à la section transverse de l'échantillon, c'est-à-dire dans les plans contenant l'axe $\vec{c}$ (Figure 8b).



(a) (b)

Figure 8 : Introduction des empreintes dans **(a)** les plans moyens (**a**,**b**) et dans **(b)** les plans contenant l'axe $\vec{c}$ de la structure $Ca_3Co_4O_9$.

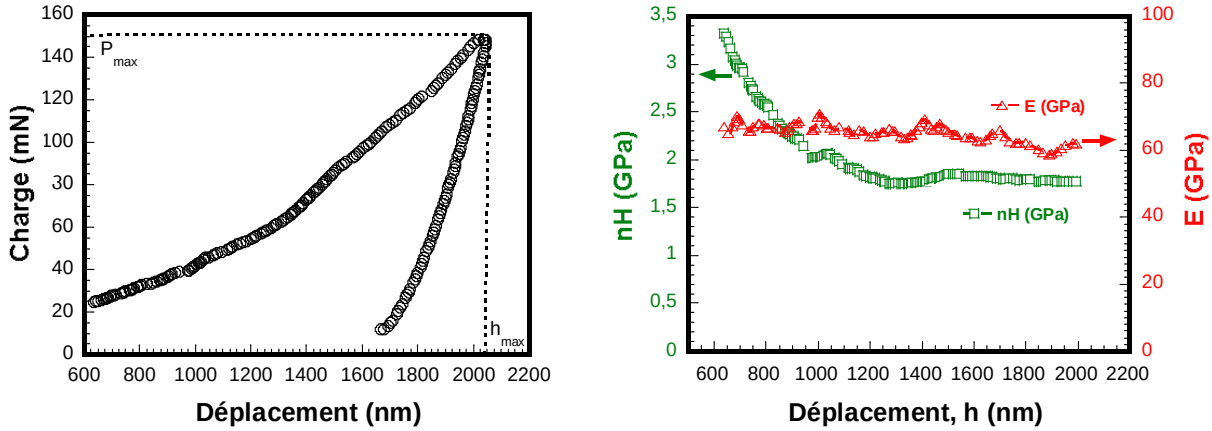
Pour chaque échantillon, cinq zones ont été sélectionnées pour les tests de nanoindenatation (Figure 9a), et pour chaque test, neuf empreintes, sur une matrice de 3 x 3, ont été introduites. La figure 9b est une micrographie de la matrice des empreintes résiduelles, dans les plans moyens (**a**,**b**) de l'échantillon texturé sous σ_{HP} = 30 MPa, après que l'indenteur Berkovich soit entièrement retiré.



(a) (b)

Figure 9 : **(a)** Les cinq zones de l'échantillon $Ca_3Co_4O_9$ explorées par nanoindentation ; **(b)** matrice des empreintes résiduelles introduites dans la zone 2 de l'échantillon texturé sous σ_{HP} = 30 MPa.

Au cours du test de nanoindenation, la charge appliquée *P* est continuellement mesurée en fonction du déplacement de l'indenteur *h*. La courbe charge-déplacement est obtenue à partir d'un cycle complet de charge-décharge appliqué comme cela est présenté dans la figure 10a pour la zone 2 de l'échantillon texturé sous 30 MPa. Les courbes résultantes de la nanodureté et du module d'Young en fonction du déplacement de l'indenteur sont données dans la figure 10b.



(a) **(b)**

Figure 10 : **(a)** Courbe charge - déplacement typique (zone 2); **(b)** Evolutions de la nanodureté et du module d'Young en fonction du déplacement, calculées à partir de (a).

Les valeurs moyennes de la nanodureté et du module d'Young calculées pour chaque zone de l'échantillon texturé sous σ_{HP} = 30 MPa sont regroupées dans le tableau ci-dessous. On note

bien la dispersion des valeurs de E^{ab} entre les zones, indiquant l'inhomogénéité de la porosité et de la texture au sein de l'échantillon.

Les valeurs moyennes de la nanodureté nH^{ab} et du module d'Young E^{ab} obtenues pour cet échantillon sont 2.08 ± 0.15 GPa et 56 ± 4 GPa, respectivement.

Zone	1	2	3	4	5
nanodureté, nH^{ab} (GPa)	2.08 ± 0.31	2.05 ± 0.26	2.04 ± 0.41	2.09 ± 0.32	2.13 ± 0.50
Module d'Young, E^{ab} (GPa)	45.31 ± 2.00	56.92 ± 3.46	60.97 ± 4.50	52.95 ± 3.51	62.84 ± 4.85

Tableau 1 : Valeurs moyennes de la nanodureté nH^{ab} et du module d'Young E^{ab} obtenues pour les cinq zones de l'échantillon texturé sous σ_{HP} = 30 MPa

3.2.2.1. Module d'Young et nanodureté

La figure 11a met en évidence l'évolution des modules d'Young E^{ab} et E^{c} en fonction de la pression σ_{HP}. Il apparaît clairement que le procédé HP est très efficace pour améliorer les propriétés mécaniques des céramiques $Ca_3Co_4O_9$. En effet, E^{ab} augmente considérablement de 10 ± 2 à 53 ± 8 GPa quand σ_{HP} est portée de 0 à 5 MPa. Dans cette plage de pression, la densité relative est fortement améliorée de 60 à 90.5% quand le maximum des figures de pôles {001} a seulement augmenté de 3.48 à 7.82 mrd (Tableau 2, page 163). Cela démontre que l'amélioration de E^{ab} est essentiellement reliée à la forte densification des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ et, dans une moindre mesure, à la force de la texture. Au-delà de σ_{HP} = 5 MPa, E^{ab} croît très peu avec σ_{HP} bien que le maximum des figures de pôles {001} s'améliore de façon significative. Cela confirme l'influence plus déterminante de la densité sur le module d'Young E^{ab}. Pour l'échantillon densifié sous σ_{HP} = 30 MPa, E^{ab} vaut 56 ± 4 GPa, correspondant à un facteur d'amélioration de 5 fois par rapport à l'échantillon de référence.

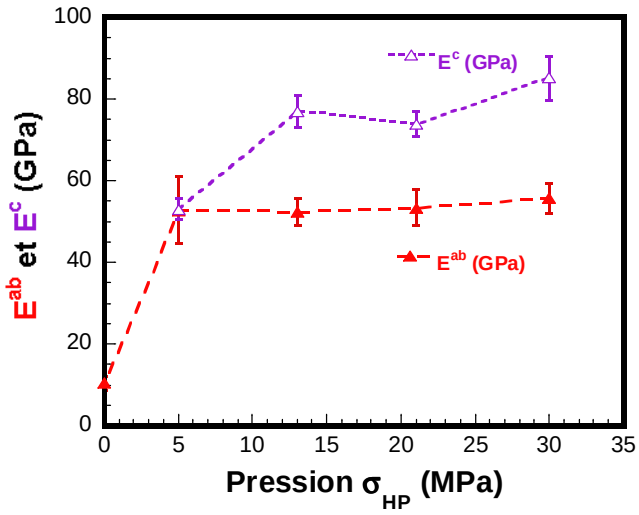
Par ailleurs, il convient de noter que cette valeur est d'environ 1.8 fois plus élevée que celle reportée pour les matériaux Bi_2Te_3.[7]

L'augmentation du module d'Young est plus importante dans les plans contenant l'axe $\vec{c}$ de la structure (E^c) quand la pression σ_{HP} est élevée (Figure 11a). Cela tire son origine principalement du renforcement de la densité relative, en particulier dans la plage des faibles valeurs de σ_{HP}. Cependant, pour de plus fortes valeurs de $\sigma_{HP,}$ E^{c} présente une augmentation plus importante que E^{ab}, qui peut être expliquée par la hausse de la force de la texture. E^{c} atteint 85 ± 5 GPa pour l'échantillon texturé sous 30 MPa.

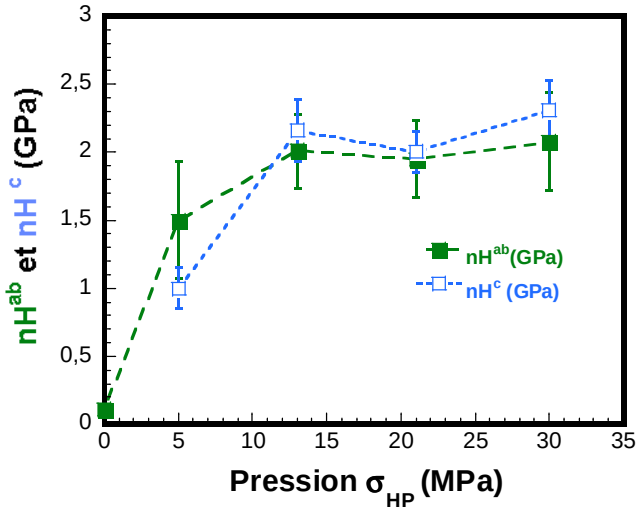
Il en résulte une anisotropie élastique, définie par le rapport $\frac{E^c}{E^{ab}}$, qui s'accentue avec l'élévation de σ_{HP} pour atteindre 1.53 pour l'échantillon optimisé (Figure 11c).

L'évolution de la nanodureté présente une allure similaire à celle du module d'Young (Figure 11b). Les nanoduretés nH^{ab} et nH^c sont remarquablement améliorées avec la pression σ_{HP}. En raison des mêmes facteurs évoqués pour E^{ab}, nH^{ab} augmente de 0.11 ± 0.03 GPa pour l'échantillon de référence à 1.5 ± 0.4 GPa pour celui obtenu par HP à 5 MPa. nH^{ab} atteint 2.1 ± 0.4 GPa pour l'échantillon optimisé, ce qui correspond à une amélioration d'environ 19 fois par rapport à l'échantillon de référence. nH^c est pratiquement équivalent à nH^{ab} pour des valeurs de σ_{HP} supérieures à 13 MPa, c'est à dire quand l'influence de la texture devient prépondérante (maximum des figures de pôles {001} > 9 mrd). nH^c vaut 2.3 ± 0.2 GPa pour une pression σ_{HP} = 30 MPa, valeur 21 fois plus élevée que celle obtenue pour l'échantillon de référence. L'anisotropie maximale de la nanodureté est obtenue pour cette pression, soit $\frac{H^c}{H^{ab}} = 1.11$.

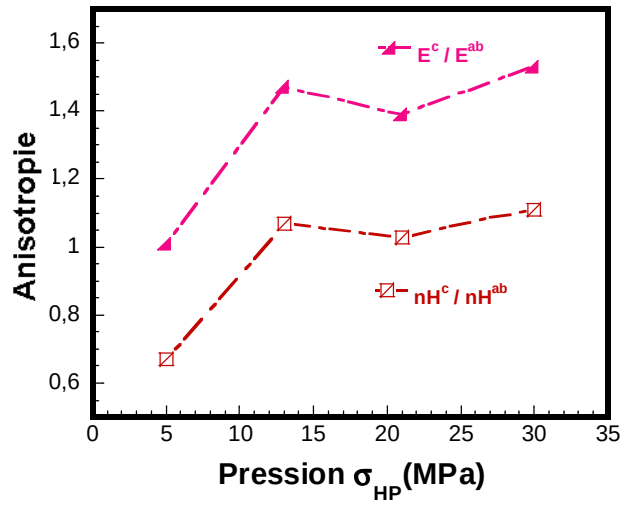
Remarquons que les valeurs μH^{ab} et nH^{ab} sont différentes pour la céramique optimisée, alors qu'elles sont presque égales pour la céramique non texturée. Ceci est principalement dû à la plus forte croissance des cristallites qui procure une mesure de *nH* plus proche de celle des monocristaux dans les céramiques texturées optimisées que dans les céramiques non texturées, alors que les valeurs de μH restent plus macroscopiques et donc se rapprochent d'une valeur moyenne.



(a)



(b)



(c)

Figure 11 : **(a)** Modules d'Young, E^{ab} et E^{c} ; **(b)** nanoduretés, nH^{ab} et nH^{c} ; **(c)** rapports d'anisotropie, E^{c}/E^{ab} et nH^{c}/nH^{ab} en fonction de la pression de consolidation σ_{HP}.

3.2.3. Résultats des essais de flexion

3.2.3.1. L'allure des courbes charge-déplacement du point d'appui

Les éprouvettes issues des échantillons $Ca_3Co_4O_9$ texturés ont été testées à plat, c'est à dire avec l'axe d'application de la charge parallèle à l'axe $\vec{c}$ (parallèle à l'axe de pressage HP). Les courbes charge-déplacement (Figure 12) illustrent le comportement fragile et mettent en évidence deux principaux domaines :

i) une portion linaire correspondant à un comportement élastique jusqu'à la force maximale

ii) un domaine beaucoup plus étroit où la rupture se propage rapidement de façon non contrôlée, à travers toute l'épaisseur de l'éprouvette dès que l'effort maximal est atteint.

Pour les échantillons texturés, quand les plans (**a**,**b**) sont perpendiculaires à l'axe d'application de la charge, la fissure est déviée de son plan initial aux interfaces entre les strates. La fissuration procède par délaminages successifs des plans (**a**,**b**).

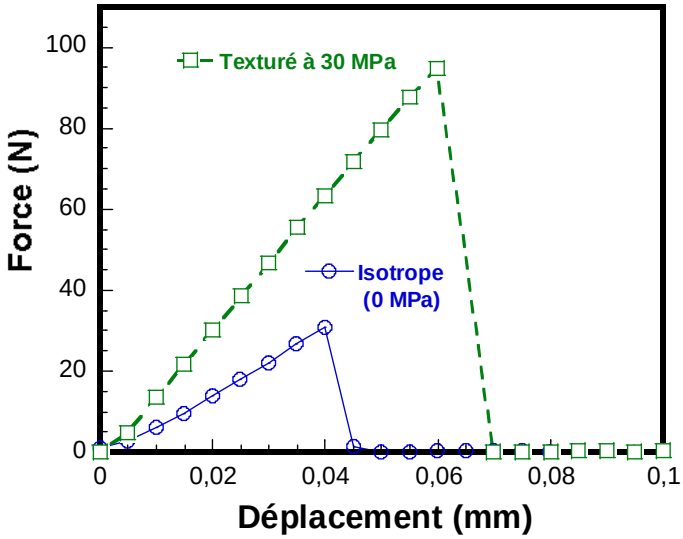


Figure 12 : Courbes charge-déplacement du point d'appui, obtenues pour une céramique $Ca_3Co_4O_9$ poreuse et une autre texturée sous 30 MPa.

3.2.3.2. Contrainte à la rupture et ténacité

Comme le module d'Young et la nanodureté, la contrainte à la rupture σ_R des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ dépend des paramètres du procédé HP (Figure 13). Les résultats illustrent l'efficacité de ce dernier à améliorer la résistance à la rupture brutale des céramiques $Ca_3Co_4O_9$. En effet, un gain en σ_R de plus 77 % est obtenu dès l'application d'une pression de consolidation, même de valeur aussi faible que 5 MPa. Cela est le résultat de l'élimination

d'une grande partie de la porosité. Au-delà de 5 MPa, la contrainte à la rupture augmente beaucoup moins en fonction de la pression de consolidation. Le rôle de la texture est plus significatif dans cette plage de pression, mais il reste toutefois moins important que celui de la densification.

La valeur moyenne de σ_R mesurée pour la céramique texturée sous 30 MPa est 14 fois plus élevée que celle de l'échantillon de référence.

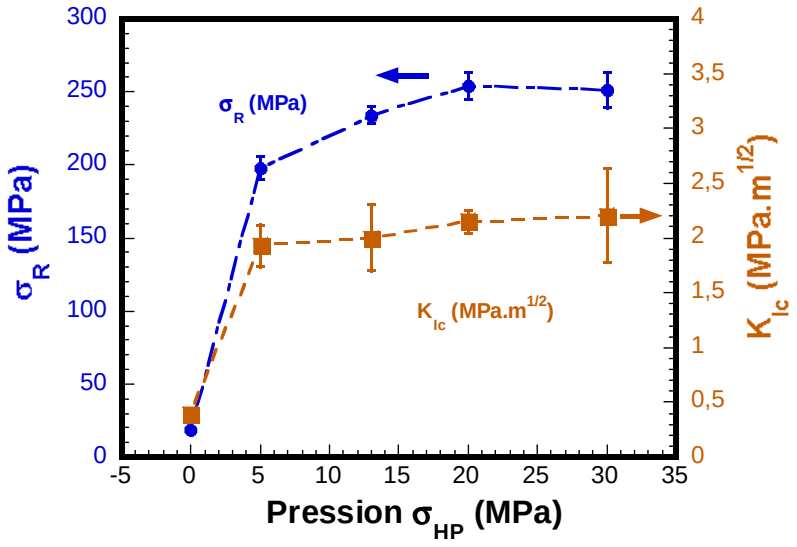


Figure 13 : Contrainte à la rupture, σ_R , et ténacité, K_{Ic}, en fonction de la pression σ_{HP}.

Pour déterminer la ténacité K_{Ic}, la charge de flexion est appliquée perpendiculairement aux plans (**a**,**b**) des éprouvettes entaillées. Le procédé HP s'est avéré très utile pour améliorer la fiabilité des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ en permettant d'élever considérablement leur résistance à la propagation de fissure à partir d'un défaut (Figure 13). La ténacité K_{Ic} de l'échantillon texturé sous 30 MPa (2.34 ± 0.43 MPa.m$^{1/2}$) est environ 5.8 plus élevée que celle de l'échantillon isotrope de référence (0.4 ± 0.02 MPa.m$^{1/2}$).

Au-delà de la charge maximale, l'allure des courbes charge-déplacement des éprouvettes entaillées est différente de celle des éprouvettes lisses. En effet, dans le second domaine de comportement, les courbes associées aux matériaux texturés présentent différents paliers correspondant aux traversées successives des strates empilées (Figure 14).

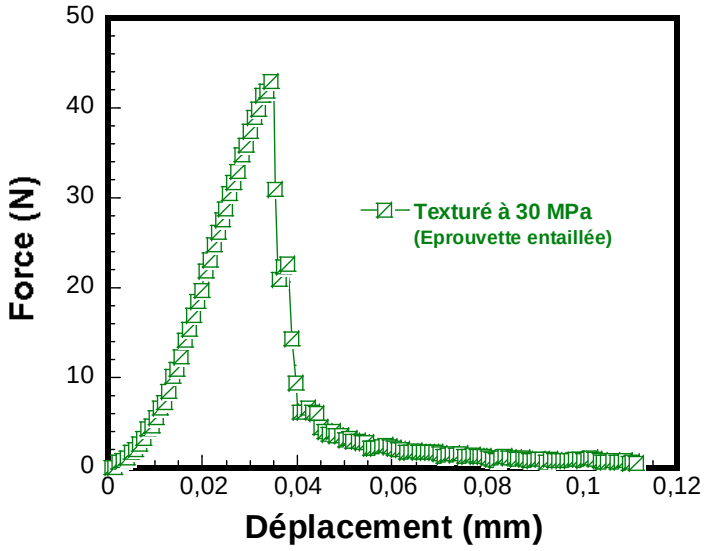


Figure 14 : Courbe charge-déplacement obtenue pour une éprouvette entaillée, issue d'une céramique $Ca_3Co_4O_9$ texturée sous 30 MPa.

Ainsi, les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ denses et texturées sont dotées de valeurs de la contrainte à la rupture et de la ténacité au moins 2 fois plus élevées que celles publiées pour les matériaux Bi_2Te_3.[7,9] Il convient de rappeler l'aspect feuilleté et le caractère anisotrope des grains de Bi_2Te_3 qui peuvent être clivés facilement dans les couches Te(1)-Te(1), ce qui affaiblit leurs propriétés mécaniques. On pourrait s'attendre à un comportement similaire des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ fortement texturées, mais aucun test n'a encore permis de le mettre en évidence, probablement en raison de la difficulté de faire croître des monocristaux $Ca_3Co_4O_9$ suffisamment larges. D'autre part, d'un point de vue cristallographique, les liaisons mises en jeu entre les différentes couches atomiques constituant cette phase sont de type très ionique. Aussi, même si la structure est en couche, celles-ci sont probablement moins facilement clivables que dans Bi_2Te_3. Ceci permettrait d'expliquer pourquoi le rapport d'anisotropie E^c/E^{ab} reste faible même lorsque mesuré par nanoindentation au sein même des cristaux des céramiques texturées.

Les valeurs des propriétés mécaniques reportées dans ce travail sont deux fois plus élevées que celles des matériaux Bi_2Te_3,[7,9] et donc l'effet du clivage, s'il existe dans les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ fortement texturées, devrait être beaucoup plus faible.

Pression HP, σ_{HP} (MPa)		**0**	**5**	**13**	**20**	**30**
Epaisseur de l'échantillon e (mm)		4.45	2.2-2.5	1.2-1.5	0.6-0.9	0.4-0.6
Densité relative (%)		60	90.5	94.8	95.1	96
N^{bre} d'échantillons élémentaires empilés		1	1	2	4	5
Taille latérale des grains (µm)		≤ 5	≤ 9	≤ 12	≤ 14.5	≤ 17
Epaisseur des plaquettes (µm)		≤ 5	-	≤0.18	-	≤ 0.12
Maximum des figures de pôles {001} (mrd)		3.48	7.82	9.28	15.36	22.15
Propriétés mécaniques	μH^{ab} (GPa)	0.12 ± 0.01	-	-	-	1.31 ± 0.12
	nH^{ab} (GPa)	0.11 ± 0.03	1.5 ± 0.43	2.01 ± 0.27	1.95 ± 0.28	2.08 ± 0.36
	nH^{c} (GPa)	-	1 ± 0.15	2.16 ± 0.23	2 ± 0.15	2.31 ± 0.22
	$\frac{H^c}{H^{ab}}$	-	0.67	1.07	1.03	1.11
	E^{ab} (GPa)	10.5 ± 1.7	53 ± 3	52 ± 3	53 ± 4	56 ± 4
	E^{c} (GPa)	-	53 ± 3	77 ± 4	74 ± 3	85 ± 5
	$\frac{E^c}{E^{ab}}$	-	1.01	1.47	1.39	1.53
	σ_R (MPa)	18.4 ± 0.5	198 ± 8	234 ± 6	254 ± 9	251 ± 12
	K_{Ic} ($MPa.m^{1/2}$)	0.40 ± 0.02	1.93 ± 0.2	2 ± 0.3	2.15 ± 0.1	2.3 ± 0.4

Tableau 2 : Caractéristiques microstructurales, texturales et mécaniques obtenues pour l'échantillon de référence et ceux texturés par HP sous différents niveaux de la pression de consolidation σ_{HP}.

