



Hot pressing of thermoelectric materials for high temperature energy harvesting

Achraf Kallel

► To cite this version:

Achraf Kallel. Hot pressing of thermoelectric materials for high temperature energy harvesting. Materials. Université de Grenoble, 2013. English. NNT : 2013GRENI096 . tel-01128810

HAL Id: tel-01128810

<https://theses.hal.science/tel-01128810>

Submitted on 10 Mar 2015

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Achraf KALLEL

Thèse dirigée par **Christophe MARTIN**

préparée au sein du **CEA de Grenoble** et du laboratoire **SIMaP**
et de l'**École Doctorale IMEP²**

Compaction à chaud de nanopoudres SiGe: du process aux propriétés thermoélectriques

Hot Pressing of Thermoelectric Materials for High Temperature Energy Harvesting

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



Thèse soutenue publiquement le **21 novembre 2013**,
devant le jury composé de :

M. Didier BOUVARD

SIMaP, Grenoble INP, Président

M. Thierry CAILLAT

JPL, California Institute of Technology, Rapporteur

M. Michel BELLET

CEMEF, Sophia Antipolis, Rapporteur

M. Patrice CHANTRENNE

MATEIS, INSA Lyon, Examineur

M. Guilhem ROUX

Liten, CEA de Grenoble, Encadrant CEA

M. Christophe MARTIN

CNRS, Grenoble INP, Directeur de thèse

Résumé

La récupération d'énergie par effet thermoélectrique est une technologie fiable avec un grand potentiel. Dans la gamme des hautes températures, il est nécessaire que les générateurs thermoélectriques soient fabriqués à partir d'un matériau massif pour gagner en puissance électrique. Dans la littérature, la nanostructuration baisse la conductivité thermique et permet d'augmenter le rendement de conversion. Par contre, l'effet de la porosité n'est pas clarifié. Par contre, l'effet de la porosité est sujette à controverse.

Dans ce travail, l'alliage $Si_{80}Ge_{20}$ type n est élaboré par mécanosynthèse. Ce matériau est typique pour les applications aux hautes températures (vers 800°C). La poudre nanocristalline est compactée en matrice, à froid puis à chaud. En plus de la caractérisation microstructurale, l'évolution de la microstructure est caractérisée par microscopie fine et par diffraction des rayons X. Les propriétés thermoélectriques et mécaniques sont identifiées expérimentalement. Cette étude montre que la nanostructuration du matériau est préservée et que le meilleur facteur de mérite obtenu est légèrement supérieur à l'unité pour un état dense. Cependant, les échantillons poreux ont une faible conductivité électrique du à la taille macroscopique des pores, ce qui limite leurs rendu thermoélectrique final.

Par la suite, le comportement mécanique de la poudre est modélisé au moyen de simulations fondées sur la méthode des éléments discrets (DEM, Discrete Element Method). Cette démarche permet de suivre l'évolution de l'empilement de particules pendant la densification et d'accéder aux paramètres microstructuraux clés. Les microstructures numériques obtenues par la DEM sont ensuite utilisées pour des calculs de conductivités thermiques et électriques. Les échantillons sont modélisés par trois phases dépendantes de leurs propriétés : la matrice SiGe, les pores et les joints de grains. Contrairement aux mesures expérimentales, le rendement thermoélectrique est maximal pour 30% de nanoporosité résiduelle. Ce résultat peut être expliqué par un modèle analytique qui prend en compte la résistance thermique des joints de grains ainsi que l'évolution de la microstructure pendant le procédé de densification. Une alternative au procédé de mise en forme actuel est proposée pour synthétiser la microstructure optimale.

Mots clés : thermoélectricité, silicium germanium, métallurgie des poudres, microstructure, compaction, frittage, éléments discrets, éléments finis.

Abstract

Energy recovery by thermoelectric effect is a promising technology which offers great reliability. In the range of high temperatures, it is necessary that the thermoelectric generators have to be made of bulk material to increase electrical power. In the literature, nanostructuring decreases the thermal conductivity and therefore enhances the conversion efficiency. On the contrary, the effect of porosity is a matter of debate.

In this work, n-type $Si_{80}Ge_{20}$ alloy prepared by mechanical alloying is investigated. It is a typical material for high temperature applications (around 800°C). The nanocrystalline powder is compacted uniaxially at room temperature and then hot pressed. In addition to the microstructural characterization, thermoelectrical and mechanical properties are identified experimentally. This study shows that the grain size is kept below 200nm. The best measured figure of merit is slightly slightly larger than one for dense specimens. However, the porous samples have low electrical conductivity which limits their final thermoelectric rendering.

The mechanical behaviour of the powder is modelled through simulations using the discrete element method (DEM). This approach has the advantage of following the evolution of particle rearrangement during densification and provides useful information on microstructural parameters. Numerical microstructures obtained from DEM simulations are then used for calculations of thermal and electrical conductivities. The samples are modelled by three phases according to their properties : SiGe matrix, pores and grain boundaries. The conductivities ratio is maximal for 30% of residual porosity. This result is explained by the analytical model that takes into account the thermal resistance of the grain boundaries as well as microstructure evolution during the densification process. Based on these findings, an alternative processing route is proposed to build an optimized microstructure.

Keywords : thermoelectricity, silicon germanium, powder metallurgy, microstructure, sintering, compaction, discrete element, finite element.

Remerciements

Je commence par remercier Philippe BUCCI et Jean-Jacque BLANDIN d'avoir accepté de m'accueillir dans leurs unités de recherche respectives : le laboratoire des composants thermiques et assemblage (CEA Liten) et le groupe génie physique et mécanique des matériaux (SIMaP).

Avoir Christophe MARTIN comme directeur de thèse est une réelle opportunité. En plus de sa disponibilité et son encadrement de qualité, j'ai été très touché par ses qualités humaines. Le weekend à Lagrave est un bel exemple de la relation qu'il entretient avec ses 'collaborateurs'. Je pense que tout le GPM2 est chanceux de travailler avec Christophe. Amicalement, je te dis merci.

J'exprime ma reconnaissance à Guilhem ROUX qui, à travers sa disponibilité, son aide indispensable et ses précieux conseils m'a permis de finir au meilleur mon travail. Il a été toujours à l'écoute. Avec Guilhem les discussions sont toujours passionnantes et le temps passe très vite même s'il s'agit d'une escale de six heures à Düsseldorf. Guilhem, je te remercie pour ton dévouement et tes encouragements.

Je remercie vivement Didier BOUVARD, pour l'honneur qu'il m'a accordé en présidant le jury de ce travail et aussi pour ses critiques constructives à chaque fois que je passais le voir à son bureau. Je remercie Thierry CAILLAT et Michel BELLET pour avoir rapporté cette thèse avec intérêt et bienveillance. Aussi je remercie sincèrement Patrice CHANTRENNE qui a accepté d'examiner ce travail. Merci à tous pour vos suggestions et pour l'échange que nous avons pu avoir le jour de la soutenance.

Plusieurs personnes m'ont aidé ou formé pendant cette thèse. Je les remercie vivement : Mathieu pour les mesures TE, Barthélémy pour les calculs Abaqus, Jean-Marie pour les essais de frittage, David, Pierre et Alain pour les problèmes informatiques.

Ce manuscrit est le résultat de trois années et un mois de travail et de plusieurs litres de café. Je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à son élaboration. En particulier, je remercie les permanents, les techniciens et les stagiaires que j'ai côtoyé au CEA et au SIMaP.

Au GPM2, j'ai été bien accueilli, en partie grâce à Claire et Claude que je remercie. Dans ce laboratoire, j'ai été pensionnaire à la salle blanche avec un bon voisinage. Je remercie spécialement : Edward, Jeremy, Zilin, Ben et Denny. Merci à Damien pour la soirée pizza chez lui. Merci à Mathieu pour son espagnol 'fluent' qui a été d'une grande aide à Séville (surtout dans les resto...). Merci à Lionel avec qui on combattait les mêmes problèmes surtout les trois derniers mois de la rédaction.

Pawel : Thank you ;-) for your help with linux and for the high quality time that we shared together.

Comme tout bon thésard qui se respecte, j'ai passé des grosses journées, suivies parfois de soirées mémorables avec des personnes formidables. Je remercie le trio Élise, Thomas et José pour le rituel du mardi soir et Nico pour celui du lundi. Merci aussi à Bruno pour sa bonne humeur au quotidien et pour les sorties moto dans les Alpes. Bref, je remercie tous mes amis qui m'ont permis de sortir la tête de l'eau et de savourer des moments de qualité loin de mon ordinateur.

Je remercie infiniment mes parents qui m'ont supporté jusqu'au bout (dans tous les sens du terme) et qui m'ont honoré en faisant le déplacement pour ma soutenance de thèse. Je n'oublie pas mes deux sœurs qui m'ont aidé à évacuer le stress pendant mes vacances chez elles. Merci enfin à ma chérie Bouthaina pour son soutien au quotidien et je lui envoie toute ma gratitude.

Table des matières

Introduction générale	1
I État de l’art	5
1 Thermoélectricité	7
1.1 Généralités sur la thermoélectricité	9
1.1.1 Phénomènes thermoélectriques	9
1.1.2 Conversion d’énergie par effet thermoélectrique	13
1.1.3 Prérequis d’un matériau thermoélectrique	17
1.1.4 Applications thermoélectriques	20
1.1.5 L’alliage silicium-germanium	24
1.2 Approches d’optimisation	25
1.2.1 Effet de la taille des grains	25
1.2.2 Propriétés effectives des milieux hétérogènes	28
1.2.3 Contrôle de la porosité	29
1.3 Conclusion	32
II English manuscript	37
Introduction	39
2 Powders Preparation and densification	41
2.1 Introduction	45
2.2 Materials and methods	47
2.2.1 Powder preparation	47
2.2.2 Free sintering	47
2.2.3 Hot pressing	48
2.2.4 TE measurements	49
2.3 Results and discussion	50
2.3.1 Powder characterization	50
2.3.2 Free sintering results	52

2.3.3	Activation energy	55
2.3.4	Hot pressing behavior	56
2.3.5	Constitutive model for densification	57
2.3.6	Thermoelectric properties	60
2.4	Conclusion	64
3	Mechanical and Thermoelectric Properties	69
3.1	Introduction	73
3.2	Experimental procedure	74
3.3	Results and discussion	76
3.3.1	Thermoelectric properties	76
3.3.2	Elastic properties	78
3.3.3	Hardness measurement	79
3.3.4	Fracture toughness	80
3.4	Conclusions	82
4	Discrete simulations	87
4.1	Introduction	91
4.2	Model description	93
4.2.1	Elasticity	94
4.2.2	Visco-plasticity	96
4.2.3	Bonded aggregates	100
4.3	Preliminary study	102
4.4	Cold pressing	107
4.5	Hot pressing	110
4.5.1	Starting microstructure	110
4.5.2	Constant velocity tests	111
4.5.3	Compaction at a constant stress	113
4.6	FEM simulations and discussions	115
4.7	Conclusion	118
5	Effective conductivities of nano-porous SiGe	123
5.1	Introduction	127
5.2	Material and methods	129
5.2.1	Material properties	129
5.2.2	Numerical microstructures obtained by DEM	130
5.2.3	Voxelization routine	131
5.2.4	Analytical Models for porous media	133
5.2.5	Analytical Models considering grain size	134
5.3	Voxelization results	137
5.3.1	Particle resolution	137