3.3. Propriétés mécaniques des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ consolidées par SPS

3.3.1. Influence de la pression uniaxiale σ_{SPS}

3.3.1.1. Nanodureté et module d'Young

En raison de leur faible force de texture, les propriétés mécaniques des échantillons consolidés par SPS ont été déterminées uniquement dans la direction de pressage. Le module d'Young E^{ab} et la nanodureté nH^{ab} sont nettement améliorés avec la pression σ_{SPS} appliquée (Figure 15). E^{ab} augmente de 10 ± 2 à 74 ± 3 GPa et nH^{ab} de 0.11 ± 0.03 à 2.34 ± 0.14 GPa quand σ_{SPS} est portée de 0 à 30 MPa. Une telle augmentation est essentiellement liée au renforcement remarquable de la densité relative de 60 à 98.3 %. Dans cette gamme de pression, la texture n'a aucune influence puisque le maximum des figures de pôles {001} est resté quasiment inchangé. E^{ab} et nH^{ab} augmentent moins rapidement pour des pressions intermédiaires et saturent au-delà de 75 MPa.

Ces résultats démontrent que, d'une part, la quasi-totalité des pores est supprimée pour des pressions relativement faibles ($\sigma_{SPS} \leq 30$ MPa), et que la densification devient de plus en plus difficile aux plus fortes pressions, d'autre part. Cela explique l'accroissement lent de E^{ab} et nH^{ab} au-delà de 30 MPa, en particulier en l'absence d'une évolution significative de la texture. La nanodureté nH^{ab} atteint sa valeur maximale de 3.2 ± 0.4 GPa pour σ_{SPS} = 100 MPa, alors que le module d'Young se trouve dans la gamme de 82 – 87 ± 5 GPa pour une valeur de σ_{SPS} supérieure à 50 MPa.

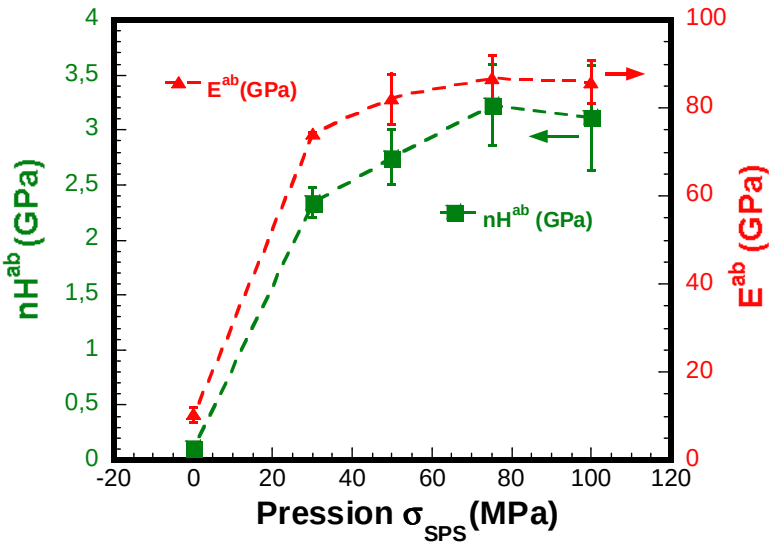


Figure 15 : Nanodureté nH^{ab} et module d'Young E^{ab} en fonction de la pression σ_{SPS}.

3.3.1.2. Contrainte à la rupture et ténacité

La contrainte à la rupture σ_R présente un comportement similaire en fonction de la pression σ_{SPS}, avec une amélioration considérable de 18.4 ± 2.5 MPa (échantillon de référence) à 252 ± 9 MPa pour une pression de 30 MPa (Figure 16). Notons toutefois une chute de σ_R d'environ 30 MPa pour σ_{SPS} = 75 MPa. Cette réduction est attribuée à la 'réapparition' des zones poreuses (Chapitre III).

En ce qui concerne la ténacité K_{Ic}, il apparaît que le procédé SPS est un moyen très efficace pour améliorer la fiabilité des céramiques $Ca_3Co_4O_9$. Comme tous les autres paramètres mécaniques, K_{Ic} augmente très rapidement dès l'application d'une pression de consolidation et atteint une valeur 7 fois plus élevée que celle de l'échantillon de référence pour σ_{SPS} = 30 MPa. Ce facteur atteint 7.5 pour σ_{SPS} = 50 MPa, valeur maximale obtenue dans cette étude.

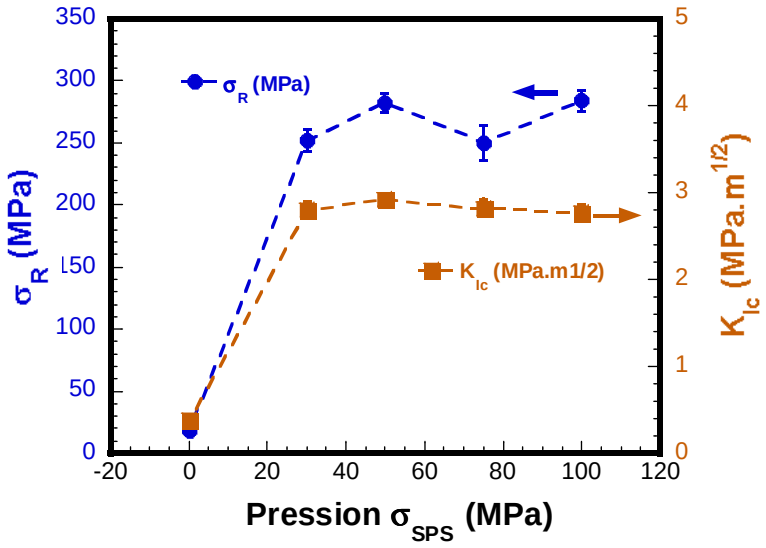


Figure 16 : Contrainte à la rupture et ténacité en fonction de la pression de consolidation σ_{SPS}.

3.3.2. Effet de la température palier T_{SPS}

3.3.2.1. Nanodureté et module d'Young

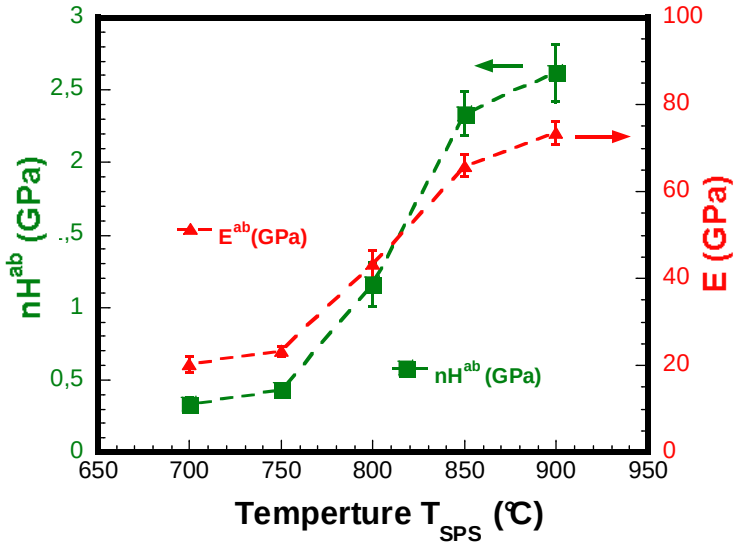
La figure 17a illustre l'augmentation de la nanodureté nH^{ab} et du module d'Young E^{ab} avec la température palier T_{SPS}. Cela peut être expliqué par le renforcement de la densité relative avec T_{SPS} et par la légère différence observée entre les compositions chimiques, en particulier à basses températures. En effet, E^{ab} et nH^{ab} des échantillons consolidés à 700 et 750°C n'ont augmenté que très peu. Ces échantillons ont la même composition, mais ils contiennent une petite quantité de carbonates par rapport aux matériaux élaborés à des températures plus fortes. Le faible gain en E^{ab} et nH^{ab} proviendrait donc essentiellement de la légère différence en densité entre les deux échantillons (~ 5%).

En portant T_{SPS} à 800°C, la composition chimique n'est pas modifiée, mais en revanche la densité relative est significativement renforcée (97.2%), ce qui induit un accroissement de E^{ab} et nH^{ab} d'environ 20.4 et 0.7 GPa, respectivement. Une amélioration équivalente est observée pour E^{ab}, mais plus importante pour nH^{ab} quand T_{SPS} est élevée à 850°C. Ce résultat est corrélé avec le changement de la composition chimique (élimination des carbonates) et le renforcement de la densité.

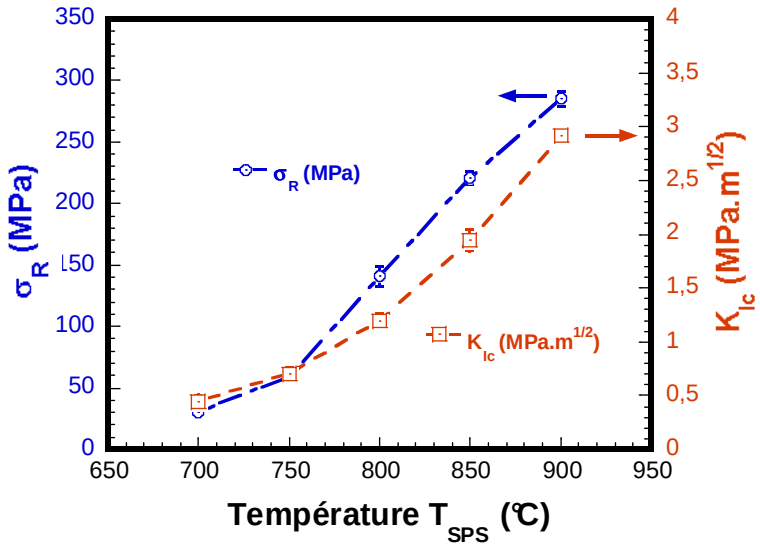
Enfin, comme les échantillons préparés à 850 et 900°C contiennent seulement la phase $Ca_3Co_4O_9$, la forte densité enregistrée à 900°C conduit à des valeurs élevées de E^{ab} = 73.42 ± 2.53 GPa et nH^{ab} = 2.62 ± 0.2 GPa, qui sont 7.9 et 3.6 plus fortes, respectivement, que celles obtenues pour T_{SPS} = 700°C.

3.3.2.2. Contrainte à la rupture et ténacité

Les évolutions de la contrainte à la rupture et de la ténacité en fonction de la température palier T_{SPS} sont illustrées dans la figure 17b. Les améliorations de ces deux propriétés sont très importantes entre 700°C et 900°C; cette dernière température est celle optimale. Notons que la vitesse de refroidissement n'a pas d'influence notable sur ces propriétés.



(a)



(b)

Figure 17 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température palier ; **(a)** nanodureté nH^{ab} et module d'Young E^{ab} en fonction de la température T_{SPS}. **(b)** Contrainte à la rupture σ_R et ténacité K_{Ic} en fonction de la température T_{SPS}.

4. Comportement thermique

Des analyses de dilatation thermique des céramiques naturellement frittées (CS), texturées par HP ou consolidées par SPS ont été effectuées dans la gamme de température 50 - 900°C. Pour les matériaux HP et SPS, les mesures ont été réalisées suivant leurs deux principales directions : parallèle, c.-à-d. dans les plans moyens (**a**,**b**), et perpendiculaire à l'axe de pressage.

4.1. Propriétés thermiques des échantillons texturés par HP

La figure 18 présente les courbes de dilatation thermique de l'échantillon de référence et celui préparé par HP sous 30 MPa. Le comportement thermique des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ lors de la montée en température est très différent de celui de la branche de refroidissement. Une telle différence peut être expliquée par les effets de phénomènes irréversibles qui se produisent au niveau des joints de grains.

Le caractère bidimensionnel du comportement thermique de la céramique $Ca_3Co_4O_9$ texturée est mis clairement en évidence à travers la différence observée entre les valeurs mesurées dans les plans parallèles ou perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$ (direction du pressage HP).

La courbe de dilatation-retrait de la céramique isotrope se trouve entre celles de la céramique texturée mesurées dans ces deux plans. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique (CDT) de l'échantillon de référence est $\alpha_{Réf} = 12.6\ 10^{-6}\ K^{-1}$, alors que ceux déterminés dans les plans (**a**,**b**) et parallèle à l'axe $\vec{c}$ pour l'échantillon texturé sont $\alpha_{ab} = 7.3\ 10^{-6}\ K^{-1}$ et $\alpha_c = 15\ 10^{-6}\ K^{-1}$, respectivement. La faible valeur de α_{ab} se corrèle bien avec la réduction significative de la densité des joints de grains dans les plans (**a**,**b**) et le renforcement de la texture, alors que la forte valeur de α_c est liée à ce dernier facteur et principalement à l'amplification remarquable de la densité des joints de grains dans les plans contenant $\vec{c}$.

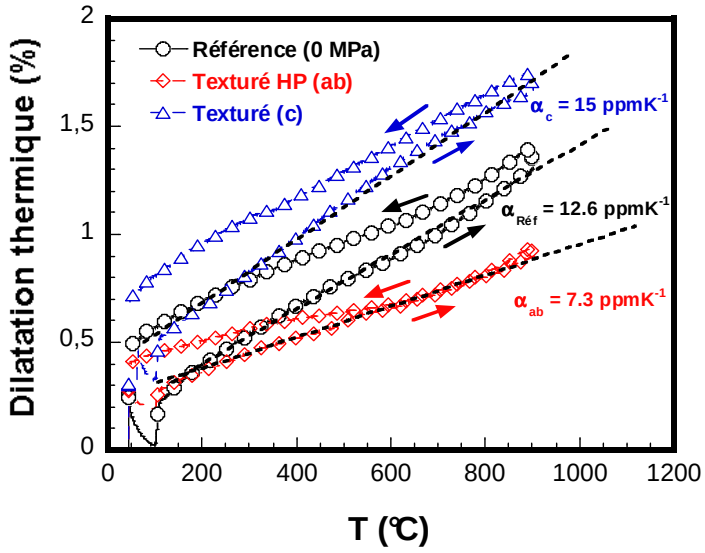


Figure 18 : Courbes de dilatation-retrait de l'échantillon de référence et celui texturé par HP à 30 MPa.

4.2. Propriétés thermiques des échantillons consolidés par SPS

L'échantillon consolidé par SPS aux conditions optimales (50 MPa, 900°C) a un comportement dilatométrique similaire à celui reporté ci-dessus pour l'échantillon texturé par HP (Figure 19). En effet, la courbe dilatation-retrait de l'échantillon de référence se place entre celles obtenues suivant les deux types principaux de plans (parallèle ou perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$) de la céramique densifiée par SPS. Le coefficient de dilatation α_{ab} de cette dernière est réduit à 6.3 10^{-6} K^{-1}. En absence d'une texture prononcée, ce résultat peut être expliqué par la forte connexion entre les plaquettes sous l'effet de la densification, et, dans une moindre mesure, par la diminution de la densité des joints de grains. Le coefficient α_c est un peu plus élevé que celui de l'échantillon texturé par HP.

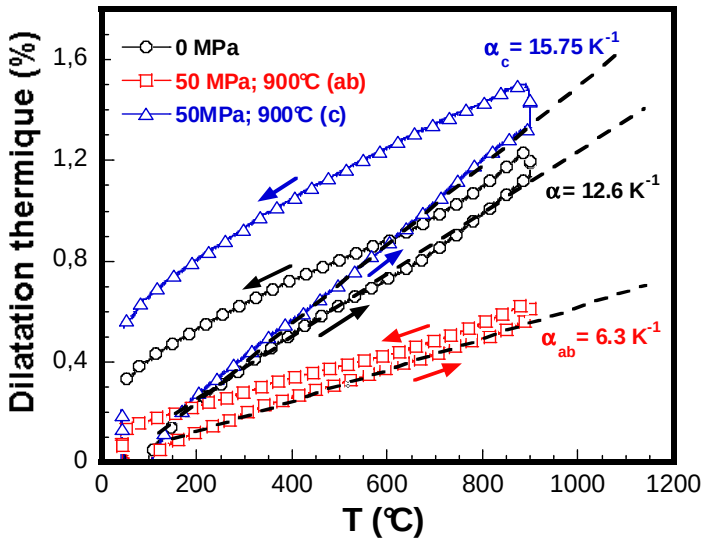


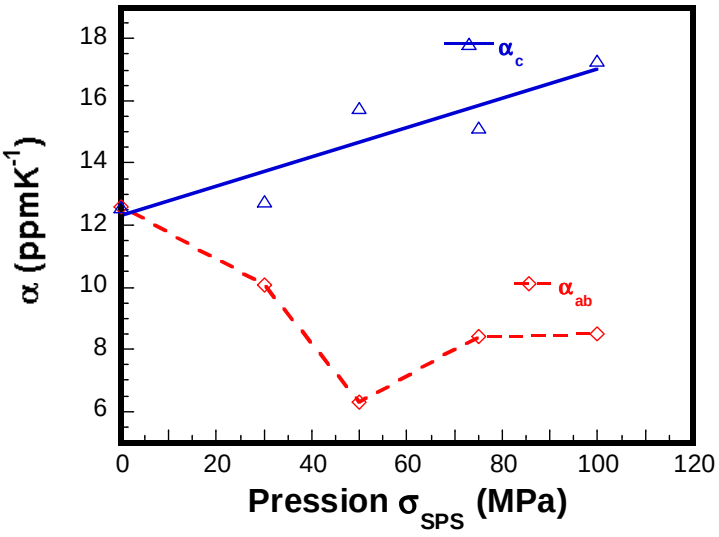
Figure 19 : Courbes de dilatation-retrait de l'échantillon de référence et celui consolidé par SPS à 900°C sous 50 MPa.

Les coefficients α_{ab} et α_c sont donnés en fonction de la pression de consolidation dans la figure 20a. Les valeurs de α_{ab} corrèlent avec la microstructure. En effet, le coefficient α_{ab} diminue avec la pression jusqu'à ce que cette dernière atteigne 50 MPa, ce qui est cohérent avec l'amélioration de la densité relative. La légère croissance latérale des plaquettes induit une diminution de la densité des joints de grains qui contribue aussi à la réduction de α_{ab}. Pour de plus fortes pressions, l'augmentation du coefficient α_{ab} est liée vraisemblablement à la légère dégradation de la densité provoquée par l'apparition des zones poreuses sous l'effet de la pression résiduelle.

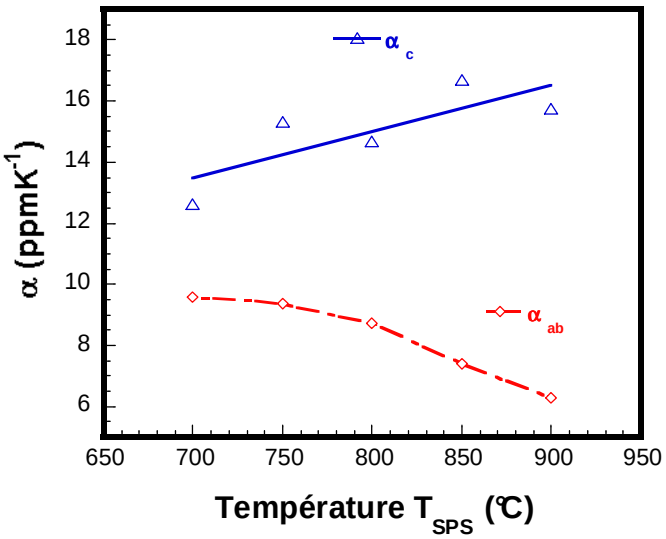
Le coefficient α_c augmente de façon monotone avec la pression σ_{SPS}, avec une allure approximativement linéaire que nous expliquons par l'augmentation de la densité des joints de grains dans les plans contenant l'axe $\vec{c}$.

L'influence de la température palier T_{SPS} sur les coefficients de dilatation α_{ab} et α_c est mise en évidence dans la figure 20b. α_{ab} présente une diminution monotone avec T_{SPS}, en accord avec la densification des céramiques $Ca_3Co_4O_9$, tandis que α_c augmente linéairement.

Enfin, les valeurs du coefficient de dilatation α_{ab} obtenues pour les céramiques optimisées par HP ($7.3\ 10^{-6}\ K^{-1}$) ou par SPS ($6.3\ 10^{-6}\ K^{-1}$) sont similaires à celles de certains oxydes, notamment l'alumine ($8\ 10^{-6}\ K^{-1}$) fréquemment utilisés pour la fabrication des modules thermoélectriques, mais leurs valeurs de α_c sont proches de celles des métaux comme le cuivre ($19\ 10^{-6}\ K^{-1}$) et l'argent ($16\ 10^{-6}\ K^{-1}$).



(a)



(b)

Figure 20 : Coefficient de dilatation mesuré dans les plans (**a**,**b**) et parallèlement à l'axe $\vec{c}$ en fonction de **(a)** la pression σ_{SPS} et **(b)** la température T_{SPS}.

5. Conclusion

Cette étude constitue une première dans la détermination des propriétés mécaniques et thermiques des matériaux thermoélectriques $Ca_3Co_4O_9$. Le frittage sous charge se révèle très efficace pour améliorer les propriétés mécaniques. Les processus à l'origine de cette amélioration sont une densification plus forte et, dans une moindre mesure, une augmentation de la texture et une réduction de la densité des joints de grains pour les céramiques texturées par le procédé HP, alors que pour les céramiques consolidées par SPS l'accroissement de la densité est le mécanisme essentiel. Les conditions de frittage flash SPS sous 50 MPa à 900°C conduisent à des propriétés mécaniques meilleures que celles obtenues par le procédé HP sous 30 MPa.

En comparaison avec la céramique frittée naturellement, les duretés et modules élastiques ont été améliorés 19 et 5 fois, respectivement, dans les plans (**a**,**b**) (nH^{ab}, E^{ab}) et 21 et 8 fois dans les plans contenant l'axe $\vec{c}$ (nH^{c}, E^{c}) dans le cas de la céramique optimisée par HP. Il en résulte une anisotropie des propriétés mécaniques qui croît avec la pression de consolidation. Les valeurs de nH^{ab} et E^{ab} sont encore plus élevées pour la céramique optimisée par SPS, avec des facteurs d'amélioration de 24 et 7 fois, respectivement.
La contrainte à la rupture σ_R et la ténacité K_{Ic}, mesurées dans le plan (**a**,**b**), sont améliorées 14 et 5.5 fois, respectivement, pour la céramique optimisée par HP, et 15.5 et 7 par SPS.
Les propriétés mécaniques ainsi déterminées pour les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ sont globalement de 2 à 3 fois plus élevées que celles reportées pour les matériaux thermoélectriques conventionnels Bi_2Te_3.

Le comportement thermique présente également un caractère anisotrope, aussi bien pour les céramiques texturées par HP que celles consolidées par SPS. Le coefficient de dilatation dans les plans (**a**,**b**) est réduit sous l'effet des procédés HP et SPS, alors que celui mesuré parallèlement à l'axe $\vec{c}$, est augmenté. Le coefficient de dilatation de la céramique isotrope se compare à la moyenne des valeurs α_{ab} et α_c.

Références

[1] J.B.Wachtman, Mechanical Properties of Ceramics; Edited by Jr., Wiley and Sons, New York, INC. (1996).

[2] B. R. Lawn, A. G. Evans, D. B. Marshall, J. Am. Ceram., 63, (1982) 13.

[3] I.N. Sneddon. Fourrier Transforms. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1951).

[4] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res., 7 (6), (1992) 1564-1583.

[5] MTS Systems Corporation. Nano Indenter XP Customer Care Kit. Testworks 4 Software for Nanoindentation Systems, (2002).

[6] Woirgard J. Daegenton J.C., J. Mater. Res., 12(9), (1997) 2455-2458.

[7] L.-D. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li, M. Zhou, W.-S. Liu, J. Liu, Alloy. Comp., 455, (2008) 259-264.

[8] F. Tancret, I. Monot, F. Osterstock, Mater. Sci. Eng. A., 298, (2001) 268-283.

[9] L.D. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li, H.L. Zhang, W.S. Liu, Sol. Stat. Sci., 10, (2008) 651-658.

Chapitre V

Elaboration de céramiques texturées $Ca_3Co_4O_9$ épaisses adaptées pour des applications - Anisotropie de leurs propriétés thermoélectriques

1. Introduction

Les valeurs élevées de facteur de puissance obtenues pour les matériaux optimisés (cf. Chapitre III) témoignent des potentialités des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ denses et texturés pour des applications thermoélectriques (générateurs et / ou refroidisseurs). La réalisation des modules exige la découpe d'éléments thermoélectriques (dits jambes) de section et de longueur d'au moins 4 x 4 mm^2 et 5 mm.[1,2,3] Cependant, nos matériaux optimisés ont une épaisseur trop faible. Par ailleurs, il n'est pas envisageable de produire par HP des échantillons d'épaisseur 4 mm, du fait des équipements de frittage disponibles au CRISMAT. Il est donc nécessaire de procéder par empilement de couches bien texturées et denses fabriquées dans des conditions identiques. Ce procédé de soudage de monocouches par pressage à chaud a été décrit dans le chapitre II.

Dans ce chapitre nous présentons d'abord une étude détaillée de la microstructure et de la texture de ces échantillons épais, que nous corrélons au caractère anisotrope de leurs propriétés thermoélectriques et mécaniques. Ensuite, nous présenterons une nouvelle configuration expérimentale baptisée 'Spark Plasma Texturing - SPT', utilisant le dispositif SPS pour texturer des échantillons préfrittés. Les résultats de l'analyse de la microstructure et de la caractérisation thermoélectrique des matériaux obtenus par SPT seront comparés à ceux des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ fabriquées par SPS et HP au chapitre III, pour juger des mérites de ce nouveau procédé.

2. Fabrication de matériaux épais à partir des échantillons texturés par le procédé HP

Nous avons vu dans les deux derniers chapitres que les meilleures propriétés thermoélectriques sont obtenues pour les échantillons $Ca_3Co_4O_9$ texturés par le procédé HP à 920°C sous 30 MPa pendant 24 h. Ce procédé conduit à des échantillons qui se présentent sous la forme de disques dont la zone centrale est dense (96% de la densité théorique) et bien texturée, avec une épaisseur e ~ 0.5 - 0.7 µm. Des échantillons parallélépipédiques de 15 x 15 x e mm^3 ont été prélevés dans ces disques et ont subi un poli miroir sur leurs faces; l'épaisseur finale des échantillons est comprise entre 0.3 et 0.4 mm.
Deux épaisseurs d'échantillon ont alors été produites par empilement de ces échantillons polis :

i) Un empilement de 5 monocouches que nous appellerons 'empilement 5-couches'. Compte tenu que la préparation d'un échantillon d'épaisseur 4 mm est très chronophage et nécessite une quantité importante de matière première, nous avons voulu fabriquer ce premier échantillon de moyenne épaisseur pour mieux appréhender le cycle thermomécanique ainsi que son influence sur la structure, avant d'entreprendre un empilement plus important

ii) Un empilement de 30 monocouches que nous appellerons 'empilement 30-couches'.

Les résultats obtenus sur ces deux empilements seront comparés à ceux de l'échantillon monocouche.

2.1. Empilement '5-couches'

2.1.1. Préparation

Cinq échantillons monocouches ont été empilés suivant leur axe $\vec{c}$ moyen, puis pressés à 920°C sous 10 MPa pendant 5 h, comme cela est indiqué dans le schéma de la figure 1. L'épaisseur finale de l'empilement ainsi préparé est d'environ 2.3 mm, la densité relative (~ 95%) est très peu affectée en comparaison avec celle des monocouches originelles.

Notons que la durée de préparation depuis les monocouches jusqu'à la multicouche est très longue (la durée totale du traitement dans le dispositif HP est 202 h).

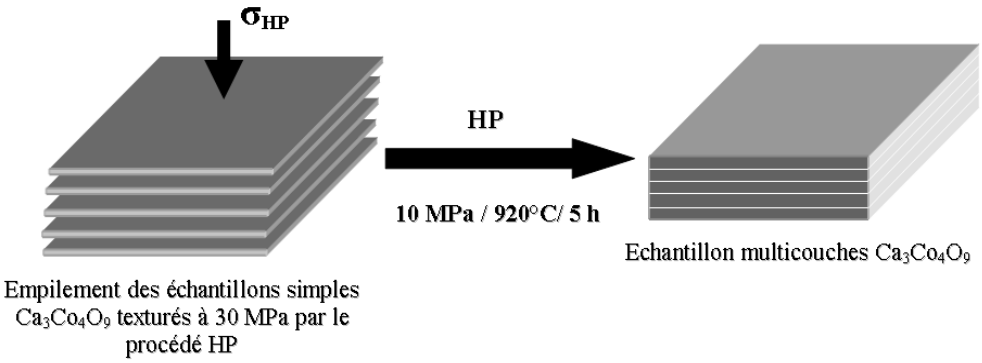


Figure 1. Elaboration d'un empilement 5-couches par pressage à chaud des échantillons monocouches.

2.1.2. Microstructure

Les microphotographies de la figure 2 présentent les sections transverses obtenues par clivage de l'échantillon monocouche et de l'empilement 5-couches. La figure 2a met en évidence une structure dense et homogène avec des plaquettes fortement alignées dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage. La figure 2b présente une vue globale de l'empilement de 5 monocouches pressées à chaud qui indique que l'orientation des plaquettes dans les monocouches n'a pas été perturbée après le traitement de soudage. Ceci était attendu car les conditions de consolidation (920°C, 10 MPa, 5h) sont inférieures aux valeurs choisies pour l'élaboration (920°C, 30 MPa, 24h). Nous n'avons pu distinguer aucune ligne de séparation (interface) entre les monocouches à ce niveau de grossissement, ce qui démontre que le traitement HP a permis de bien les souder les unes aux autres. Une interface fine avec une largeur moyenne ne dépassant pas 50 nm est néanmoins observée à un grossissement beaucoup plus fort sur une section polie, comme l'indique la flèche sur la micrographie de l'encart de la figure 2b.

Signalons toutefois que les couches d'un empilement pressé sous une contrainte inférieure à 10 MPa se sont désolidarisées lors du découpage à la scie diamant, tandis que l'application d'une pression plus forte a généré des microfissures dans le matériau. Une pression uniaxiale σ_{HP} optimale de 10 MPa représente ainsi un bon compromis permettant de souder les monocouches entre elles, tout en conservant la microstructure et la texture.

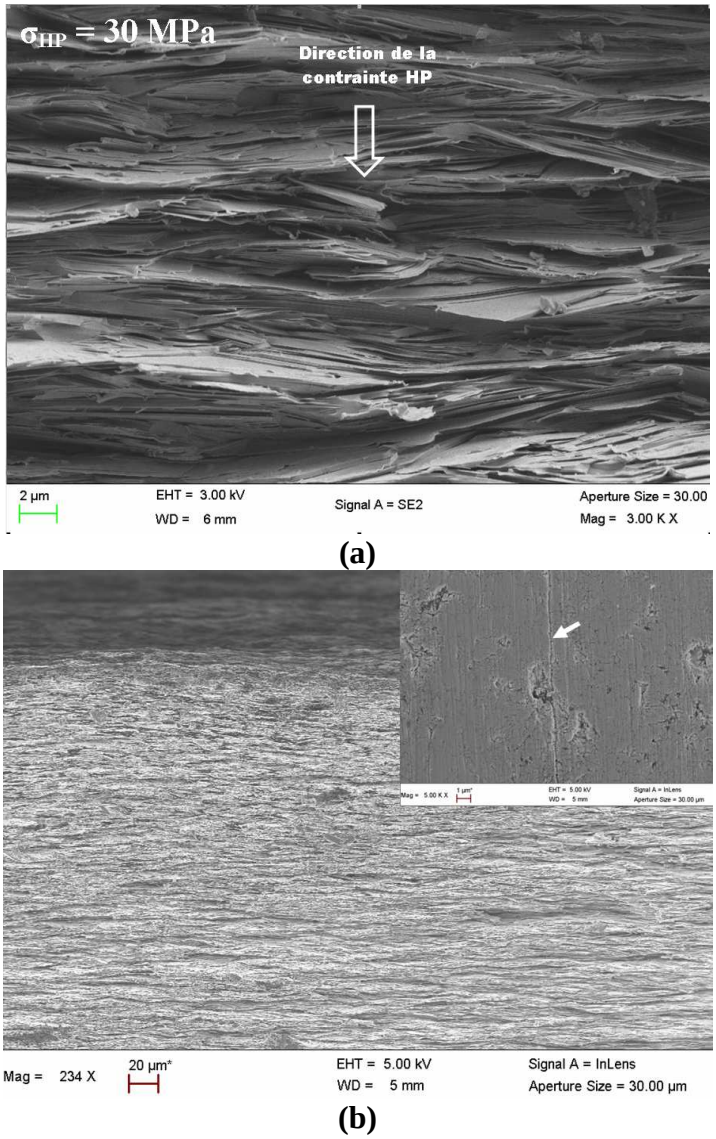


Figure 2 : Micrographies MEB de sections transverses **(a)** d'un échantillon monocouche et **(b)** de l'empilement 5-couches.

2.1.3. Caractérisation thermoélectrique

2.1.3.1. Mesures à basse température

a) Résistivités électriques ρ^{ab} et ρ^{c}

La figure 3 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la température (0 – 350 K) pour les échantillons monocouche et l'empilement 5-couches suivant leurs directions parallèle (ρ^{c}) et perpendiculaire (ρ^{ab}) à l'axe de pressage. On remarque que les valeurs ρ^{ab} sont les mêmes pour la monocouche et l'empilement 5-couches, conformément aux observations microstructurales (Figure 2b). En revanche, la résistivité suivant l'axe $\vec{c}$ moyen de l'empilement 5-couches, ρ^{c}, est significativement plus faible que celle de la monocouche.

Ceci peut être attribué au cycle thermomécanique supplémentaire appliqué au procédé HP qui, en plus de souder les monocouches les unes aux autres, améliore probablement la qualité des connexions entre les plaquettes suivant l'axe de pressage. L'empilement 5-couches présente une valeur $\rho^{c}_{300K} = 59.6$ mΩ.cm, c'est-à-dire qu'elle est plus de 6 fois inférieure à celle d'une monocouche. Cette valeur est un peu moins de 3 fois plus élevée que celle reportée pour des massifs texturés par SPS.[4]

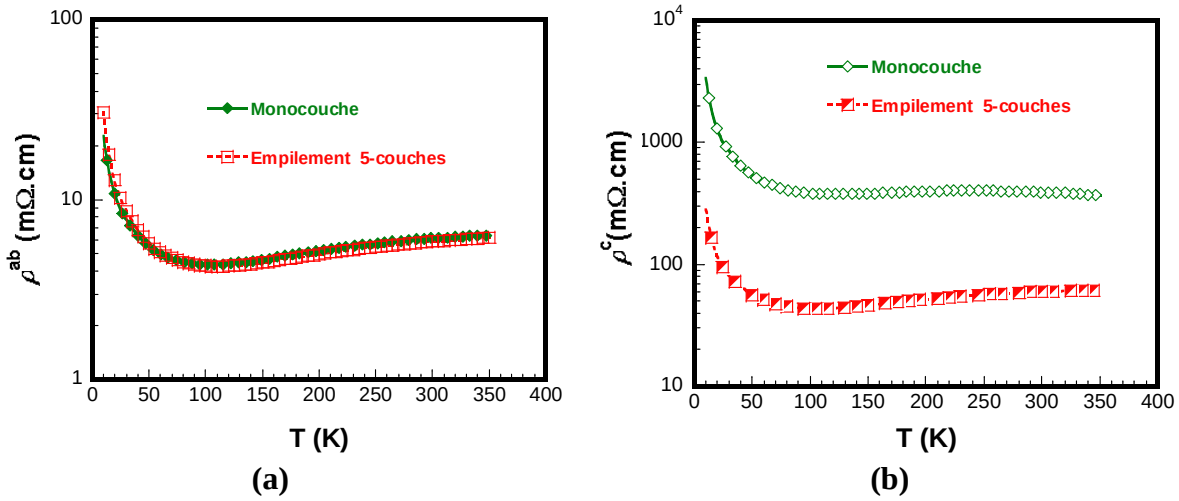


Figure 3 : Résistivités **(a)** ρ^{ab} et **(b)** ρ^{c} en fonction de la température (0 - 350 K) pour des échantillons monocouche et ceux de l'empilement 5-couches.

b) Anisotropie de la résistivité électrique, ρ^{c}/ρ^{ab}

Bien qu'elle ait considérablement baissé, la résistivité, ρ^{c}, reste très élevée comparée à ρ^{ab} dans l'empilement 5-couches. Ce rapport d'anisotropie de résistivité ρ^{c}/ρ^{ab} semble par ailleurs indépendant de la température, de l'ordre de 10 (Figure 4). Ce rapport est beaucoup plus proche des valeurs reportées[5,6] dans la littérature pour les monocristaux à 300 K que de celle obtenue pour l'échantillon monocouche texturé sous 30 MPa. Il est presque 3 fois plus élevé que la valeur reportée pour les massifs consolidés par SPS.[4]

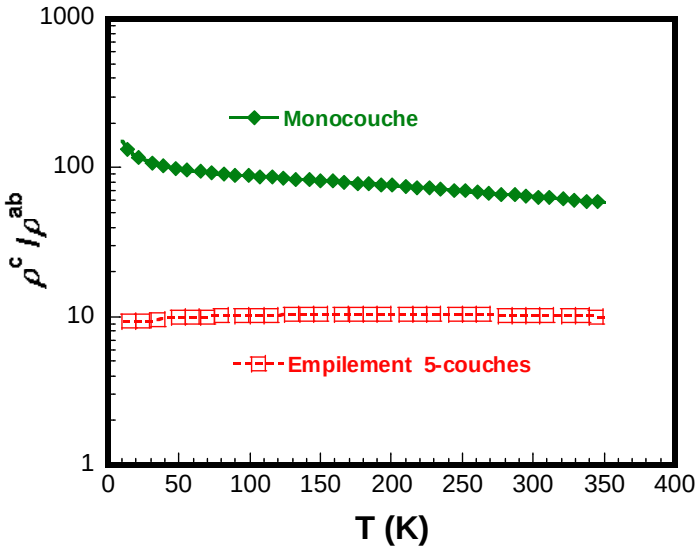


Figure 4 : Anisotropie de la résistivité, ρ^c/ρ^{ab}, en fonction de la température pour des échantillons monocouche et ceux de l'empilement 5-couches.

2.1.3.2. Mesures à haute température

Comme dans la gamme basse température, la résistivité, ρ^{ab}, de l'empilement 5-couches a conservé le même comportement et les mêmes valeurs que celle d'une monocouche (Figure 5a). Des valeurs similaires du coefficient Seebeck dans les plans (**a**,**b**) ont été également obtenues pour les deux matériaux (encart de la figure 5a). L'empilement 5-couches est donc doté d'un facteur de puissance, PF^{ab}, équivalent à celui d'une monocouche (Figure 5b).

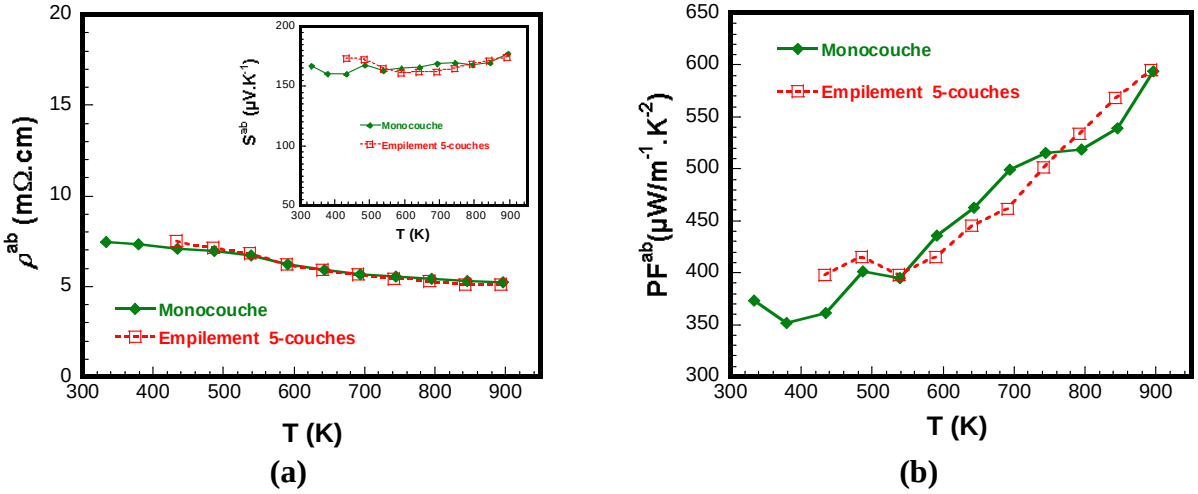


Figure 5 : Propriétés thermoélectriques en fonction de la température (350 - 900 K) pour les échantillons monocouche et de l'empilement 5-couches : **(a)** résistivité ρ^{ab}. Encart : coefficient Seebeck, S^{ab} ; **(b)** facteur de puissance, PF^{ab}.

Signalons que les mesures thermoélectriques suivant l'axe $\vec{c}$ n'ont pas pu être réalisées dans cette gamme de température du fait que l'empilement 5-couches n'est pas assez épais pour y découper des barrettes adaptées pour les mesures dans le dispositif ZEM 3 (Chapitre II).

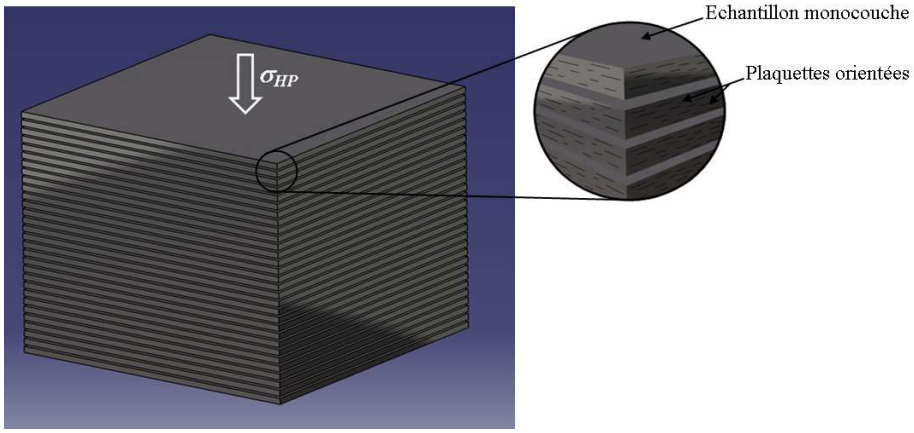
2.1.4. Caractérisation mécanique

L'empilement 5-couches a été testé en utilisant la technique de nanoindentation. Une série d'empreintes, arrangées en matrices de 3 x 3, a été introduite sur des sections au poli miroir, parallèlement et perpendiculairement à l'axe du pressage $\vec{\sigma}_{HP}$. Les valeurs du module d'Young (E^{ab} = 54 ± 5 GPa) et de la nanodureté (H^{ab} = 1.9 ± 0.3 GPa) sont comparables à celles obtenues pour un échantillon monocouche, en accord avec les analyses microstructurales et texturales dans les plans (**a**,**b**) de l'échantillon 5-couches. Cependant, les valeurs de E^c = 71.5 ± 2.5 GPa et de H^c = 1.8 ± 0.1 GPa, déterminées dans les plans contenant l'axe $\vec{c}$, sont notablement plus faibles (d'environ 16 et 22%) que celles respectives à une monocouche. Ceci peut être révélateur de la présence d'un nombre important de défauts aux interfaces entre les monocouches (encart de la figure 2b). Rappelons que les valeurs de contrainte à la rupture, σ_R^{ab} , et de ténacité, K_{Ic}^{ab} , ont été reportées dans le chapitre IV pour des échantillons texturés par HP sous 30 MPa, puis empilés 5-couches par soudage.