5.3.2	Grain boundary resolution	139
5.3.3	Microstructure effect	140
5.3.4	Size of the representative volume element (RVE)	141
5.3.5	Selected porous samples	142
5.4	Modelling conductivities	143
5.4.1	Electrical conductivity results	143
5.4.2	Thermal conductivity results	144
5.4.3	Optimized conductivities ratio	148
5.5	Conclusion	150
Conclusions		155
Annexe A		161
.1	Propriétés mécaniques du SiGe	163
.2	Modules élastiques en fonction de la température	164
Annexe B		165
.1	Préparation des échantillons	167
.2	Mesures acoustiques	171
.3	Propriétés thermoélectriques	172
.4	Essais de flexion	176
.5	Essais d'indentation	177
.6	Mesures de ténacité	179
Annexe C		181
Annexe D		185

Table des figures

1	Évolution des matériaux thermoélectriques : des avancées significatives de 1995 à 2012. Source : Bertrand Lenoir, <i>École d'été de thermoélectricité - Ventron</i> 1-6 juillet 2012.	2
1.1	Illustration de l'effet Seebeck : a) expérience de Seebeck b) représentation des flux électriques et thermiques dans un plot thermoélectrique [2].	10
1.2	Absorption ou dégagement de chaleur par effet Peltier [2].	11
1.3	Effet Thomson dans une portion de matériau traversée par un courant électrique [2].	12
1.4	Composition d'un module thermoélectrique	13
1.5	Plot thermoélectrique avec jonction lors de l'élaboration [9].	14
1.6	Évolution du rendement théorique d'un module thermoélectrique en fonction du facteur de mérite et du gradient de température.	15
1.7	Le rendement en fonction du potentiel thermoélectrique pour différentes valeurs de ZT [12]	16
1.8	Évolution des propriétés thermoélectriques en fonction de la concentration des porteurs de charge à une température constante.	17
1.9	Schéma des processus de diffusion des électrons et des phonons [18].	18
1.10	Microstructures de basse dimensionalité et répartition de leurs densités d'état électronique (D.O.S) [19, 21].	19
1.11	Exemples d'applications de génération d'énergie par effet thermoélectrique : a) montre SEIKO [25] b) système de chauffage domestique solaire [26] c) récupération d'énergie à partir des gaz d'échappement : BMW [27] d) applications haute température : production d'électricité à partir des pertes dans les échangeurs e) RTG [28].	20
1.12	Facteurs de mérite des matériaux thermoélectriques classiques [31] Jean Claude Tenenac Université de Montpellier2	22
1.13	Propriétés des alliages SiGe : a) conductivité thermique en fonction du pourcentage de germanium dans l'alliage [34] b) rendement de jonctions SiGe type n en fonction de la concentration des porteurs de charge [35].	24

1.14	Comparaison entre du $Si_{80\%}Ge_{20\%}$ type n des RTG et le nanostructuré en fonction de la température [42] : a) la conductivité thermique globale b) la conductivité thermique du réseau c) le facteur de mérite. d) Stabilité de l'alliage $Si_{80\%}Ge_{20\%}$ type n pendant 12 années [42].	25
1.15	Comparaison de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck du SiGe nanostructuré avec les mesures des RTG : (a) et (c) pour le type p , (b) et (d) pour le type n [17]. La même légende est utilisée pour les quatre figures.	26
1.16	Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température : a) pour le $Fe_{0.94}Co_{0.06}Si_2$ de différente densité ($C1A < C21A < C3A < C4A < F1A < F3A$) [51] - b) pour le $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ en fonction de la fraction massique de l'agent porogène, légèrement supérieure à la fraction volumique de la porosité résiduelle [53].	29
1.17	évolution de la conductivité thermique , électrique et leur rapport en fonction de la porosité, respectivement courbe 1, 2 et 3. Mesures réalisées sur du $Si_{77.5}Ge_{22.5}$ dopé n (figure a) et dopé p (figure b) [54]	30
1.18	a) Évolution relative des propriétés thermoélectriques du $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ avec 5% de porogène de taille 150nm b) le ZT en fonction de température pour différente taille de pores et fraction massique de porogène légèrement supérieure à la fraction volumique de la porosité résiduelle. [53]	31
2.1	hot uniaxial pressed sample after cutting: bar for Seebeck and electrical conductivity measurements and disc for diffusivity	49
2.2	X-Ray diffraction patterns of n-type SiGe powder at increasing mechanical alloying times (from 1 to 30h) for 10mm balls.	50
2.3	n-type SiGe powders observations at different scales : (a) SEM image at the agglomerates scale (b) aggregates (c) TEM and SADP (Selected Area Diffraction Pattern) at the particle scale (d) HRTEM image of a SiGe powder particle.	51
2.4	Pressureless experiments under 5°C/min heating rate and He-4 mol% H_2 : (a) thermogravimetric and dilatometric measurements (b) free sintering behaviour.	52
2.5	Microstructures of sintered SiGe showing the difference in microstructure between the periphery and the core of free sintered samples: (a) coarse pores under He-4 mol% H_2 atmosphere and (b) homogeneous microstructure under a dry gas by silica addition.	53
2.6	Plot for the estimation of the activation energy from the slope of isodensity lines at four heating rates: 5, 10, 20 and 40°C/min	56
2.7	Grain size evolution during hot pressing as a function of the dwell time (a) at 1050°C under 96MPa and (b) at 1140°C under 30MPa. Fixed parameters to fit XRD measurement are: $C=2.10^8s^{-1}$, $Q_{app}=310KJ/mol$, $n=0.3$, $G_0(1140^\circ C)=20nm$ and $G_0(1050^\circ C)=40nm$.	57