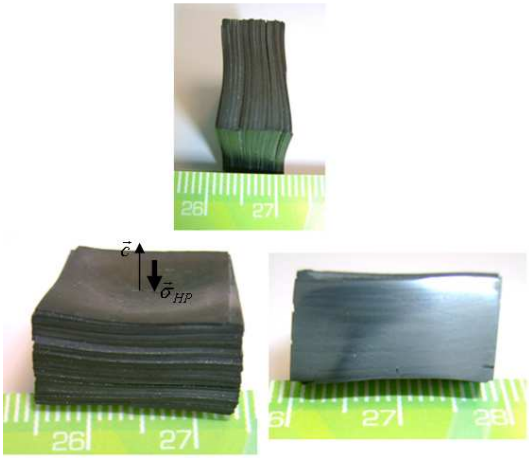
2.2. Empilement '30-couches'

2.2.1. Fabrication

Afin de pouvoir caractériser une céramique $Ca_3Co_4O_9$ aux dimensions adaptées pour la réalisation de modules thermoélectriques, et de mener une étude plus complète de l'anisotropie des propriétés thermoélectriques, nous avons cette fois-ci empilé '30 couches' suivant leur axe $\vec{c}$ moyen (Figure 6a) puis avons procédé au pressage à chaud à 920°C sous une pression uniaxiale de 10 MPa pendant 10 heures. L'épaisseur finale obtenue est de l'ordre de 9 mm (Figure 6b) et la densité relative reste comparable à celle d'une monocouche.
Signalons que le temps total de traitement HP pour la fabrication d'un échantillon 30-couches est 1102 h (à rapprocher des 202 heures pour l'empilement 5-couches).



(a)



(b)

Figure 6 : (**a**) Schéma d'un empilement 30-couches élaboré par pressage à chaud à partir des monocouches superposées suivant leur axe $\vec{c}$; (**b**) Echantillon multicouche (30-couches) à la sortie du four et vue d'une section polie.

2.2.2. Analyse de la texture cristallographique

Les orientations préférentielles des échantillons monocouches optimisés ont été mises en évidence dans le chapitre III par les méthodes de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à balayage. Cependant, ces techniques ne garantissent pas la représentativité de ces textures dans tout le volume du matériau, bien que l'analyse par diffraction X fournisse un ensemble de résultats suffisamment complets pour quantifier et distinguer les différentes composantes d'orientation existantes. Cette technique est plus adaptée pour des échantillons minces car la profondeur qui peut être analysée est de quelques dizaines de microns.

Afin de quantifier la texture de l'empilement 30-couches dans tout son volume, des analyses par diffraction neutronique ont été effectuées en utilisant le diffractomètre D19 (Chapitre II) muni d'un détecteur 2D courbe à localisation de position (CAPS). L'échantillon analysé se

présente sous la forme d'un parallélépipède de 8.2 x 6.3 x 6.8 mm^3, prélevé au cœur de l'échantillon 30-couches.

La figure 7 présente les diagrammes 2D illustrant les données expérimentales et celles recalculées à l'aide du programme MAUD par affinement Rietveld. Une bonne reproductibilité entre les mesures et l'affinement est observée, avec des facteurs de reliabilité (Rw = 28.97 %, R_{Bragg} = 21.56 % et R_{exp} = 32.26 %) beaucoup plus élevés que ceux associés à l'échantillon monocouche. Ces valeurs paraissent élevées, mais il faut savoir qu'elles dépendent aussi du nombre de points de mesure, très élevé ici. En fait, nous obtenons un facteur GoF de seulement 1.8, ce qui est synonyme d'une bonne résolution (affinement) globale.

En revanche, par rapport aux paramètres de maille de la monocouche, ceux de l'échantillon 30-couches après l'affinement sont a = 4.8510(4) Å et b = 36.361(4) Å, ce qui correspond à des réductions d'environ 0.0063 et 0.165 Å respectivement, c'est à dire une contraction des plans (**a**,**b**) de la structure $Ca_3Co_4O_9$ sous l'effet probable du cycle thermomécanique supplémentaire appliqué, alors que c = 10.8572(5) Å indique un allongement de 0.0025 Å.

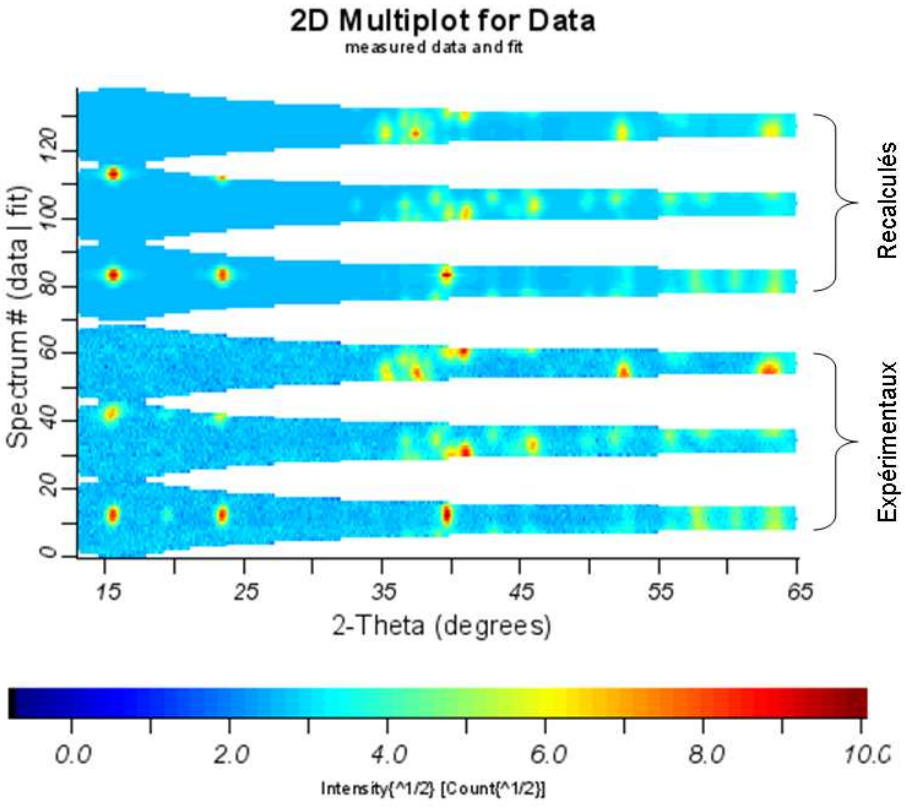


Figure 7 : Diagrammes 2D expérimentaux (bas) et recalculés (haut) après affinement Rietveld.

Les figures de pôles {020}, {001} et {100} reconstruites à l'issue de l'affinement combiné de la fonction de distribution d'orientation (FDO) sont données dans la figure 8. Cet affinement est obtenu avec des facteurs de reliabilité R_w = 27.53% et R_{Bragg} = 22.87%, en cohérence avec la valeur élevée de la force de texture définie par l'index de texture[7], F^2= 27.72 mrd^2. Ces facteurs sont par ailleurs beaucoup plus forts que ceux de l'échantillon monocouche (*Rw* = 1.29% et R_{Bragg}= 2.67%).

Les figures de pôles obtenues mettent en évidence, d'une part, que les directions <001>* sont très fortement alignées sur l'axe de pressage, comme l'indique le renfort situé au centre des figure de pôles {001}, et d'autre part, que le cycle thermomécanique appliqué *via* le procédé HP sur l'empilement 30-couches a considérablement favorisé l'orientation des plaquettes. En effet, la densité de distribution maximale des pôles {001} est autour de 43 mrd, ce qui représente presque le double de celle obtenue pour l'échantillon monocouche (22 mrd). Une telle valeur n'avait jamais été atteinte auparavant sur les céramiques $Ca_3Co_4O_9$, à notre connaissance.

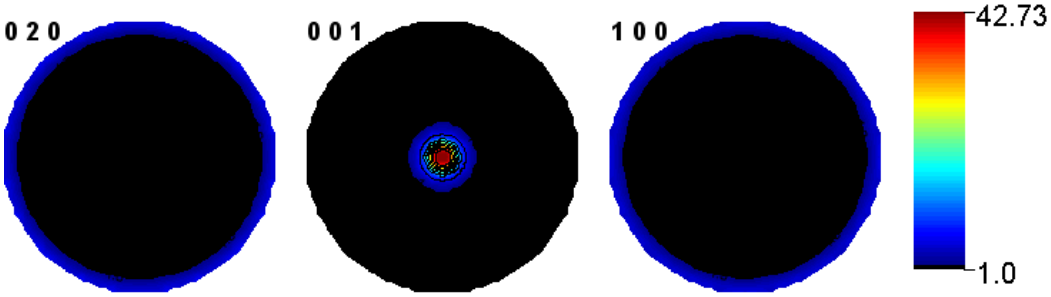


Figure 8 : Figures de pôles {020}, {001} et {100} de l'empilement 30-couches obtenues après l'affinement de la FDO.

La valeur maximale de la distribution d'orientation (DO) est 121.6 mrd et son minimum 0, ce qui signifie que toutes les cristallites sont orientées dans la ou les composantes d'orientation dont celle de fibre <001>*,[8] parallèlement à l'axe de pressage de l'empilement.

La figure de pôles inverse calculée pour la direction de pressage (ND) indique l'absence de toute autre composante d'orientation significative différente de celle de la fibre <001>* (Figure 9). Cette dernière correspond à des niveaux d'orientation le long de l'axe de pressage atteignant les 54 mrd.

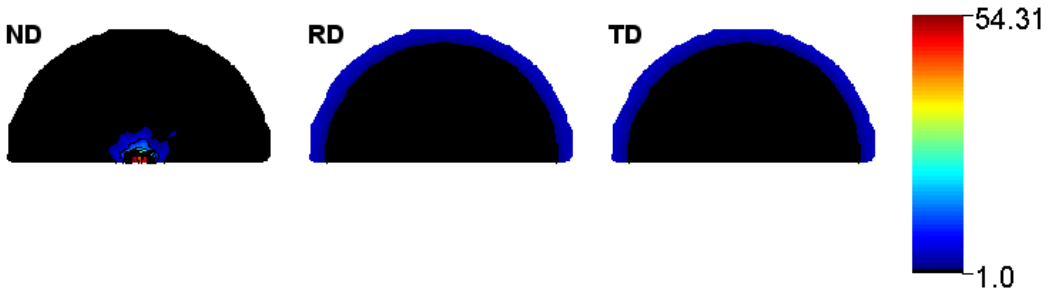


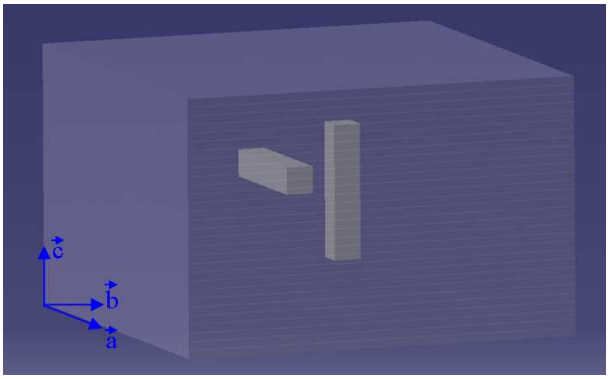
Figure 9 : Les figures de pôles inverses calculées pour les directions <001>, <100> et <010>.

2.2.3. Etude de l'anisotropie des propriétés thermoélectriques

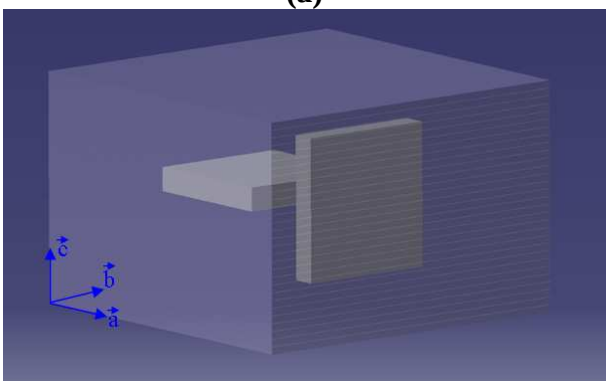
2.2.3.1. Préparation des échantillons pour les mesures thermoélectriques

Pour mesurer les résistivités (ρ^c et ρ^{ab}) et les coefficients Seebeck (S^c et S^{ab}), une série de barrettes a été découpée du cœur de l'échantillon 30-couches suivant les directions parallèle (2 x 2 x 7 mm^3) et perpendiculaire (2 x 2 x 10 mm^3) à l'axe du pressage, (cf. schéma de la figure 10a). Des parallélépipèdes de 8 x 8 x 2 mm^3 ont été également prélevés suivant ces deux directions pour des mesures de conductivité thermique (κ^c et κ^{ab}) (Figure 10b). Les mesures ont été réalisées dans les gammes des basses et hautes températures.

La disposition des échantillons avec des longueurs suffisantes parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ moyen a permis d'effectuer une étude détaillée de l'anisotropie des propriétés thermoélectriques. La mesure de la résistivité ρ^c, du coefficient Seebeck S^c et de la conductivité thermique κ^{ab}, constituent un challenge très intéressant car il n'existe que très peu de résultats de mesures similaires dans la littérature.



(a)



(b)

Figure 10 : Diagramme illustrant le découpage des échantillons suivant les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage $\vec{\sigma}_{HP}$ pour les mesures de **(a)** résistivité électrique (ρ^c et ρ^{ab}), du coefficient Seebeck (S^c et S^{ab}) et **(b)** de conductivité thermique (κ^c et κ^{ab}).

2.2.3.2. Mesures à basse température

a) Résistivités électriques, ρ^{ab} et ρ^c

Les mesures de la résistivité électrique à basse température (0 - 350 K) confirment que ρ^{ab} ne dépend ni du nombre de couches empilées, ni du cycle thermomécanique supplémentaire appliqué sur l'empilement (Figure 11). Les valeurs de ρ^{ab} obtenues pour l'échantillon 30-couches sont identiques à celles des échantillons monocouche et 5-couches.

Le renforcement remarquable de la texture dans l'empilement 30-couches, qui se traduit par une densité de distribution maximale des pôles {001} double de celle d'une monocouche, n'a pas d'effet sur la résistivité ρ^{ab}. Il apparaît donc que celle-ci ne pourrait être réduite davantage que si on arrive à augmenter la densité relative du matériau tout en maintenant une texture et une croissance des grains analogues à celles observées dans une monocouche.

En revanche, l'augmentation du nombre de couches s'oppose au passage du courant suivant l'axe $\vec{c}$. En effet, les valeurs de la résistivité ρ^c de l'empilement 30-couches sont plus élevées

que celles de l'échantillon 5-couches (encart de la figure 11), ce qui est principalement attribué à la multiplication du nombre d'interfaces (entre les monocouches) dans le matériau. Les valeurs ρ^c restent néanmoins beaucoup plus faibles que celles mesurées sur une monocouche. A 300 K, l'empilement 30-couches a une résistivité $\rho^c = 77.6$ mΩ.cm.

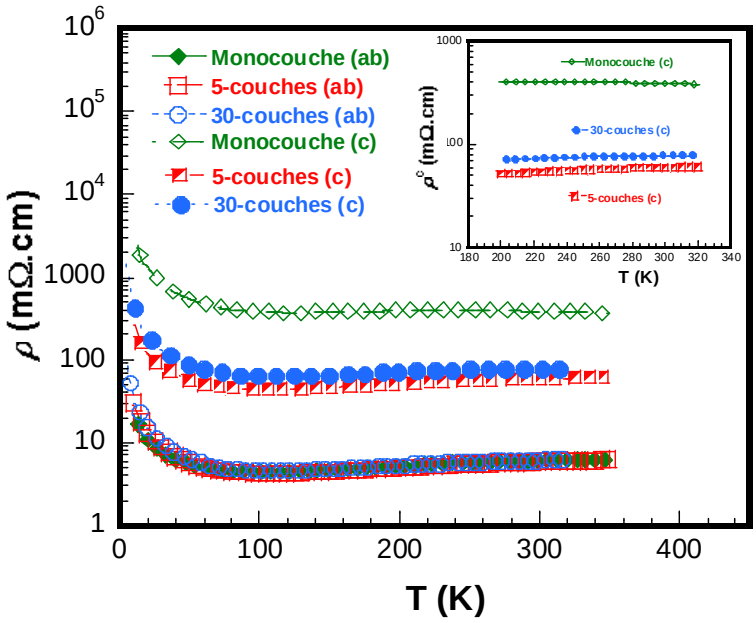


Figure 11 : Résistivités ρ^{ab} et ρ^c en fonction de la température (0 – 350 K) mesurées sur des échantillons monocouches et multicouches (5-couches et 30-couches).

b) Anisotropie de la résistivité, ρ^c/ρ^{ab}

Du fait de l'augmentation de la résistivité ρ^c dans l'empilement 30-couches, le rapport d'anisotropie, ρ^c/ρ^{ab}, dans celui-ci est un peu plus élevé que dans l'échantillon 5-couches (Figure 12), mais reste beaucoup plus faible que dans une monocouche. Il vaut environ 13.5 et paraît indépendant de la température. Cette valeur est comparable à celles reportées[5,6] pour les monocristaux à 300 K, mais elle est au moins 4 fois plus élevée que certaines valeurs publiées[4,9] sur les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ texturées.

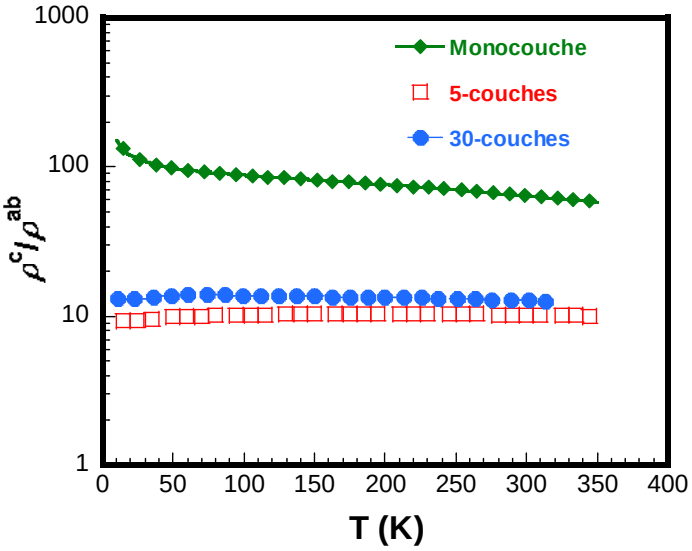


Figure 12 : Anisotropie de la résistivité ρ^c/ρ^{ab} en fonction de la température pour les échantillons monocouche et ceux de l'empilement 5-couches et 30-couches.

c) Coefficient Seebeck

La figure 13 présente les mesures du coefficient Seebeck en fonction de la température (0 - 350) suivant les directions parallèle (S^c) et perpendiculaire (S^{ab}) à l'axe de pressage pour l'échantillon 30-couches. S^c et S^{ab} affichent des valeurs assez proches témoignant du caractère isotrope du pouvoir thermoélectrique dans cette gamme de température. Ils augmentent fortement avec la température jusqu'à 180 K et présentent un niveau de saturation autour de 135 µV.K^{-1}. Le même comportement a été noté pour les monocristaux.[5]

Il a été reporté qu'aux basses températures (inférieures à 150 K), le coefficient Seebeck est surtout dépendant des corrélations électroniques (S ~ C_eT), où C_e représente la contribution électronique à la chaleur spécifique.[10] Dans ces matériaux, Ce est relativement élevé (Ce ~ 40 – 50 mJ (mol K^2)$^{-1}$),[11] ce qui explique une pente *dS/dT* élevée au voisinage de 0 K comme on peut le remarquer sur la figure 13.

Pour des températures supérieures à 150 K, la valeur à saturation de S dépend principalement du taux de Co^{4+}.

A 300 K, les facteurs de puissance résultants PF^{ab} et PF^c sont 308.2 et 225.1 µW.m^{-1}K^{-2}, respectivement, c'est à dire que le rapport d'anisotropie PF^{ab} / PF^c est d'environ 1.37.

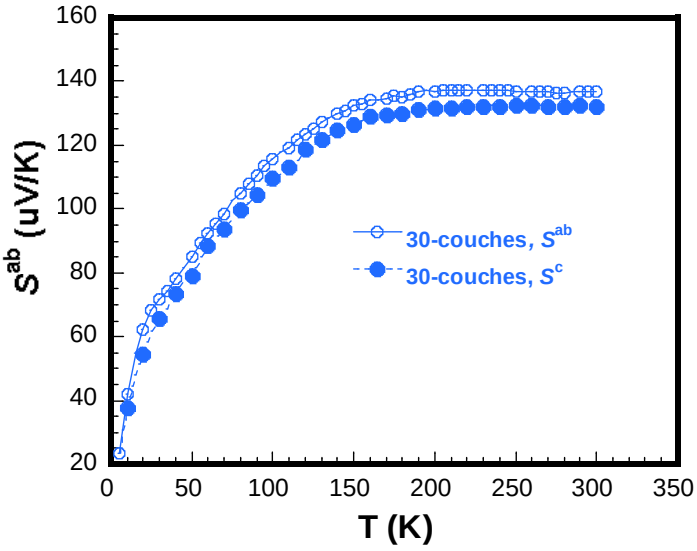


Figure 13 : Coefficients Seebeck S^{ab} et S^{c} en fonction de la température (0 - 350 K) pour l'échantillon 30-couches.

d) Conductivité thermique

Les conductivités thermiques suivant les directions parallèle (κ^{c}) et perpendiculaire (κ^{ab}) à l'axe $\vec{c}$ moyen de l'échantillon 30-couches augmentent avec la température dans la plage 0 - 350 K (Figure 14). κ^{c} et κ^{ab} présentent une différence qui s'accentue avec la température, ce qui souligne la forte anisotropie de la conductivité thermique dans les matériaux $Ca_3Co_4O_9$. A 300 K, κ^{ab} atteint 5.69 $W.m^{-1}K^{-1}$, valeur qui est 1.9 fois plus élevée que celle des monocristaux.[13] L'anisotropie κ^{ab} / κ^{c} obtenue à cette température est d'environ 2.46.

Il est important de noter que les valeurs données ici ne sont pas très précises, compte tenu de l'incertitude importante (Chapitre II) liée aux mesures de la conductivité thermique aux basses températures (0 – 350 K).

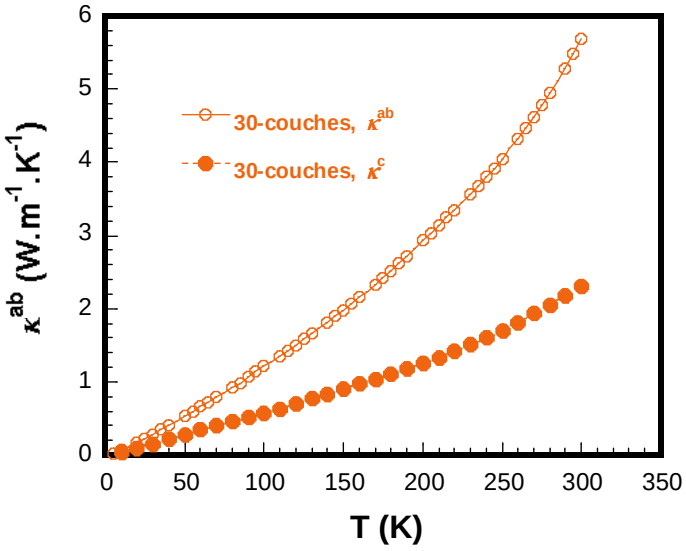


Figure 14 : Conductivités thermiques κ^{ab} et κ^{c} en fonction de la température (0 – 350 K) pour l'échantillon 30-couches.

e) Facteur de mérite

Le facteur de mérite ZT^{ab} obtenu à 300 K est d'environ 0.016 alors que ZT^{c} avoisine 0.029. Cela s'explique, dans le cas planaire, par une forte augmentation de κ^{ab} du fait du procédé HP alors que ρ^{ab} diminue moins en proportion.

Il convient de noter donc que, d'après ce résultat qui reste à confirmer du fait des imprécisions sur les valeurs κ, les céramiques $Ca_3Co_4O_9$ denses texturées auront une efficacité de conversion plus élevée dans les plans contenant l'axe $\vec{c}$ dans la plage de température 0 - 350 K, et devraient par conséquent être orientées suivant cette direction pour les applications aux températures intermédiaires.

2.2.3.3. Mesures à haute température

a) Résistivités électriques, ρ^{ab} et ρ^{c}

La figure 15 affiche les courbes de la résistivité en fonction de la température (350 - 900 K) pour plusieurs barrettes issues de l'échantillon 30-couches suivant les directions parallèle (ρ^{c}) et perpendiculaire (ρ^{ab}) à l'axe de pressage. Les valeurs ρ^{ab} de l'échantillon monocouche y sont également reportées. On peut observer une bonne reproductibilité des mesures de ρ^{ab} et ρ^{c}.

Les valeurs ρ^{ab} sont identiques à celles mesurées pour une monocouche, en accord avec les résultats obtenus pour l'empilement 5-couches. Les résistivités suivant l'axe $\vec{c}$, ρ^c, sont beaucoup plus élevées du fait de la texture induite qui favorise la circulation du courant dans les plans (**a**,**b**) et de la densité plus élevée des joints de grains suivant l'axe $\vec{c}$. Une autre explication peut être avancée en considérant l'augmentation du nombre d'interfaces dans l'empilement 30-couches. A 900 K, la résistivité ρ^c est dans la gamme de 47 - 56 mΩ.cm pour les différentes mesures effectuées, ce qui est comparable avec la valeur publiée par Tani *et al.*[14]

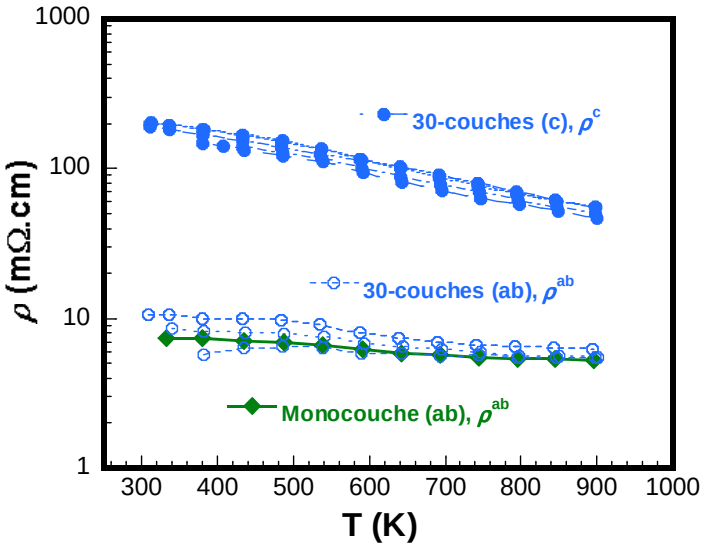


Figure 15 : Résistivité électrique en fonction de la température pour plusieurs barrettes prélevées sur l'échantillon 30-couches suivant les directions parallèle (ρ^c) et perpendiculaire (ρ^{ab}) à l'axe de pressage. Les valeurs ρ^{ab} de l'échantillon monocouche sont également reportées.

b) Anisotropie de la résistivité, ρ^c/ρ^{ab}

L'écart observé entre les valeurs ρ^{ab} et ρ^c signifie une anisotropie de la résistivité électrique, ρ^c/ρ^{ab}. Des résultats similaires ont été reportés par Tani *et al.*[14] et par Zhang *et al.*[4] pour des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ texturées par les méthodes RTGG (Reactive Templated Grain Growth) et SPS, respectivement.

A la différence de ce qui a été observé à basse température, l'anisotropie ρ^c/ρ^{ab} décroît quand la température augmente, comme on peut le relever dans la figure 16. Pour la série de mesures effectuées, la valeur moyenne du rapport $\rho^c/\rho^{ab})_{moy}$ est d'environ 8.8 à 900 K, valeur

comparable à celle reportée par Tani *et al.*[14] (7.25) mais plus élevée que celle obtenue par Zhang *et al.*[4] (2.7).

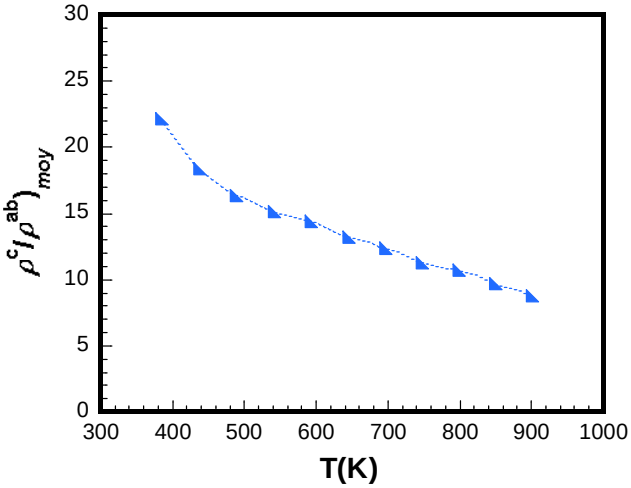


Figure 16 : Anisotropie de la résistivité $\rho^c/\rho^{ab})_{moy}$ en fonction de la température pour l'échantillon 30-couches.

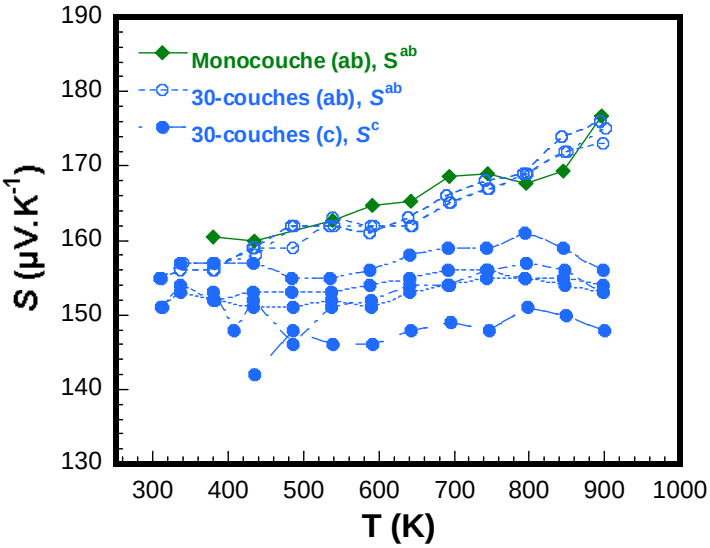
c) Coefficients Seebeck, S^{ab} et S^c

Comme pour la résistivité, le pouvoir thermoélectrique dans les plans moyens (**a**,**b**) et suivant l'axe $\vec{c}$ moyen a été mesuré, en vue de vérifier le caractère isotrope de cette propriété comme reporté dans la littérature. La figure 17a met en évidence l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température, les mesures étant faites suivant ces deux directions sur plusieurs barrettes issues de l'empilement 30-couches. Les valeurs S^{ab} obtenues pour une monocouche y sont aussi reportées. L'empilement 30-couches affiche les mêmes valeurs S^{ab} que celles de la monocouche. En revanche, cet empilement présente des valeurs S^c différentes de celles S^{ab}, ce qui indiquerait un caractère anisotrope du coefficient Seebeck. L'écart S^{ab} - S^c a tendance à s'accentuer avec la température pour toutes les barrettes. Ce résultat semble être en désaccord avec la littérature où le pouvoir thermoélectrique ne dépend que de la chimie (concentration des porteurs de charges) du matériau et serait une propriété isotrope intrinsèque aux cristaux. Nous n'avons trouvé qu'un seul résultat qui recoupe le nôtre, publié par Tani *et al.*[14], mais ces derniers ont négligé la différence obtenue entre S^{ab} et S^c (~ 20 $\mu V.K^{-1}$) et concluent ainsi que le coefficient Seebeck de leur céramiques texturées $Ca_3Co_4O_9$ est insensible à l'alignement des cristallites et à la microstructure.

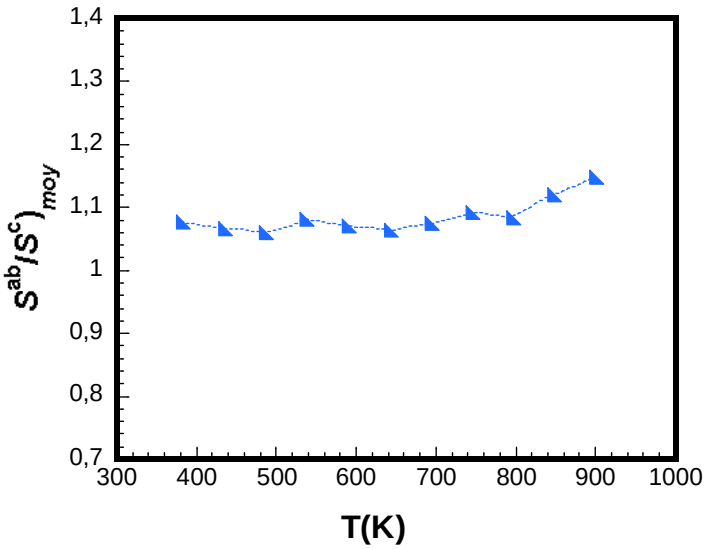
Cependant, devant la reproductibilité de nos mesures, nous pensons qu'un niveau aussi élevé de la force de la texture que celui atteint pour notre échantillon 30-couches (43 mrd) pourrait

être à l'origine de la différence observée entre S^{ab} et S^{c}. En effet, comme la texture favorise la circulation du courant (réduction de la résistivité ρ^{ab}) et le flux de chaleur (augmentation de la conductivité thermique κ^{ab} dans les plans (**a**,**b**)), elle favoriserait l'effet Seebeck, ce qui se traduit par des valeurs S^{ab} plus élevées. Cette hypothèse reste à vérifier en effectuant d'autres mesures sur des barrettes issues d'autres échantillons texturés. En particulier l'anisotropie pourrait provenir d'un ou d'effets extrinsèques aux cristaux.

Les valeurs moyennes du rapport S^{ab}/S^{c} pour l'ensemble des mesures effectuées sont données en figure 17b en fonction de la température. Le rapport S^{ab}/S^{c} a tendance à peu varier avec la température dans la gamme de 350 – 800 K, alors qu'il augmente plus rapidement à de plus hautes températures. A 900 K, $S^{ab}/S^{c})_{moy}$ vaut 1.15, comparable à la valeur de 1.13 observée sur les courbes de Tani *et al.*[14]



(a)



(b)

Figure 17 : **(a)** Coefficient Seebeck en fonction de la température pour plusieurs barrettes prélevées sur l'échantillon 30-couches suivant les directions parallèle (S^c) et perpendiculaire (S^{ab}) à l'axe de pressage. Les valeurs S^{ab} de l'échantillon monocouche sont aussi reportées. **(b)** Illustration de l'anisotropie du coefficient Seebeck en fonction de la température.

d) Facteurs de puissance PF^{ab} et PF^c

Nous présentons sur la figure 18a l'évolution des facteurs de puissance résultants en fonction de la température suivant les directions parallèle (PF^c) et perpendiculaire (PF^{ab}) à l'axe $\vec{c}$

moyen de l'échantillon 30-couches. Afin de faciliter la comparaison par rapport à l'échantillon monocouche, nous y avons reporté également les valeurs PF^{ab} de ce dernier. Nous constatons que par rapport aux valeurs PF^{c} pour l'empilement 30-couches, celles PF^{ab} présentent une dispersion plus grande et augmentent plus rapidement avec la température. Ces valeurs PF^{ab} sont similaires à celles de la monocouche, mais sont bien supérieures à celles PF^{c}. Comme les valeurs de la résistivité ρ^{c} sont élevées par rapport à ρ^{ab} et celles du coefficient Seebeck S^{c} un peu plus faibles que celles S^{ab}, le facteur de puissance résultant PF^{c} est donc beaucoup plus faible que PF^{ab}. A 900 K, les valeurs de PF^{c} et PF^{ab} sont dans les plages 42 – 46 et 495 – 555 $\mu W.m^{-1}K^{-2}$, respectivement.

Par ailleurs, les valeurs moyennes du rapport d'anisotropie du facteur de puissance chutent quand la température augmente (Figure 18b). A 900 K, le facteur de puissance $PF^{ab} \sim 12\ PF^{c}$. Le rapport $\left(\frac{PF^{ab}}{PF^{c}}\right)_{moy}$ obtenu présente une hausse de 20% par rapport à celui reporté par Tani *el al.*[14]

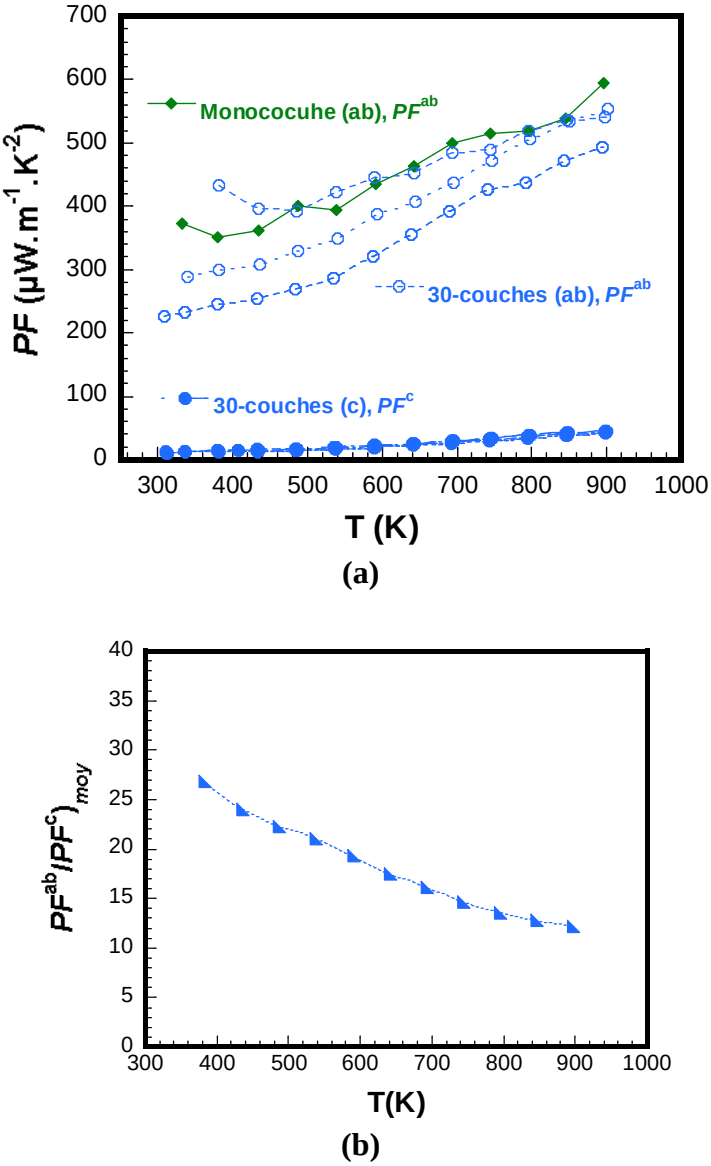


Figure 18 : **(a)** Facteurs de puissance en fonction de la température pour l'ensemble des barrettes prélevées sur l'échantillon 30-couches suivant les directions parallèle (PF^{c}) et perpendiculaire (PF^{ab}) à l'axe de pressage. Les valeurs PF^{ab} de l'échantillon monocouche sont également reportées. **(b)** Evolution du rapport d'anisotropie du facteur de puissance en fonction de la température.

e) Conductivités thermiques, κ^{ab} et κ^{c}

La figure 19a illustre la dépendance de la conductivité thermique à la température pour l'échantillon de référence (κ^{ref}) préparé par le procédé conventionnel, et suivant les directions parallèle (κ^{c}) et perpendiculaire (κ^{ab}) à l'axe $\vec{c}$ moyen pour l'échantillon 30-couches. Globalement, la conductivité thermique diminue quand la température augmente, en accord avec les résultats reportés pour les monocristaux[15] et d'autres échantillons massifs.[16-18]

La conductivité thermique κ peut être exprimée par la somme des contributions électronique (κ_e) et du réseau (κ_r), soit $\kappa = \kappa_e + \kappa_r$ (Chapitre I). κ_e peut être estimée à partir de la loi Wiedemann-Franz : $\kappa_e = L.\sigma.T = L.T/\rho$, où L est le nombre de Lorentz ($L = 2.45\ 10^{-8}\ V^2.K^{-2}$ pour les électrons libres). κ_r s'obtient donc par soustraction ($\kappa_r = \kappa - \kappa_e$). Expérimentalement, ρ^{ref}, ρ^{c} et ρ^{ab} diminuent quand la température augmente (Figure 15) ; il vient donc d'après la formule de Wiedemann-Franz que κ_e croît avec la température. Ceci démontre que κ_r est la composante prédominante de la conductivité thermique dans le système $Ca_3Co_4O_9$. Ces résultats sont clairement mis en évidence pour les conductivités thermiques κ^{ref}, κ^{c} et κ^{ab} dans la figure 19b.

Par ailleurs, la conductivité du réseau κ_r est proportionnelle au libre parcours moyen des phonons, l_r, comme l'énonce la relation suivante : $\kappa_r = \frac{1}{3} C_D v_r l_r$ (Chapitre I), où C_D est la chaleur spécifique du réseau et v_r la vitesse de groupe (équivalente à celle du son dans le solide). Donc la diminution de κ_r implique celle de l_r. Ceci, par exemple, est fortement présent dans les matériaux nanocristallins[19] du fait de la diffusion des phonons par les joints de grains dont la densité est très élevée.

Dans le cas de l'échantillon de référence pour lequel la porosité est importante (densité relative 60%) et les grains sont petits (5 µm), la densité de barrières (pores et joints de grains) qui peut influencer la diffusion des phonons est très élevée. Ceci réduit significativement le libre parcours moyen des phonons, l_r, et donc la conductivité thermique du réseau, κ_r, du matériau. La forte résistivité électrique ρ^{ref} fait aussi diminuer la contribution électronique, κ_e, de ce dernier. Il en résulte finalement une faible conductivité thermique κ^{ref}.

Quant à l'échantillon 30-couches, le renforcement remarquable de sa densité relative par rapport à l'échantillon de référence constitue un facteur principal de sa conductivité thermique élevée. La conductivité thermique a été mesurée suivant les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe moyen $\vec{c}$. Les valeurs de κ^{ab} sont plus élevées que celles de κ^{c}. Cette différence est due à l'anisotropie cristalline, la texture et la différence des densités des joints de grains induite suivant ces deux directions au cours de l'élaboration.