2.8	Typical densification curves at different hot pressing cycles (a) at 1050°C and (b) at 1140°C: points represent experimental data and lines represent model predictions	58
2.9	Thermoelectric properties of hot pressed n-type SiGe as a function of the temperature: from room temperature to 800°C	60
2.10	Evolution of porosity of hot pressed samples: (a) and (b) presence of macroporosity in low density samples (c) residual porosity less than one micron	62
2.11	Microscopic investigation: (a) SEM image of twined grains (b) HRTEM images showing the formation of coherent and incoherent interfaces (c) presence of oxide (d) grain boundary	63
3.1	a) TEM image on powder b) XRD pattern c) TEM image on a HIP sample d) SEM image on a HUP sample	75
3.2	Thermoelectric properties of HUP prepared samples	77
3.3	a) Digital Image Correlation (DIC) deflexion analysis for various loading steps (b) Failure probability using Weibull approach	78
3.4	Elastic parameters of tested samples	79
3.5	a) Force-displacement nanoindentation curves b) Hardness-displacement curve of sample IV	79
3.6	a) SEM image of a typical indentation imprint on sample IV at 0,49N load b) Schematic of Palmqvist crack from Vickers indenter	80
4.1	2D sketch of the contact zone of two indenting spherical particles	94
4.2	Representation of two contacting particles in shear	97
4.3	2D and 3D illustrations of the Voronoi cell [44, 45]	98
4.4	Representation of the three stages of a solid bridge forming a strong bond: (a) initial status (unbroken); (b) broken bond; (c) resumed contact after fracture [27].	100
4.5	Starting powders: a) microscopic observations on SiGe powders b) laser granulometry investigations c) numerical microstructure: particles of the same color pertain to the same initial aggregated cluster.	103
4.6	Microstructures of the used samples: a) homogeneous b) cluster 1 c) cluster 2	104
4.7	a) effect of the initial microstructure on the cold pressing behaviour. b, c, d show the effect of bond strength friction and adhesion, respectively, using microstructure <i>cluster 1</i>	105
4.8	Axial stress evolution during uniaxial cold pressing of SiGe powders: lines for DEM simulation and lozenges for experimental data	107

4.9	Images showing the microstructure evolution during cold compaction of spherical agglomerates: a) particles of the same color pertain to the same initial aggregate b) DZ denote the number of bonded contact of each particle c) particles are colored as a function of their local density d) slice showing residual porosity at the end of cold pressing ($\rho = 0.589$).	109
4.10	Microstructure effect during constant velocity compaction at $V_1=10\mu\text{m.s}^{-1}$: a) $N=0.164$ b) $N=0.287$	110
4.11	a: strain rate evolution during constant velocity tests. b, c, d: SiGe behaviour during uniaxial compaction with a constant displacement velocity at different strain rates and different temperatures	112
4.12	SiGe behaviour during uniaxial compaction at 1145°C under different stresses (95MPa, 65MPa, 30MPa): Experimental results are plotted with DEM simulations.	113
4.13	Evolution of the strain rate during uniaxial compaction at 1145°C under different stresses (95MPa, 65MPa, 30MPa): Experimental results are plotted with DEM simulations.	114
4.14	Finite element mesh of the portion of sphere: initial shape and deformed shape after die compaction simulation coloured as a function of the von Mises stress.	115
4.15	a)FEM results of the normal force evolution with the indentation, b) the strain-rate sensibility computed from FEM results.	116
4.16	a) Heterogeneous strain field during compaction, b) sliced view of the strain field.	116
5.1	a) STEM image of a hot pressed sample: relative density $\simeq 95\%$ and grain size average $\simeq 100\text{nm}$ b) HRTEM image of the grain boundary and c) its FFT.	129
5.2	Examples of DEM microstructures: a) 10000 monosize particles with density=40% b) 9440 polysize particles: cluster size and particle size in agreement with the measured distribution of particles c) 10 clusters of monosize particles with density=40%. d) TEM image of SiGe powder	130
5.3	a)Neck geometries of two particles with different radii b) 2D voxelisation rendering for two particles of different materials: grain boundary is represented with 1 voxel thickness c) 3D representation of neck distribution. . .	131
5.4	(a) Evolution of the average coordination number Z and (c) evolution of the normalised average contact area with the relative density ρ : comparison between DEM results and equation (5.20). (b) Shape of a pentagonal dodecahedron (d) Voronoï representation of a periodic sample of 200 particles at a relative density of 100%.	136
5.5	Conductivity simulation results as a function of the resolution for 5000 monosize particles (RD=89%): without taking into account grain boundary	137