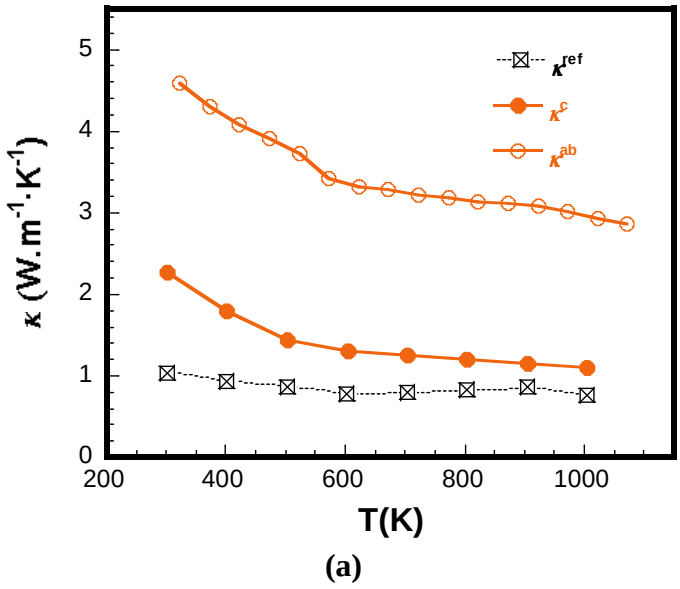
Comme il a été stipulé au chapitre III, la taille latérale des plaquettes a significativement augmenté sous l'effet du procédé HP (17 µm), induisant ainsi une forte diminution de la densité des joints des grains dans les plans (**a**,**b**) moyens, tandis que leur épaisseur a été remarquablement diminuée (0.18 µm), ce qui augmente la densité des joints de grains dans les plans moyens contenant l'axe $\vec{c}$. *In fine*, cela se traduit par une influence de la diffusion des

phonons plus élevée dans ces derniers que dans les plans (**a**,**b**). Le libre parcours moyen l_r est donc plus faible dans les plans contenant l'axe $\vec{c}$, et la conductivité du réseau κ_r^c est par conséquent plus petite que κ_r^{ab}. Leur conductivité électronique κ_e^c est aussi inférieure à κ_e^{ab} en raison de leur plus forte résistivité électrique ρ^c (Figure 12). La conductivité thermique κ^c est finalement plus faible que κ^{ab} qui est favorisée aussi par la texture.[20]

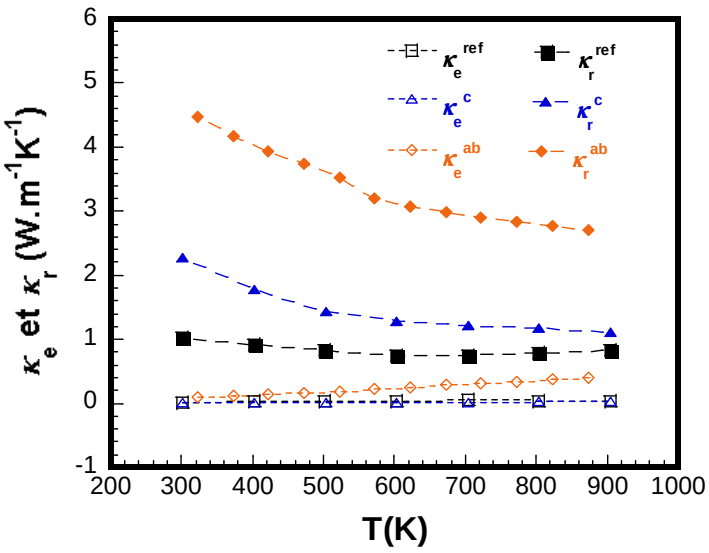
A 900 K, l'échantillon 30-couches présente les valeurs de la conductivité thermique κ^{ab} = 3.1 $W.m^{-1}K^{-1}$ et κ^c = 1.15 $W.m^{-1}K^{-1}$, qui sont 3.6 et 1.3 plus élevées, respectivement, par rapport à celle obtenue pour l'échantillon de référence. Le rapport d'anisotropie $\frac{\kappa^{ab}}{\kappa^c}$ obtenue à cette température est de 2.7.

La valeur de κ^{ab} obtenue est comparable à celle reportée pour les monocristaux (3 $W.m^{-1}K^{-1}$) par Shikano *et al.*[15]. Par contre, elle est plus élevée que les valeurs reportées pour les massifs par Wang *et al.*[16] (1.96 $W.m^{-1}K^{-1}$) et par Zhang *et al.*[17] (1.6 $W.m^{-1}K^{-1}$).

Notons, d'une part, que la plupart des auteurs ne précisent pas la direction de mesure de κ sur leurs échantillons polycristallins $Ca_3Co_4O_9$, et d'autre part, que Xu *et al.*[18] ont publié une valeur (2.9 $W.m^{-1}K^{-1}$) comparable à la notre.



(a)



(b)

Figure 19 : **(a)** Conductivité thermique en fonction de la température pour l'échantillon de référence (κ^{ref}) et suivant les directions parallèle (κ^{c}) et perpendiculaire (κ^{ab}) à l'axe de pressage $\vec{\sigma}_{HP}$ de l'échantillon 30 couches. **(b)** Evolution en fonction de la température des contributions des électrons (κ_e) et du réseau (κ_r) à ces conductivités thermiques.

Dans ce travail, nous avons cherché à améliorer le facteur de mérite, ZT, en réduisant la résistivité, ρ. Une conséquence immédiate est la variation de la conductivité thermique, κ. Sachant que le coefficient Seebeck augmente avec la température (Figure 17a), l'étude de ZT en fonction de la température revient à expliciter la variation de $1/(\kappa.\rho)$.

La figure 20 présente la dépendance de ce rapport à la température pour l'échantillon de référence et suivant les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ moyen pour l'échantillon 30-couches.

Pour l'échantillon de référence, la variation de ce rapport délimite deux domaines de comportement : (i) de 300 à 600 K, $1/(\kappa^{ref}.\rho^{ref})$ augmente quasi-linéairement en raison de la diminution simultanée de la résistivité ρ^{ref} (Figure 14 du chapitre III) et de la conductivité thermique κ^{ref} (Figure 19a) ; (ii) au-delà de 600 K, $1/(\kappa^{ref}.\rho^{ref})$ décroît car κ^{ref} est très peu dépendante de la température alors que ρ^{ref} croît après 600 K.

Dans le cas de l'échantillon 30-couches, le rapport $1/(\kappa^{c}.\rho^{c})$ augmente sur toute la gamme de température explorée du fait que ρ^{c} et κ^{c} diminuent concomitamment (Figures 15 et 19a). Les rapports $1/(\kappa^{c}.\rho^{c})$ sont par ailleurs plus faibles que celles de $1/(\kappa^{ref}.\rho^{ref})$ car les valeurs de ρ^{ref} et κ^{ref} sont inférieures à celles de ρ^{c} et κ^{c}, respectivement. Ce résultat met en évidence que, par rapport au matériau de référence, la forte densité des joints de grains suivant l'axe $\vec{c}$ associée à l'effet de texture confère aux céramiques texturées un caractère plus résistif électriquement, mais moins thermiquement le long de cet axe.

Quant au rapport $1/(\kappa^{ab}.\rho^{ab})$, il croît avec la température du fait de la diminution simultanée de κ^{ab} et celle de ρ^{ab}.

Bien que κ^{ab} soit bien supérieure à κ^{c} et κ^{ref}, les valeurs de $1/(\kappa^{ab}.\rho^{ab})$ sont nettement plus élevées que celles de $1/(\kappa^{c}.\rho^{c})$ et de $1/(\kappa^{ref}.\rho^{ref})$, en raison de la réduction remarquable de ρ^{ab} qui contrebalance l'augmentation de κ^{ab}.

Il en ressort finalement que nos céramiques texturées sont beaucoup moins résistives électriquement et thermiquement dans les plans (**a**,**b**) que suivant l'axe $\vec{c}$ et aussi par rapport à la céramique de référence.

L'optimisation du rapport $1/(\kappa^{ab}.\rho^{ab})$ implique également la réduction de κ^{ab}, ce qui requiert des céramiques plus résistives thermiquement dans leur plans (**a**,**b**). Cela peut être produit en limitant la croissance des grains lors du fluage par HP, ce qui entraîne une augmentation de la densité de joints de grains favorables à la diminution de κ^{ab}. Cette réduction doit être plus importante que la hausse de ρ^{ab} qui serait alors induite.

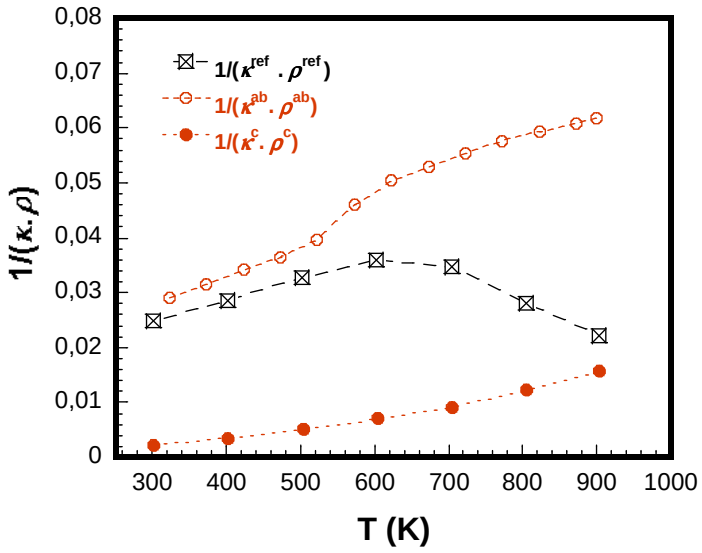


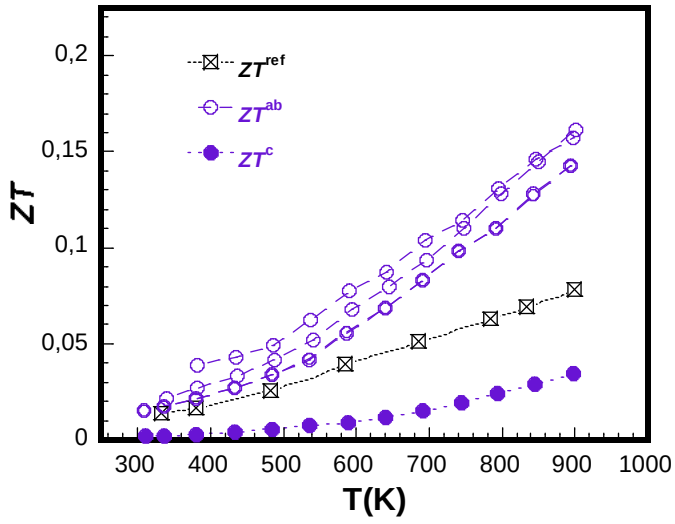
Figure 20 : Variation du rapport $1/(\kappa.\rho)$ en fonction de la température pour l'échantillon de référence et suivant les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ moyen pour l'échantillon 30-couches

f) Facteurs de mérite ZT^{ab} et ZT^{c}

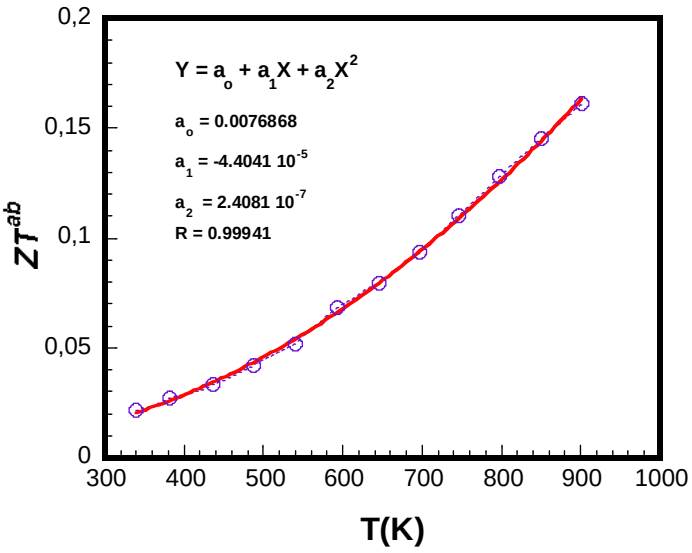
Nous présentons finalement sur la figure 21a les facteurs de mérite en fonction de la température pour l'échantillon de référence (ZT^{ref}) et l'échantillon 30-couches suivant les directions parallèle (ZT^{c}) et perpendiculaire (ZT^{ab}) à l'axe $\vec{c}$ moyen. L'augmentation de ces facteurs s'accentue à haute température, notamment pour ZT^{ab}, prouvant la stabilité des performances des matériaux $Ca_3Co_4O_9$. Les facteurs ZT^{ab} sont les plus élevées avec $ZT^{c} < ZT^{ref} < ZT^{ab}$, ce qui montre la prédominance de la réduction de la résistivité pour l'augmentation de ZT à haute température.

A 900 K, ZT^{ab} atteint environ 0.16, avec $ZT^{ab} \sim 2.1\, ZT^{ref} \sim 4.6\, ZT^{c}$, illustrant ainsi une efficacité de conversion des polycristaux texturés $Ca_3Co_4O_9$ bien meilleure suivant les plans (**a**,**b**) que dans les plans contenant l'axe $\vec{c}$ et aussi par rapport à l'échantillon obtenu par frittage conventionnel.

Un bon ajustement de l'une des courbes $ZT^{ab}(T)$ (Figure 21b) est obtenu à l'aide d'un polynôme du second degré ; la valeur ZT^{ab} attendue à 1000 K serait de l'ordre de 0.204.



(a)



(b)

Figure 21: **(a)** Facteurs de mérite en fonction de température pour l'échantillon de référence (ZT^{ref}) et l'échantillon 30 couches suivant les directions parallèle (ZT^{c}) et perpendiculaire (ZT^{ab}) à l'axe de pressage $\vec{\sigma}_{HP}$. **(b)** Ajustement de la courbe $ZT^{ab}(T)$ par un polynôme du second degré.

3. Texturation des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ par le procédé SPS

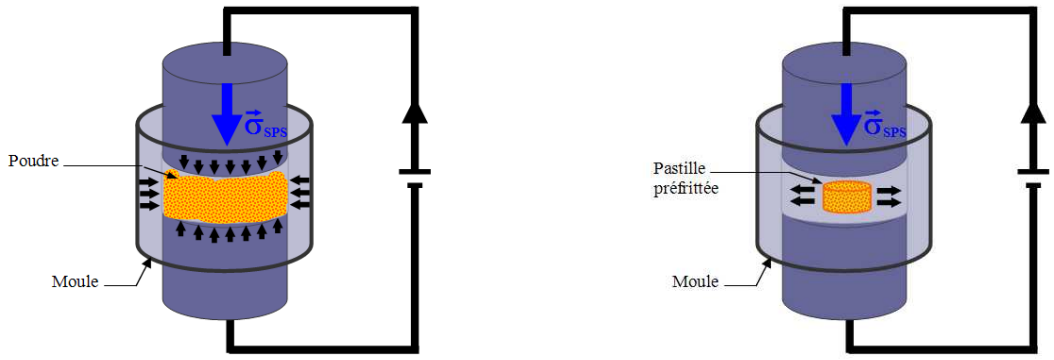
Nous avons vu au chapitre III que dans la configuration SPS où la poudre est introduite directement dans le moule (Figure 22a), la pression résiduelle appliquée par la paroi pouvait entraver le développement et la croissance des plaquettes, et donc leur alignement suivant une direction préférentielle. Les performances des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ ainsi consolidés sont

inférieures à celles des échantillons obtenus par le procédé HP, bien que la densité relative des échantillons atteigne 99%.

Afin de s'approcher de la configuration HP et de réduire le temps de texturation des céramiques $Ca_3Co_4O_9$, nous proposons une nouvelle configuration SPS, permettant une déformation libre du matériau, ce qui pourrait favoriser le développement et la croissance des plaquettes ainsi que leur texturation.
Cette nouvelle configuration est baptisée 'SPT' (Spark Plasma Texturing), la configuration conventionnelle étant communément appelée 'SPS' (Spark Plasma Sintering).

3.1. Elaboration

Dans la configuration SPT, 6g de la poudre $Ca_3Co_4O_9$ ont été pressés à froid sous une pression uniaxiale de 92 MPa pour obtenir une pastille de 25 mm de diamètre. La pastille crue ainsi préparée a été d'abord préfrittée conventionnellement à 900°C pendant 2 h, et ensuite centrée dans un moule en graphite plus large (Figure 22b) de diamètre (30 - 50 mm), dans le but de s'affranchir de la pression résiduelle appliquée par la paroi et de permettre ainsi une déformation libre de l'échantillon. La pastille préfrittée a ensuite été texturée en utilisant le dispositif SPS (Chapitre II) dans les conditions suivantes : 900°C / 50 MPa / 20 min.



(a) **(b)**

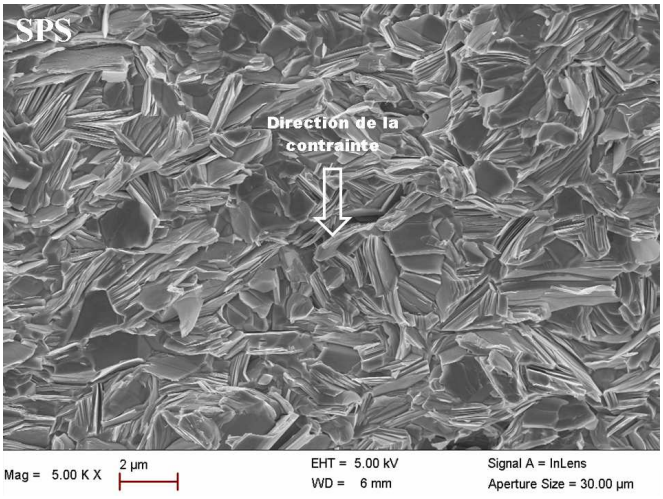
Figure 22 : Schémas illustratifs des deux configurations SPS utilisées : **(a)** configuration conventionnelle 'SPS' et **(b)** nouvelle configuration 'SPT' permettant la texturation d'une pastille préfrittée.

3.2. Microstructures

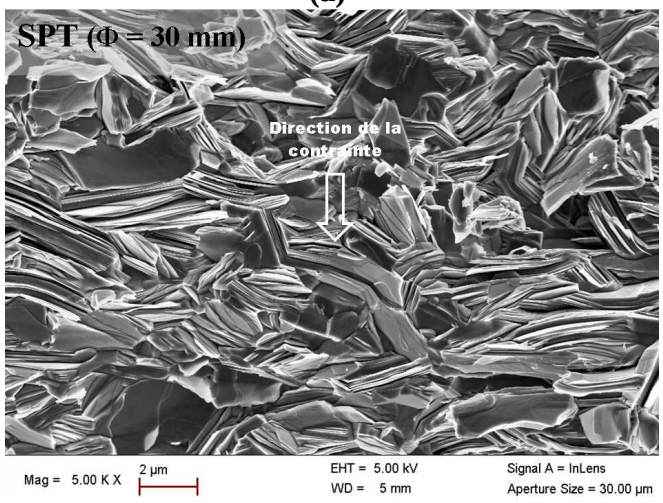
La figure 23 présente les microstructures des échantillons consolidés par SPS en utilisant la configuration conventionnelle 'SPS' (a) et la nouvelle configuration 'SPT' ((b) et (c)). On peut clairement observer le développent et la croissance des plaquettes dans le cas du procédé SPT. Leur taille latérale s'est accrue en fonction du diamètre Φ du moule utilisé. En effet, cette dernière a augmenté d'environ 9 µm pour l'échantillon consolidé dans la configuration conventionnelle SPS (Figure 23a) à environ 11 µm pour celui traité dans la configuration SPT dans un moule de 30 mm (Figure 23b). Cette taille de plaquettes atteint 14 µm pour l'échantillon SPT traité dans un moule de diamètre 50 mm (Figure 23c). La microstructure des échantillons SPT révèle également la mise en place d'une texture dans le plan normal à la direction de pressage uniaxiale. Cet alignement est plus prononcé quand on augmente le diamètre du moule (Figure 23c).

Ces résultats mettent en évidence la réduction de l'effet de la pression résiduelle appliquée par la paroi dans la configuration SPT. L'espace disponible autour de la pastille préfrittée (Figure 22b) permet à cette dernière de se déformer librement sous l'effet de la pression uniaxiale seule, ce qui favorise un développement plus complet des plaquettes et donc leur croissance. La rotation de ces plaquettes s'effectue aussi avec moins de contrainte conduisant ainsi à leur orientation dans les plans (**a**,**b**).

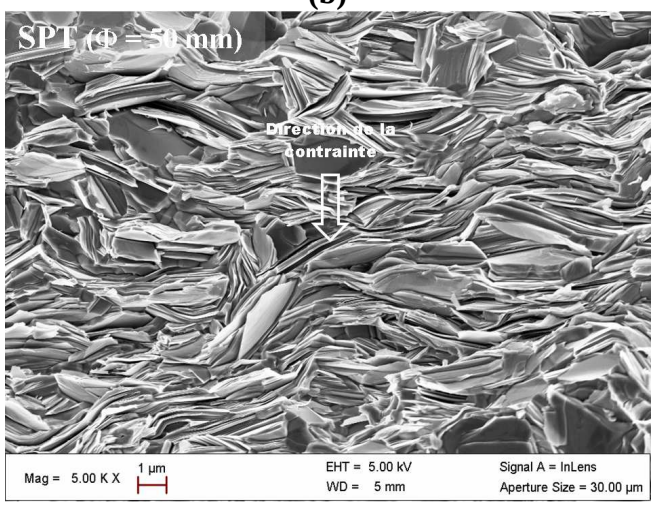
Les densités relatives obtenues sont ~ 98.5 et 97.9 % pour les échantillons SPT texturés dans les moules de diamètres 30 et 50 mm respectivement.



(a)



(b)



(c)

Figure 23 : Micrographies MEB de sections transverses obtenues par clivage des échantillons consolidés par SPS dans les conditions 900°C / 50 MPa / 2min : **(a)** Configuration conventionnelle 'SPS', **(b)** et **(c)** nouvelle configuration 'SPT' dans des moules de différents diamètres (Φ = 30 et 50 m).

3.3. Caractérisations thermoélectriques

La dépendance à la température de la résistivité ρ^{ab} pour l'échantillon SPS et les échantillons SPT texturés est représentée sur la figure 24. Nous observons clairement que la résistivité, ρ^{ab}, des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ diminue quand les échantillons sont consolidés dans la nouvelle configuration SPT. On peut bien noter : (i) une corrélation entre cette réduction de la résistivité avec les observations microstructurales et (ii) ρ^{ab} diminue lorsque les plaquettes sont mieux orientées du fait de la disponibilité d'un espace de fluage plus important (diamètre de moule plus grand).

En effet, bien qu'il soit doté d'une densité relative plus faible, l'échantillon SPT texturé dans un moule de Φ = 30 mm présente des valeurs ρ^{ab} plus faibles que celles de l'échantillon SPS. Ceci peut être expliqué par une taille latérale des plaquettes plus élevée et leur meilleur alignement, dont les effets compensent la différence de densité observée entre les deux matériaux.

Les valeurs ρ^{ab} les plus réduites sont associées à l'échantillon SPT texturé dans le moule de diamètre 50 mm, en raison de ses plaquettes plus étendues qui diminuent la densité des joints de grains et notamment sa texture plus forte qui favorise la circulation du courant dans les plans (**a**,**b**).

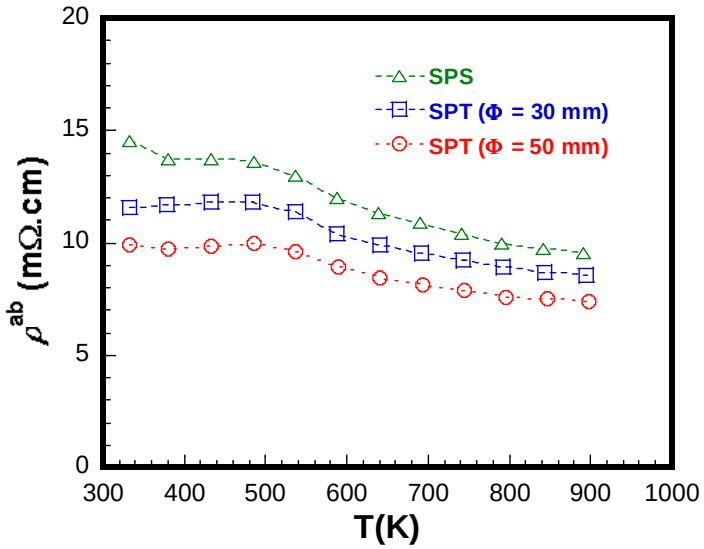


Figure 24 : Evolution de la résistivité ρ^{ab} en fonction de la température pour l'échantillon SPS et les échantillons SPT texturés dans les moules de diamètres 30 et 50 mm.

Le coefficient Seebeck S^{ab} ne semble pas dépendre de la configuration utilisée (SPS ou SPT) comme le montre la figure 25a. Les échantillons SPS et SPT présentent des valeurs similaires qui augmentent lentement avec la température. Comparé à l'échantillon SPS, le facteur de puissance PF^{ab} est significativement amélioré pour l'échantillon SPT texturé dans le moule de Φ = 50 mm (Figure 25b) alors qu'il est inchangé avec le moule de diamètre 30 mm. Il atteint 404 $\mu W.m^{-1}K^{-2}$ à 900 K, correspondant à une augmentation d'environ 30% en comparaison avec l'échantillon SPS préparé dans cette étude et les résultats de la littérature.[17]

Ce résultat montre la possibilité d'une texturation beaucoup plus rapide des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ avec des valeurs de PF^{ab} très intéressantes. Une optimisation des conditions d'élaboration de ces céramiques utilisant cette nouvelle configuration SPT est nécessaire. Des niveaux de texture comparable à ceux obtenus par HP peuvent être atteints, avec une densité plus forte, ce qui devrait permettre de réduire davantage la résistivité. Le temps (1 - 2 h) de texturation d'un échantillon par le procédé SPT est un avantage majeur comparé aux 36 h exigées par le procédé HP.

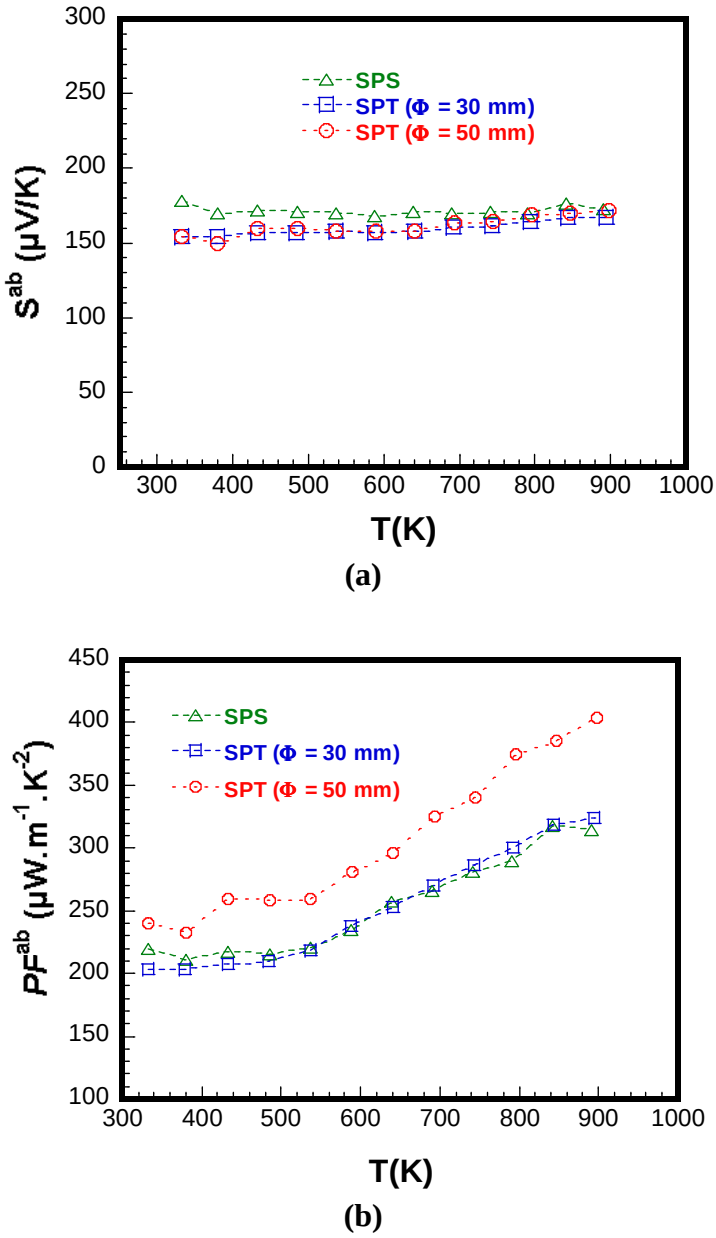


Figure 25 : Dépendance à la température du coefficient Seebeck S^{ab} et du facteur de puissance PF^{ab} des échantillons SPS et SPT texturés.

4. Conclusion

Nous venons de montrer que la faible épaisseur des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ denses et texturés n'est plus un facteur limitatif pour leur utilisation dans les applications de conversion d'énergie. En effet, des céramiques multicouches ont été élaborées avec succès et possèdent des performances identiques à celles des échantillons monocouches texturés. Les échantillons épais ainsi préparés ont des dimensions suffisantes (i) pour l'étude des propriétés anisotropes et (ii) pour permettre de prélever des thermoéléments adaptés à la fabrication des modules thermoélectriques.

Les analyses microstructurales n'ont révélé aucune perturbation notable de la microstructure dans les empilements réalisés et l'alignement des plaquettes apparaît de qualité similaire à celle des monocouches. La diffraction neutronique a révélé que la texture d'une monocouche est deux fois plus faible que celle de l'échantillon 30-couches.
Les propriétés thermoélectriques dans les plans (**a**,**b**) sont restées identiques après l'assemblage des monocouches. Une diminution de la résistivité ρ^c a été notée.
Le coefficient Seebeck S^c s'est révélé quelque peu différent de S^{ab} à haute température, ce qui laisse penser que cette propriété (macroscopique) serait anisotrope, en désaccord avec la vue (microscopique) ressortant de la littérature. Le facteur de puissance PF^{ab} est par conséquent beaucoup plus élevé que PF^c, mais similaire à celui d'une monocouche.
La conductivité thermique est gouvernée par la contribution des phonons κ_r qui est sensible à la porosité, la densité des joints de grains et la texture. Les valeurs de conductivité thermique présentent également une anisotropie, avec $\kappa^c < \kappa^{ref} < \kappa^{ab}$.

Les meilleures valeurs du facteur de mérite à haute température ont été obtenues dans les plans (**a**,**b**), elles sont notablement plus élevées que celles mesurées sur les échantillons frittés conventionnellement.

Nous avons proposé une nouvelle configuration SPT (Spark Plasma Texturing) combinant les avantages du SPS et le caractère orienté du pressage du HP. Ce procédé SPT qui permet un gain de temps de près de 36 fois par rapport à la technique conventionnelle HP s'est révélé efficace pour l'élaboration d'échantillons fortement texturés, denses (98% de la densité théorique) et performants.

Références

[1] E. Sudhakar Reddy, J. G. Noudem, S. Hébert, C. Goupil, J. Phys. D: Appl. Phys. , 38, (2005) 3751-3755.

[2] J.G. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, E.S. Reddy, E. Guilmeau, C. Goupil, J. Eur. Ceram. Soc., 28 (2008) 41-48.

[3] R. Funahashi, S. Urata, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 4, (2007) 297-307.

[4] Y. Zhang, J. Zhang, and Q. Lu, Ceram Int., 33, (2007) 1305-1308.

[5] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F.Studer, B. Raveau, Phys. Rev. B, 62, (2000) 166-175.

[6] S. Bhattacharya, D.K. Aswal, A. Singh, C. Thinaharan, N. Kulkarni, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, J. Cryst. Growth, 277, (2005) 246-251.

[7] D. Chateigner, J. Appl. Crystallogr., 38, (2005) 603-611.

[8] D. Chateigner, ed. Combined analysis: structure-texture-microstructure-phase-stresses-reflectivity analysis by x-ray and neutron scattering, ISTE, London, (2010) pp 335. Available at http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf

[9] M. Prevel, S. Lemonnier, Y. Klein, S. Hébert, D. Chateigner, B. Ouladdiaf, J. G. Noudem, J. Appl. Phys., 98, (2005) 93706-93709.

[10] K. Behnia, D. Jaccard, J. Flouquet, J. Phys. Condens. Matter., 16, (2004) 5187-5197.

[11] P. Limelette, S. Hébert, V. Hardy, R. Frésard, Ch. Simon, A. Maignan, Phys. Rev. Lett., 97, (2006) 0 46601.

[12] J. Bobroff, S. Hébert, G. Lang, P. Mendels, D. Pelloquin, A. Maignan, Phys. Rev. B, 76, (2007) 100407.

[13] A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii, and I. Terasaki, J. Appl. Phys., 96, (2004) 931.

[14] T. Tani, H. Itahara, C. Xia, J. Sugiyama, J. Mater. Chem., 13, (2003) 1865-1867.

[15] M. Shikano, R. Funahashi, App Phys. Lett., 82, (2003) 1851-1853.

[16] D. Wang, L. Chen, Q. Wang, J. Li, J. Alloy. Compd., 376, (2004) 58-61.

[17] Y. Zhang, J. Zhang, J. mater. Proc. Technol., 208 (2008) 70-74.

[18] G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, Q. Pu, B. Liu, Solid State Comm., 124, (2002) 73-76.

[19] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, Thermoelectrics, Basic principles and new materials developments, Springer, New York, NY, 2001.

[20] M. Mikami, E. Guilmeau, R. Funahashi, K. Chong, D. Chateigner, J. Mat. Res., 20 (9), (2005) 2491–2497.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de doctorat comprend essentiellement deux parties. La première porte sur l'optimisation des propriétés thermoélectriques et mécaniques des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ par une étude comparative des apports respectifs des trois procédés de consolidation explorés, à savoir le frittage conventionnel (CS), le pressage à chaud (HP) et le frittage flash (SPS). La seconde partie se rapporte au développement et à la caractérisation de céramiques $Ca_3Co_4O_9$ multicouches suffisamment épaisses pour être utilisées dans la fabrication de modules thermoélectriques d'une part, d'autre part dans l'étude de l'anisotropie de leurs propriétés thermoélectroniques.

Dans un premier temps, nous avons élaboré des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ denses et texturées par les procédés HP et SPS, en vue d'atteindre des performances thermoélectriques optimales et une fiabilité qui permet leur intégration dans des dispositifs compétitifs. Pour chaque procédé, nous avons analysé les effets des cycles thermomécaniques sur la microstructure et la texture de ces matériaux afin de cerner les conditions expérimentales optimales. Leurs propriétés thermoélectriques et mécaniques ainsi que leur comportement thermique ont été ensuite étudiés.

Le procédé HP s'est révélé très efficace pour la densification et la texturation des matériaux lamellaires $Ca_3Co_4O_9$. La densité relative et la distribution d'orientation maximale de pôles {001} ont significativement augmenté avec la pression appliquée σ_{HP}, et ont atteint 96 % et 22 mrd, respectivement, aux conditions optimales d'élaboration (920°C, 30 MPa, 24 h). Une texture aussi forte n'a jamais été atteinte auparavant sur les céramiques $Ca_3Co_4O_9$, à notre connaissance. Le procédé HP promeut la croissance des grains dans les plans (**a**,**b**) moyens : la taille latérale maximale des plaquettes atteint 17 µm et l'épaisseur minimale 0.18 µm, ce qui permet une réduction remarquable de la densité des joints de grains dans les plans (**a**,**b**) et une forte augmentation de celle-ci suivant l'axe $\vec{c}$ moyen.

En conséquence, la résistivité électrique ρ^{ab} dans les plans (**a**,**b**) diminue considérablement quand la pression appliquée, σ_{HP}, augmente. Pour une pression uniaxiale optimisée de 30 MPa, la résistivité ρ^{ab} est de 6.1 mΩ.cm à 300 K et de 5.25 mΩ.cm à 900 K ; ces valeurs sont parmi les meilleures reportées dans la littérature à ce jour. En revanche, la résistivité ρ^{c}

mesurée suivant l'axe $\vec{c}$ moyen augmente remarquablement avec σ_{HP} et atteint 390 mΩ.cm à 300 K pour σ_{HP} = 30 MPa. Ceci induit une forte anisotropie de la résistivité que nous décrivons par le rapport ρ^c/ρ^{ab}. Ce rapport décroît quand la température augmente : il est d'environ 64 à 300 K, valeur beaucoup plus élevée que celles reportées pour les monocristaux ou d'autres massifs $Ca_3Co_4O_9$ texturés. Le coefficient Seebeck S^{ab} s'est révélé insensible aux paramètres expérimentaux. Le facteur de puissance résultant PF^{ab} est donc fortement amélioré quand le niveau de pressage augmente : une valeur remarquable de 595 $\mu W.m^{-1}.K^{-2}$ est obtenue à 900 K pour une pression uniaxiale optimale de 30 MPa.

Par ailleurs, les propriétés mécaniques sont améliorées sous l'effet du procédé HP. Ces améliorations sont attribuées à la densification et, dans une moindre mesure, à la texture et à la densité des joints de grains. En comparaison avec la céramique frittée conventionnement (CS), les duretés et modules élastiques sont améliorés dans les plans (**a**,**b**) 19 et 5 fois, nH^{ab} et E^{ab}, respectivement, et 21 et 8 fois (nH^c, E^c) suivant l'axe $\vec{c}$ moyen dans le cas de la céramique $Ca_3Co_4O_9$ optimisée par HP. Il en résulte des rapports d'anisotropie nH^c/nH^{ab} et E^c/E^{ab} qui croissent avec σ_{HP}. La contrainte à la rupture σ_R et la ténacité K_{Ic}, mesurées dans les plans (**a,b**), sont améliorées 14 et 5.5 fois, respectivement.

Quant au procédé SPS, il a permis d'élaborer rapidement des céramiques plus denses, mais faiblement texturées avec une croissance de grains moins importante. La pression uniaxiale appliquée, σ_{SPS}, et la température palier, T_{SPS}, influencent fortement la microstructure, notamment en terme de densité. Celle-ci augmente rapidement avec σ_{SPS} dans la gamme 0 - 50 MPa et sur toute la plage explorée de T_{SPS}, tandis que la texture et la croissance des grains évoluent très peu, en raison de la pression résiduelle appliquée par les parois de la matrice. Cette pression est à l'origine de l'apparition d'autres composantes d'orientation différentes de celle de la fibre <001>*. La densité relative atteint 99.6 % aux conditions optimales (σ_{SPS} = 50 MPa, T_{SPS} = 900°C, 2 minutes). Le facteur de puissance résultant PF^{ab} est nettement amélioré, mais reste inférieur à celui obtenu par HP. Il est de 47 % plus faible que celui mesuré à 900 K sur un matériau élaboré par HP.

Le procédé SPS s'est révélé plus efficace que HP quant à l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux $Ca_3Co_4O_9$. Ces dernières augmentent fortement avec σ_{SPS} dans la gamme 0 - 50 MPa et saturent à de plus fortes pressions, tandis qu'elles croissent sur toute la plage explorée de T_{SPS}. Les valeurs de nH^{ab} et E^{ab} atteintes aux conditions optimales sont plus

élevées que celles associées à la céramique optimisée par HP, avec des facteurs d'amélioration de 24 et 7 fois, respectivement, en comparaison avec la céramique de référence. La contrainte à la rupture σ_R et la ténacité K_{Ic}, mesurées dans le plan (**a,b**), sont améliorées, 15.5 et 7 fois, respectivement.

Le procédé HP est donc plus efficace pour induire une amélioration des performances thermoélectriques des matériaux $Ca_3Co_4O_9$, mais requiert un temps de texturation long (36 h), alors que le procédé SPS est plus adapté pour renforcer les propriétés mécaniques pour un temps de consolidation beaucoup plus court (1 h).
Les caractéristiques mécaniques déterminées pour nos céramiques $Ca_3Co_4O_9$ préparées par HP et SPS sont globalement 2 à 3 fois meilleures que celles reportées pour les matériaux thermoélectriques conventionnels Bi_2Te_3.

Enfin, le comportement thermique des céramiques $Ca_3Co_4O_9$ texturées par HP et consolidées par SPS a révélé un caractère anisotrope. Le coefficient de dilatation thermique dans les plans (**a**,**b**) moyens, α_{ab}, est réduit sous l'effet de ces procédés, alors que celui mesuré suivant l'axe $\vec{c}$ moyen, α_c, est augmenté. Le coefficient de dilatation de la céramique isotrope (référence) est comparable à la moyenne des valeurs α_{ab} et α_c.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'élaboration des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ multicouches à partir des échantillons monocouches optimisés par HP, puis à leur caractérisation. Ils possèdent des propriétés dans les plans (**a**,**b**) identiques à celles des monocouches. Les échantillons obtenus sont suffisamment épais pour l'étude de l'anisotropie de leurs propriétés, d'une part, et pour y prélever des thermo-éléments adaptés à la fabrication des modules thermoélectriques, d'autre part.

Les analyses microstructurales révèlent une microstructure et un alignement des plaquettes analogues à ceux des monocouches, mais la diffraction neutronique met en évidence une texture 2 fois plus forte que celle d'une monocouche. Les propriétés thermoélectriques dans les plans (**a**,**b**) sont inchangées après l'assemblage des monocouches.
A basse température (0 – 350 K), le rapport d'anisotropie ρ^c/ρ^{ab} est très peu dépendant de la température et vaut 10 et 13.5 pour les échantillons 5-couches et 30-couches, respectivement. Le coefficient Seebeck croît rapidement dans la gamme 0 – 150 K et sature entre 150 et 300 K, avec un comportement quasi-isotrope. La conductivité thermique croît également quand la température augmente, avec des valeurs de κ^{ab} nettement plus élevées que celles de κ^c. Ces

valeurs ne sont pas très précises du fait de l'incertitude de la méthode de mesure dans cette plage de température. Le rapport d'anisotropie κ^{ab}/κ^{c} vaut 2.46 à 300 K. La hausse de κ^{ab} est plus importante que la réduction de ρ^{ab} recherchée, ce qui conduit à un facteur de mérite $ZT^{ab} < ZT^{c}$.

A haute température (350 - 900 K), la résistivité ρ^{ab} est également identique à celle d'une monocouche. Les valeurs ρ^{c} diminuent linéairement avec la température et sont beaucoup plus élevées que celles ρ^{ab}. Le rapport d'anisotropie ρ^{c}/ρ^{ab} décroît avec la température, la valeur moyenne est de l'ordre de 8.8 à 900 K. Le coefficient Seebeck S^{c} est quelque peu différent de S^{ab} dans cette plage de température, laissant penser que cette propriété serait anisotrope. Le facteur de puissance PF^{ab} est par conséquent beaucoup plus élevé que PF^{c}, mais analogue à celui d'une monocouche : $PF^{ab}/\ PF^{c})_{moy} \sim 12$ à 900 K. La conductivité thermique présente également un caractère anisotrope, avec $\kappa^{c} < \kappa^{ref} < \kappa^{ab}$ (κ^{ref} est la conductivité thermique de l'échantillon de référence), et est gouvernée par la contribution des phonons κ_r qui est sensible à la porosité et à la densité des joints de grains.