5.6	Sketch of two identical particles at different indenting stages	138
5.7	Conductivity evolution with the relative density for 1000 monosize particles with a grain size of 50nm: effect of the number of voxels representing the grain boundary $\kappa_{GB} = 0.09\kappa_{SiGe}$. Same computations have been performed for various value of κ_{GB} and similar results have been found ($\kappa_{GB}/\kappa_{SiGe}=0, 0.11, 0.6, 1$).	139
5.8	Effect of number of voxel at the grain boundary on conductivity simulation at RD=70%. Points requiring a high CPU time and points leading to low resolution were discarded. Remaining points were selected for further computations	140
5.9	Conductivity evolution with the relative density for different microstructures: without taking into account grain boundaries.	140
5.10	Conductivity evolution with particles number for different densities, without taking into account grain boundary.	141
5.11	a) Numerical microstructures for conductivity computation at different densities. Grain diameter is 20 nm and grain boundary width is 3 voxels. b) 3D view of a 80% sample c) 2D slab showing the details of grain boundaries under an imposed temperature gradient.	142
5.12	GeoDict calculation results of the electrical conductivity evolution with the density: comparison with some analytical models and experimental data [4].	143
5.13	Identification of the thermal conductivity of the grain boundary	144
5.14	Simulation results of the effective thermal conductivity evolution with the density: filled symbols for different particles diameter (20nm, 60nm, 100nm and 200nm) and cross for simulations without considering grains boundary.	145
5.15	The effective thermal conductivity evolution with grain size at different densities: experimental data [33, 42] (empty symbols) and simulation results (filled symbols) and analytical model predictions (lines).	146
5.16	The electrical to thermal conductivities ratio evolution with relative density: a) from GeoDict simulations and b) using the analytical model (equation 5.16)	148
1	Propriétés mécaniques de quelques matériaux thermoélectriques	163
2	Modules élastiques du SiGe nanostructuré mesurés par spectroscopie ultrasonore.	164
3	Schéma du conteneur de CIC	168
4	Découpe des plots de CUC pour la caractérisation	168
5	Les barreaux de SiGe issues de CIC pour les essais de flexion	169
6	a, b, c : dessins de définition du dispositif de polissage et d :vue d'ensemble du porte échantillon de polissage	170

7	Comparaison des mesures de Cp d'un échantillon élaboré par CUC avec les données de la littérature	173
8	Propriétés TE des plots densifiés à 1050°C	174
9	Propriétés TE des plots densifiés à 1220°C	175
10	Montage des essais de flexion 4 points	176
11	Différentes empreintes d'indentation de l'échantillon III à 25g, 50g et 100g	177
12	Empreintes de nanoindentation : (a) éprouvette III et (b) éprouvette IV	178
13	Évolution du module de Young en fonction de la profondeur de pénétration : (a) éprouvette III et (b) éprouvette IV	178
14	Image MEB d'une indentation sous 50g	179
15	Images de microscopie optique de l'éprouvette IV après indentation sous 50g à des différents stades de polissage	180
16	Images de microscopie optique de l'éprouvette IV après indentation sous 250g à des différents stades de polissage	180
17	Comparaison entre les simulations dp3D et les essais pour des tests à vi- tesses de déformation constantes : a) pour le cuivre et b) pour le titane.	183
18	Courbe de compaction à contrainte constante d'une poudre de titane.	184
19	Grain boundaries volume fraction evolution with the density for different particles radii.	188

Introduction générale

La planète Terre traverse une crise climatique et écologique de grande ampleur. Tous les indicateurs montrent qu'il faut minimiser l'impact de l'activité humaine sur l'environnement. Plusieurs sommets ont eu lieu ces dernières années pour lutter contre le changement climatique, comme le protocole de Kyoto négocié en 1997 et le sommet de Copenhague en 2009. En 2007, ayant conscience de la situation alarmante, la France organisa le Grenelle de l'environnement pour définir une feuille de route en faveur de l'écologie, du développement et de l'aménagement durable. L'optimisation des rendements énergétiques que ce soit pour le transport (secteur automobile) ou le stationnaire (habitat, industries) est devenue aujourd'hui un enjeu majeur dans les politiques de développement durable engagées en France, en Europe et dans le Monde. En plus des impacts environnementaux, notre dépendance aux énergies fossiles agit de manière directe sur notre économie. De ce fait, augmenter l'efficacité énergétique constitue à la fois un challenge technologique pour le XXI^e siècle et une motivation importante pour la recherche. Nous sommes confrontés à un défi majeur : gagner en autonomie vis-à-vis des énergies nouvelles et développer des solutions innovantes pour réduire les émissions de dioxyde de carbone pour la santé, l'environnement et l'économie.

Dans une conjoncture de forte croissance en demande énergétique et avec une dépendance majoritaire aux énergies fossiles, polluantes et non-renouvelables¹, il est légitime de se questionner sur le si faible rendement de ces systèmes. Ces derniers sont basés sur les principes classiques de la thermodynamique et dissipent en moyenne les deux tiers de l'énergie thermique consommée.

La chaleur perdue peut être convertie en électricité par effet thermoélectrique. Une partie de ces pertes pourrait alors être récupérée grâce à la thermoélectricité. Ainsi l'électricité peut être générée à partir de la récupération des gaz d'échappement des voitures, au sein d'unités de production d'électricité ou encore dans des usines utilisant des procédés à hautes températures.

Comparée à d'autres moyens de production d'énergie, la thermoélectricité présente

1. plus de 90% de la consommation énergétique mondiale est produite par des générateurs thermiques (gaz, pétrole, uranium ...)

plusieurs avantages. Cette technologie non polluante est d'une grande fiabilité vu l'absence de pièces tournantes. Les modules thermoélectriques sont simplement un assemblage de plots thermoélectriques. Silencieux, petits et légers, ces modules sont une solution pour la conversion directe d'énergie qui a déjà fait ses preuves dans les milieux les plus hostiles (désert, espace, environnement corrosifs ...). Malgré son potentiel, la thermoélectricité est handicapée par un faible rendement, ce qui a restreint son application à des marchés niches (Pacemaker, montre, chargeur de portable ...). L'efficacité maximale atteinte par les modules thermoélectriques est de 10% environ. De plus, le prix des matériaux constitutifs et les procédés de fabrication rendent leur coût peu attractif. Les matériaux thermoélectriques étaient auparavant élaborés sous forme de 'grand cristaux' dont la fabrication était fastidieuse. Mais depuis une trentaine d'année, avec l'émergence de la métallurgie des poudres il est devenu plus intéressant de les préparer par broyage haute énergie et compaction à chaud. Cela afin d'obtenir des alliages plus homogènes et une meilleure intégration des dopants. Par ailleurs, la découverte de nouveaux matériaux thermoélectriques d'une part et l'optimisation des procédés de synthèse d'autre part devraient permettre d'améliorer les performances de ces modules et étendre leur domaine d'utilisation.