Les valeurs élevées du facteur de mérite dans les plans (**a**,**b**) sont reproductibles et augmentent avec la température sur toute la plage explorée. Ceci démontre la stabilité de leurs performances à haute température, en sus de la stabilité thermique et chimique de ces matériaux $Ca_3Co_4O_9$ denses et texturés. A 900 K, ZT^{ab} atteint environ 0.16, avec $ZT^{ab} \sim 2.1\, ZT^{ref} \sim 4.6\, ZT^{c}$. L'anisotropie du facteur de mérite indique combien il serait nécessaire de choisir l'orientation des matériaux texturés (type p) pour la fabrication des modules thermoélectriques.

Perspectives

Perspectives

Au cours de ce travail, nous avons déterminé les conditions optimales du cycle thermomécanique du procédé HP permettant aux céramiques $Ca_3Co_4O_9$ d'atteindre les meilleures performances thermoélectriques. Les valeurs les plus élevées du facteur de puissance PF^{ab} ont été obtenues pour une pression de 30 MPa et une température de 920°C maintenues pendant 24 h. A 900 K, PF^{ab} a atteint une valeur remarquable de 595.42 $\mu W.m^{-1}.K^{-2}$. Ce résultat montre la pertinence de la démarche adoptée qui concerne la réduction de la résistivité ρ^{ab} à travers la densification et la texturation des céramiques $Ca_3Co_4O_9$.

Par ailleurs, un certain nombre de publications[1-3], parues récemment, stipulent qu'une autre voie peut être empruntée pour améliorer les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. Elle consiste à élaborer des composites Ca_3Co_4O / Ag par substitution des cations Ca^{2+} par Ag^+ ou par ajout d'argent métallique dans la phase $Ca_3Co_4O_9$. Le but de cette démarche est de tirer profit de la nature métallique de l'argent pour réduire ρ^{ab}.

Nous avons donc entamé une étude visant à combiner les avantages de la texturation et de la formulation des composites Ca_3Co_4O / Ag.

Les poudres ($Ca_{3-x}Ag_xCo_4O_9$) et ($Ca_3Co_4O_9$ + y m% Ag) ont été synthétisées par la réaction conventionnelle à l'état solide, 'x' et 'y' étant le taux du substituant Ag^+ et le pourcentage massique d'ajout d'Ag, respectivement. Deux séries de pastilles (Φ = 25 mm et e = 4.4 mm) ont été d'abord préparées à partir de ces poudres (6 g /échantillon) par pressage à froid (90 MPa), puis texturées dans le dispositif HP aux conditions optimales déterminées précédemment (920°C ; 30 MPa ; 24h).

Les valeurs optimales retenues du taux 'x' du substituant Ag^+ et du pourcentage massique 'y' de la quantité ajoutée d'Ag sont 0.4 et 8 %m, respectivement.

Ainsi, des composites polycristallins $Ca_{2.6}Ag_{0.4}Co_4O_9$ + 8 m% Ag ont été élaborés, puis texturées par HP dans les mêmes conditions en vue de maximiser les performances recherchées.

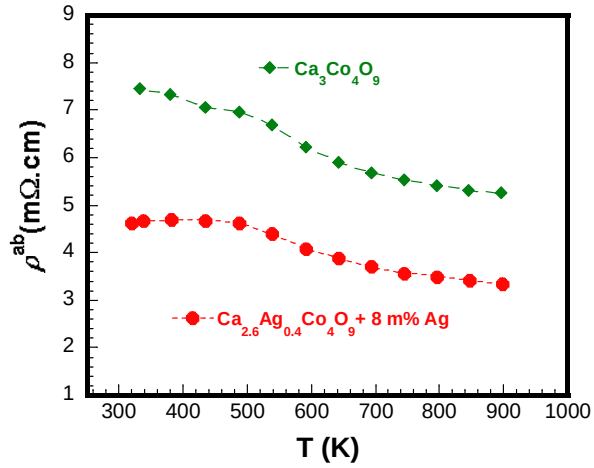
Les mesures thermoélectriques effectuées sur les premiers échantillons élaborés montrent une amélioration des performances des matériaux, en cohérence avec la littérature.[1-3]

La figure 1a présente la dépendance à la température de la résistivité électrique ρ^{ab} en fonction de la température pour les échantillons $Ca_3Co_4O_9$ et $Ca_{2.6}Ag_{0.4}Co_4O_9$ + 8 m% Ag texturés par le procédé HP aux conditions optimales (920°C, 30 MPa, 24 h). Nous pouvons remarquer une nette réduction de ρ^{ab} dans l'échantillon composite $Ca_{2.4}Ag_{0.6}Co_4O_9$ + 8 m% Ag, comme conséquence de la substitution en Ag^+ et de l'ajout du métal Ag, d'une part, et de l'effet de la texturation par le procédé HP, d'autre part. Ce composé présente un comportement analogue à celui de $Ca_3Co_4O_9$. A 900 K, la résistivité ρ^{ab} vaut 3.34 mΩ.m pour le composite $Ca_{2.6}Ag_{0.4}Co_4O_9$ + 8 m% Ag, correspondant à une diminution de 36 % par rapport à $Ca_3Co_4O_9$.

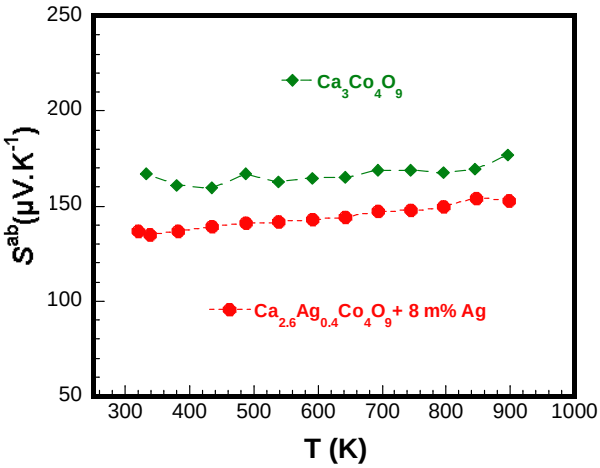
L'ajout d'Ag et/ou la substitution en Ag^+ semblent avoir un impact négatif sur le coefficient Seebeck de l'échantillon composite (Figure 1b) dû au faible pouvoir thermoélectrique de l'argent métallique. S^{ab} diminue de 177 pour $Ca_3Co_4O_9$ à 153 μVK^{-1} pour $Ca_{2.4}Ag_{0.6}Co_4O_9$ + 8 m% Ag. Cependant la réduction de ρ^{ab} dans ce dernier est plus importante que la dégradation de S^{ab}, ce qui améliore notablement le facteur de puissance PF^{ab} (Figure 1c). A 900 K, PF^{ab} atteint l'une des meilleures valeurs trouvées à ce jour, soit 700 $\mu Vm^{-1}K^{-2}$. Cette valeur représente une augmentation de 18 % par rapport à l'échantillon optimisé $Ca_3Co_4O_9$.
Par ailleurs, la substitution de Ca^{2+} par un ion lourd monovalent comme Ag^+ provoquera une augmentation de la diffusion des défauts cristallins et d'impuretés dans la structure de $Ca_{2.4}Ag_{0.6}Co_4O_9$ + 8 m% Ag, ce qui peut se traduire par un libre parcours moyen des phonons plus court et en conséquence une réduction de la conductivité thermique κ^{ab} comme reporté par Wang *et al.*[1] On s'attend donc à une hausse significative du facteur de mérite ZT^{ab}.

D'autre part, du fait du caractère ductile du métal Ag, on s'attend également à une amélioration des propriétés mécaniques des composites $Ca_{2.4}Ag_{0.6}Co_4O_9$ + 8 m% Ag par rapport à $Ca_3Co_4O_9$, notamment en termes de la ténacité K_{Ic}.

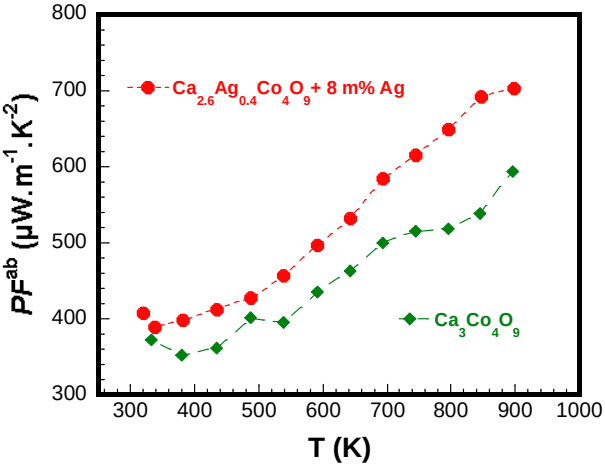
Ainsi, les premiers résultats de cette étude, qui est en cours, confirme les potentialités énergétiques de l'oxyde $Ca_3Co_4O_9$ et révèle que ses performances et sa fiabilité peuvent effectivement être améliorées davantage en combinant les apports du procédé de mise en forme et ceux du dopage en Ag^+ et de l'ajout du Ag au composé $Ca_3Co_4O_9$.



(a)



(b)



(c)

Figure 1 : **(a)** Résistivité électrique ρ^{ab}, **(b)** coefficient Seebeck S^{ab} et **(c)** facteur de puissance PF^{ab} en fonction de la température pour les échantillons $Ca_3Co_4O_9$ et $Ca_{2.4}Ag_{0.4}Co_4O_9$ + 8 m% Ag texturés par le procédé HP dans les conditions optimales (920°C, 30 MPa, 24 h).

Références

[1] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang,W. Su, J. Phys : Condens. Matter, 19, (2007) 356216-356226.

[2] P. Xiang, Y. Kinemuchi, H. Kaga, K. Watari, J. Alloys Compd., 454, (2008) 364-369.

[3] F.P. Zhang, Q.M. Lu, J.X. Zhang, X. Zhang, J. Alloys Compd., 477, (2009) 543-546.

Annexes

Annexes

1. Microstructure et texture

1.1. Projection stéréographique

Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie un cristal, il peut être diffracté par les plans (*hkl*) dans une direction particulière, s'il obéit aux conditions de diffraction :

$$\Delta\vec{k} = h.\vec{a}^* + k.\vec{b}^* + l.\vec{c}^* = \vec{G}_{hkl} \qquad \text{(VI.1)}$$

$\vec{G}_{hkl}$ représente le vecteur du réseau réciproque, normale au plan (*hkl*) ; le réseau réciproque étant défini par les vecteurs $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ et $\vec{c}^*$.

La direction de diffraction est caractérisée par l'angle θ (Figure 1a), lui même déterminé par la relation de Bragg.

Si l'on considère la diffusion élastique, il n'y a pas de changement de longueur d'onde entre les faisceaux incident et diffracté, soit $\left\|\vec{k}_I\right\| = \left\|\vec{k}_D\right\| = \frac{1}{\lambda}$.

La distance inter-réticulaire est $d_{hkl} = \frac{1}{\left\|\vec{G}_{hkl}\right\|}$ avec $\left\|\vec{G}_{hkl}\right\| = 2\overline{OM} = 2\left\|\vec{k}_I\right\|\sin\theta$, ce qui permet de trouver la loi de Bragg : $\lambda = 2\ d_{hkl}\sin\theta$.

On réalise cette condition en tournant l'échantillon sur lui-même dans toutes les directions possible.

La façon la plus simple pour représenter l'ensemble des directions possibles de diffraction étant d'utiliser une sphère, on l'utilise pour représenter le vecteur réciproque $\vec{G}_{hkl}$ avec le point p représentant l'intersection entre la sphère et ce vecteur, dont la position est fixée par les angles χ et φ. La liaison de ce point avec le pôle sud S coupe le plan équateur en p'. On réalise ainsi une projection stéréographique (Figure 1b).

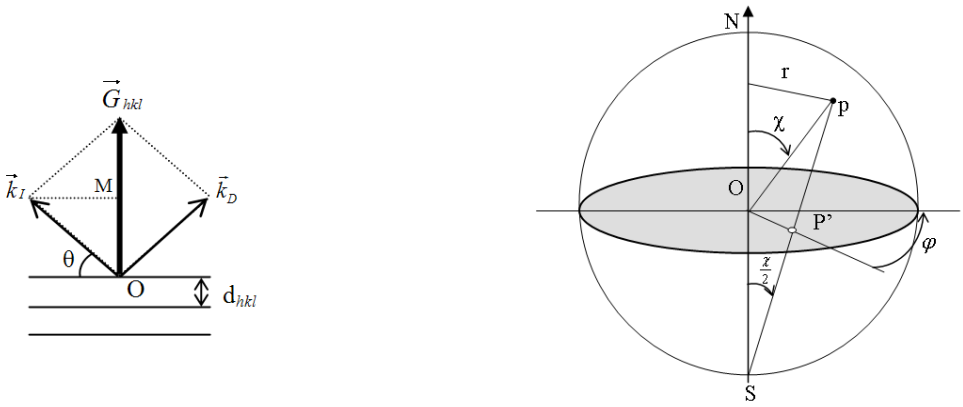


Figure 1 : **(a)** diffraction des rayons X par un réseau cristallin **(b)** projection stéréographique.

1.2. Formalisme Rietveld

C'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 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 analysé.

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

$$\Omega_{ik} = A_{ik}[(1-\eta)G_{ik} + \eta L_{ik}] \qquad \text{(VI.2)}$$

Avec la composante Gaussienne :

$$G_{ik}(\Delta 2\theta_{ik}, H_k) = \frac{2}{H_k}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\exp\left[-4\ln 2\frac{(\Delta 2\theta_{ik})}{H_k{}^2}\right] \qquad \text{(VI.3)}$$

Et la composante Lorentzienne :

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

Où :

A_{ik} est la fonction d'asymétrie de la raie et η la fraction du profil Lorentzien ($0 \le \eta \le 1$). $2\theta_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_k)$ où $2\theta_k$ est la position du barycentre du pic de Bragg et $2\theta_i$ position du $i^{ème}$ pas.

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

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 :

$$y_{ic}(\vec{y}) = s.\sum_k I_k \boldsymbol{\Omega}_{ik} + b_i \qquad \text{(VI.5)}$$

Où b_i représente la contribution du fond continu au $i^{ème}$ pas et s le facteur d'échelle.

$$I_k = m_k.C_k(\theta).L_k(\theta).P_k(\theta).|F_k(hkl)|^2 \qquad \text{(VI.6)}$$

Avec :

m_k est la multiplicité de la réflexion k *et* $F_k(hkl)$ le facteur de structure tenant compte de l'agitation thermique. $L_k(\theta)$ et $P_k(\theta)$ sont les corrections respectives de Lorentz et de polarisation. $C_k(\theta, \vec{y})$ se réfère à la correction éventuelle d'éclairement ou d'orientation préférentielle.

Ce dernier paramètre, qui tient compte d'une éventuelle orientation préférentielle provient du calcul de la FDO (Fonction de Distribution d'Orientation des cristallites) déterminée en ce qui nous concerne par un affinement E-WIMV. Celui-ci correspond aux figures de pôles reconstruites après affinement de la FDO.

1.3. Formalisme E-WIMV (Williams-Imhot-Matthies-Vinel)

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 entre g et g+dg, occupent un volume dV(g), alors on peut définir la fonction f(g) ainsi :

$$\frac{dV(g)}{V} = \frac{1}{8\pi^2} f(g) dg \qquad \text{(VI.7)}$$

$dg = \sin(\beta) d\beta d\alpha d\gamma$, élément d'orientation, est défini par les trois angles d'Euler α, β et γ dans l'espace d'orientation. Ces 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 (**1**00, 0**1**0, 00**1**).

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

Cette densité est mesurée en mrd (multiple of a random distribution) et normalisée à 1 pour un échantillon sans aucune 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 définie par :

$$\int_{\alpha=0}^{2\pi}\int_{\beta=0}^{\pi/2}\int_{\gamma=0}^{2\pi} f(g)dg = 8\pi^2 \qquad \text{(VI.8)}$$

Les données nécessaires pour déterminer cette fonction f(g) sont les figures de pôles, $P_{\mathbf{h}}(\mathbf{y})$ avec $\vec{\boldsymbol{h}}$ = <hkl>* et $\vec{\boldsymbol{y}}$ = (φ,χ). Ces figures de pôles déterminent la distribution des normales <hkl>* aux plans cristallographiques {hkl} qui diffractent pour des orientations (φ,χ) de l'échantillon dans l'espace du diffractomètre. Pour une figure de pôles, φ et χ 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 <hkl>*, une rotation autour de celle-ci donnant la même intensité diffractée.

On peut donc établir la relation suivante :

$$\frac{dV(\vec{y})}{V} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{4}\pi} P_h(\vec{y}) \sin\chi d\chi d\varphi \qquad \text{(VI.9)}$$

La normalisation des figures de pôles donne donc :

$$\int_{\varphi=\mathbf{0}}^{\mathbf{2}\pi}\int_{\chi=\mathbf{0}}^{\pi/\mathbf{2}} P_h(\vec{y})d\vec{y} = \mathbf{4}\pi \qquad \text{(VI.10)}$$

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

$$P_h(\vec{y}) = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}\pi}\int_{h//y} f(g)d\tilde{\varphi} \qquad \text{(VI.11)}$$

Où $\tilde{\varphi}$ est l'angle de rotation autour de la direction $\vec{\boldsymbol{y}}$.

Pour résoudre ce système d'équations, nous avons utilisé une approche itérative (E-WIMV).

L'affinement de f(g) est basé sur la relation suivante :

$$f^{n+1}(g) = N\left[\frac{f^{n}(g)\, f^{0}(g)}{\prod_{hkl}\left(P_h^{n}(y)\right)^{\frac{1}{I}}}\right] \qquad \text{(VI.12)}$$

Avec I le nombre de figures de pôles mesurées, N le facteur de normalisation, $f^n(g)$ et $P_h{}^n(y)$ les valeurs affinées de f(g) et $P_{\mathbf{h}}(\mathbf{y})$ au $n^{ième}$ pas d'itération. Les valeurs $P_{\mathbf{h}}{}^n(\mathbf{y})$ sont calculées après chaque cycle d'itération.

La meilleure solution trouvée pour f(g) correspond à un minimum des facteurs de reliabilité :

$$\overline{RP}_x = \frac{1}{I}\sum_i \sum_j \frac{\left|P_{h_i}{}^{calc}(y_j) - P_{h_i}{}^{obs}(y_j)\right|}{P_{h_i}{}^{obs}(y_j)} \qquad \text{(VI.13)}$$

j, est associé à tous les points expérimentaux 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(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 2θ :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \qquad \text{(VI.14)}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i \omega_i y_i{}^2}} \qquad \text{(VI.15)}$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k \left|I_k - I_k{}^{calc}\right|}{\sum_k I_k} \qquad \text{(VI.16)}$$

Ici, ω_i représente le poids statistique correspondant au $i^{ème}$ pas, I_k l'intensité intégrée observée de la $k^{ième}$ réflexion et $I_k{}^{calc}$ l'intensité intégrée calculée de la $k^{ième}$ 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 :

$$Gof = \chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\exp}}\right]^2 \text{ avec } R_{\exp} = \left[\frac{N-P+C}{\sum_i W_i Y_i{}^2}\right]^{1/2} \qquad \text{(VI.17)}$$

N, P et C sont les nombres respectifs de points du diagramme sur le domaine affiné, de paramètres affinés et de contraintes entre les paramètres affinés. N-P+C est le nombre de degrés de liberté.

2. Caractérisation mécanique

	3 Points		4 Points
$\frac{a_o}{W}$	$\frac{L}{W}=4$	$\frac{L}{W}=8$	$\frac{L}{W}>4$
0.10	1.746	1.800	1.852
0.11	1.738	1.795	1.848
0.12	1.733	1.790	1.845
0.13	1.729	1.788	1.844
0.14	1.726	1.787	1.844
0.15	1.725	1.787	1.846
0.16	1.725	1.788	1.848
0.17	1.726	1.791	1.852
0.18	1.729	1.794	1.857
0.19	1.733	1.799	1.862
0.20	1.738	1.805	1.869
0.21	1.744	1.812	1.877
0.22	1.751	1.820	1.886
0.23	1.759	1.829	1.896
0.24	1.769	1.839	1.906
0.25	1.779	1.850	1.918
0.26	1.791	1.862	1.931
0.27	1.803	1.875	1.944
0.28	1.817	1.890	1.959
0.29	1.832	1.905	1.975
0.30	1.848	1.921	1.992
0.31	1.865	1.939	2.009
0.32	1.883	1.957	2.029
0.33	1.903	1.977	2.049
0.34	1.924	1.999	2.070
0.35	1.946	2.021	2.093
0.36	1.970	2.045	2.117
0.37	1.995	2.071	2.143
0.38	2.022	2.098	2.170
0.39	2.050	2.126	2.199
0.40	2.080	2.157	2.229
0.41	2.112	2.189	2.261
0.42	2.146	2.223	2.296
0.43	2.182	2.259	2.332
0.44	2.220	2.297	2.370
0.45	2.261	2.338	2.411
0.46	2.303	2.381	2.4
0.47	2.349	2.426	2.4
0.48	2.397	2.474	2.547
0.49	2.448	2.525	2.598
0.50	2.501	2.579	2.651
0.51	2.558	2.636	2.708
0.52	2.618	2.696	2.768
0.53	2.682	2.760	2.832
0.54	2.749	2.827	2.899
0.55	2.820	2.898	2.969
0.56	2.895	2.973	3.044
0.57	2.974	3.052	3.123
0.58	3.058	3.135	3.206
0.59	3.146	3.224	3.294
0.60	3.239	3.316	3.387

Tableau 1. Les valeurs du facteur Y en fonction du rapport $(\frac{a_o}{W})$ de la taille de défaut sur l'épaisseur de l'éprouvette entaillée testée par flexion.

Fin.