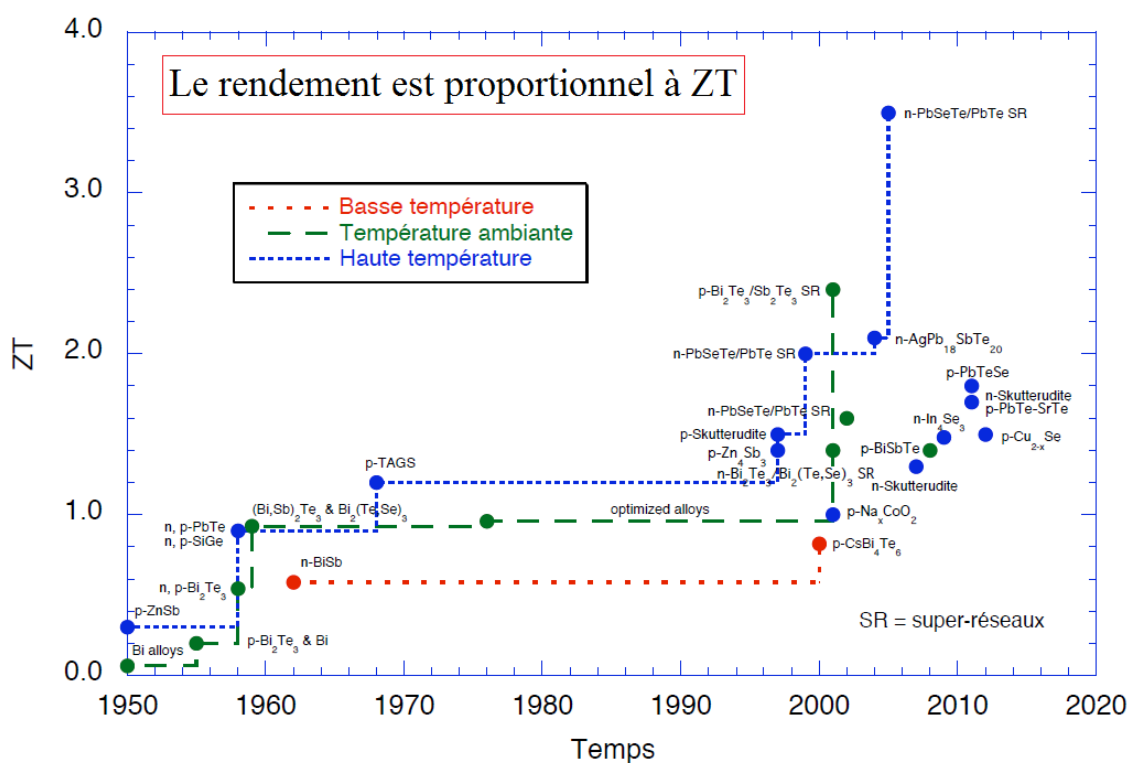


FIGURE 1 – Évolution des matériaux thermoélectriques : des avancées significatives de 1995 à 2012. Source : Bertrand Lenoir, *École d'été de thermoélectricité - Ventron* 1-6 juillet 2012.

Ces dernières années, des avancées majeures ont été réalisées dans le domaine de la thermoélectricité et on assiste à un regain d'intérêt pour cette dernière. Un marché plus large commence à se développer. Désormais cette technologie suscite l'attention des industriels, ce qui attise les recherches dans le monde entier. Le CEA développe depuis plusieurs années cette technologie pour des applications de faible puissance comme les technologies nomades. Vu le potentiel de la thermoélectricité et les récents développements, concevoir et tester dans les années à venir un module thermoélectrique de forte puissance au CEA, intégré à une voiture par exemple, est devenue un objectif prioritaire. De tels générateurs thermoélectriques pourraient, par exemple, permettre de convertir en électricité, la chaleur dégagée et perdue par les pots d'échappement de véhicules. Le Laboratoire des Composants Thermiques et Assemblages (LCTA) développe des procédés de fabrication innovants et assure la conception et la fabrication des composants thermoélectriques. Son savoir faire en élaboration de matériaux pour un usage en conditions agressives (haute température, nucléaire, ...) alliée aux compétences du laboratoire SIMaP en modélisation des procédés de mise en forme font l'objet d'une collaboration dans le cadre de cette thèse.

Actuellement, des techniques de préparation de plots miniatures existent. Elles sont basées sur la technologie du silicium développée en microélectronique. Toutefois, la nécessité d'avoir des modules plus puissants, donc plus volumineux, rend obligatoire leur élaboration par compaction à chaud. Le challenge est de maîtriser la densification à chaud du matériau thermoélectrique en vue d'obtenir les meilleures performances à plus bas coût. La modélisation du comportement d'un matériau lors d'un procédé de mise en forme permet de prédire la géométrie finale mais aussi de renseigner sur l'évolution de sa microstructure. À partir de ces données on peut aussi estimer ses performances intrinsèques (tenue mécanique, conductivité électrique et thermique ...). La maîtrise et la modélisation de la gamme de fabrication des plots sont les clefs pour prédire et optimiser la microstructure finale idéale. L'étude de ces différents points constitue l'objectif de cette thèse.

Ce manuscrit est organisé en deux parties. La première partie est un rappel sur les principaux effets thermoélectriques, leurs applications ainsi que les prérequis d'un bon matériau thermoélectrique. Les phénomènes de densification et les méthodes adaptées pour les modéliser sont aussi abordés.

La deuxième partie concerne l'étude expérimentale et numérique réalisée avec notre matériau modèle. Cette partie est rédigée sous forme de quatre chapitres en anglais qui détaillent notre démarche.

Dans cette deuxième partie, le premier chapitre présente l'élaboration de l'alliage *SiGe* par mécanosynthèse ainsi que les essais de densification par frittage naturel et par com-

paction uniaxiale à chaud. Un modèle phénoménologique est par la suite proposé pour prédire la densification. En s'appuyant sur les résultats de cet outil, des plots de densités variées sont préparés et leurs propriétés thermoélectriques sont mesurées. Le deuxième chapitre décrit les essais de caractérisation mécanique du *SiGe* nanostructuré. Les propriétés thermoélectriques des échantillons denses sont aussi présentés. Le troisième chapitre est consacré à la modélisation du procédé d'élaboration. Les résultats des simulations sont comparés aux mesures expérimentales à froid et à chaud. Le quatrième chapitre décrit la démarche de modélisation des conductivités effectives. En se basant sur ces résultats, des pistes d'optimisation du procédé d'élaboration sont proposées pour améliorer les performances du matériau thermoélectrique.

Première partie

État de l'art

Chapitre 1

Thermoélectricité

Résumé : Dans ce chapitre, les phénomènes thermoélectriques sont présentés pour introduire les principes de base de la conversion d'énergie par thermoélectricité. Les caractéristiques essentielles que doit avoir un matériau candidat à cette application sont soulignées. Par la suite, une décomposition du marché des applications thermoélectriques en fonction des températures de fonctionnement est proposée. Les pistes d'optimisation qui peuvent être appliquées pour améliorer les performances d'un matériau massif et ainsi augmenter son efficacité de conversion énergétique sont présentées. L'accent est mis sur les démarches qui apparaissent être parmi les plus prometteuses non seulement du point de vue académique mais aussi du point de vue facilité d'intégration dans la fabrication industrielle.

1.1 Généralités sur la thermoélectricité

1.1.1 Phénomènes thermoélectriques

La thermoélectricité est un phénomène qui couple le mouvement des charges électriques et les flux de chaleur. Lorsqu'un matériau (conducteur ou semi-conducteur) est soumis à un gradient de température ∇T ($\vec{\varphi}_q$ est le flux thermique) il apparaît un champ électrique $\vec{E}$ et vice versa. La première mise en évidence d'un phénomène thermoélectrique a été attribué à Volta (en 1794). Mais c'est en 1822 que l'allemand Thomas Seebeck [1] a montré que l'aiguille d'une boussole est déviée lorsqu'elle est placée entre deux matériaux soumis à une différence de température. Au début, ce phénomène était expliqué par l'apparition d'un champ magnétique, mais en réalité c'est la conséquence d'une différence de potentiel qui apparaît à la jonction de deux matériaux de nature différente. Le couplage entre les grandeurs électriques et thermiques mises en jeu est décrit par les deux équations suivantes :

$$\vec{E} = S\vec{\nabla}T + R\vec{J} \quad (1.1)$$

$$\vec{\varphi}_q = \Pi\vec{J} - \kappa\vec{\nabla}T \quad (1.2)$$

$\vec{J}$ densité de courant électrique au sein du matériau

R : résistivité électrique ($m\Omega.cm$)

κ conductivité thermique ($mW.cm^{-1}.K^{-2}$)

S : coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique ($\mu V.K^{-1}$)

Π : le coefficient Peltier (μV)

A partir de ce système d'équations et des conditions aux limites, les différents effets thermoélectriques présentés par la suite peuvent être décrit.

1.1.1.1 L'effet Seebeck

A température constante, les porteurs de charges présents dans le solide sont en équilibre thermique (électrons de charge $q = -e$ négative ou lacunes $q = +e$). Toutefois, excités, ils peuvent transporter de la chaleur et de l'entropie. Sous l'effet d'un gradient thermique, les porteurs de charge ont tendance à diffuser du côté chaud (température T_c) vers le côté froid (température T_f) et une force électromotrice $\vec{F} = q\vec{E}$ apparaît pour rétablir l'équilibre dans le matériau. Le champ électrique et la différence de potentiel (∇V) étant reliés par $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$, l'équation 1.1 en absence de densité de courant ($\vec{J} = \vec{0}$) permet d'écrire :

$$\nabla V = S\nabla T = (S_P - S_N) \times (T_c - T_f) \quad (1.3)$$

L'effet Seebeck indique alors la proportionnalité de la tension et de la différence

de température. Il est exploité en formant des couples de deux matériaux de dopages différents : l'un est de type n¹ et l'autre est de type p². En exploitant ce phénomène il est possible de générer de l'électricité à partir d'une source de chaleur.

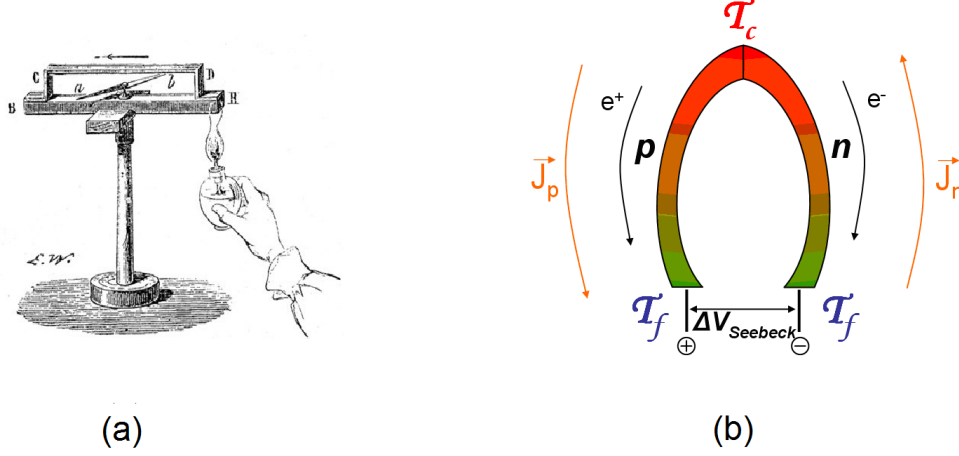


FIGURE 1.1 – Illustration de l'effet Seebeck : a) expérience de Seebeck b) représentation des flux électriques et thermiques dans un plot thermoélectrique [2].

Une écriture explicite simplifiée du coefficient Seebeck est obtenue en utilisant l'équation de transport de Boltzmann pour un système avec des propriétés de transport isotrope :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \left[\frac{1}{n} \frac{\partial n(E)}{\partial E} + \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu(E)}{\partial E} \right] T = \frac{C_e}{nq} \quad (1.4)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, n est la densité des porteurs de charge et C_e est l'entropie par électron. $n(E)$ est une fonction de la densité d'états électroniques et la fonction de Fermi $f(E)$. $\mu(E)$ représente la mobilité des porteurs de charge en fonction de l'énergie électronique [3]. Le pouvoir thermoélectrique S est inversement proportionnel à la concentration des porteurs de charge. Il caractérise la capacité de ce matériau à créer une différence de potentiel sous l'effet d'un gradient de température. Il est alors équivalent à une quantité d'énergie thermique transportée par charge ($e+$ ou $e-$).

1. Type n : $S < 0$ donneur, les électrons sont les porteurs majoritaires

2. Type p : $S > 0$ accepteur, les porteurs majoritaires sont les trous, c'est à dire les lacunes en électrons

1.1.1.2 L'effet Peltier

L'effet opposé du Seebeck fut découvert par le français Jean Peltier [4] en 1834. En se plaçant dans la situation inverse à la précédente ($\vec{J} \neq \vec{0}$ et $\vec{\nabla}T = \vec{0}$), il montre qu'en faisant circuler un courant continu dans une succession de conducteurs différents (type n et type p), il s'établit une différence de température entre les jonctions successives, ce qui produit un transfert de chaleur entre la jonction froide qui absorbe la chaleur et la jonction chaude qui dégage de la chaleur. Cet effet est généralement exploité pour produire du froid.

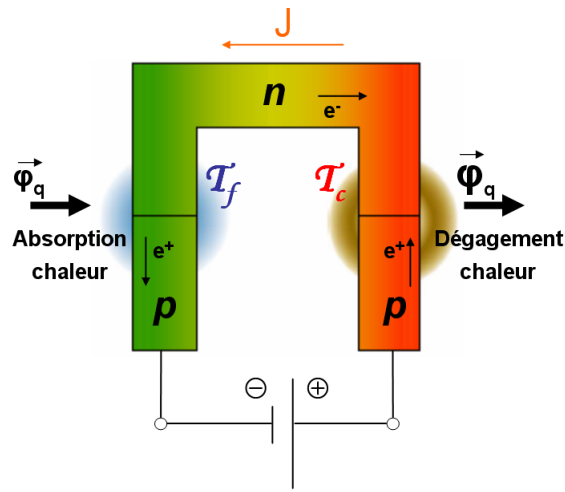


FIGURE 1.2 – Absorption ou dégagement de chaleur par effet Peltier [2].

Dans ces conditions, l'équation 1.1 exprime alors la loi d'Ohm et l'équation 1.2 devient :

$$\vec{\varphi}_q = \Pi \vec{J} \quad (1.5)$$

Par ailleurs, le coefficient Seebeck et Peltier sont liés par la relation de Kelvin qui donne le lien fondamentale entre la réfrigération et la production d'énergie par effets thermoélectriques :

$$\Pi = ST \quad (1.6)$$

A partir des deux equation 1.5 et 2.8 on peut écrire :

$$\vec{\varphi}_q = (S_N - S_P)T \vec{J} \quad (1.7)$$

C'est alors au niveau de la jonction où le courant passe du matériau type n au matériau type p ($S_N < 0$ et $S_P > 0$) et que la chaleur est absorbée [5].

1.1.1.3 Autres relations thermoélectriques

En 1855, William Thomson (plus connu sous le nom de Lord Kelvin) a mis en évidence un lien entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier. Ce troisième effet relie le taux de génération de chaleur réversible à la densité de courant qui traverse le matériau [6]. Cette chaleur résulte du passage du courant au long de la portion matériau soumise à un gradient de température ΔT à ses bords.

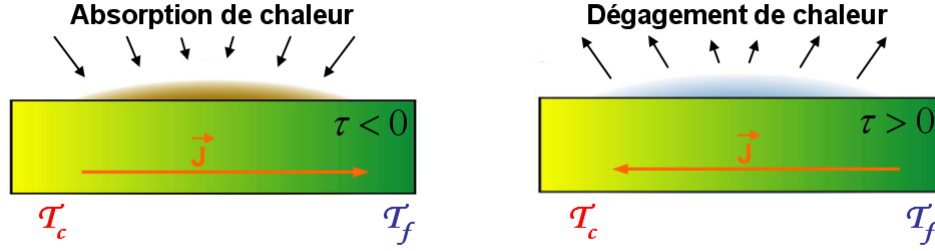


FIGURE 1.3 – Effet Thomson dans une portion de matériau traversée par un courant électrique [2].

Comme pour le coefficient Peltier Π , il est utile d'exprimer le coefficient Thomson τ en fonction de S . Le coefficient Seebeck étant plus facile à mesurer. Les mesures expérimentales ont confirmé les relations obtenues par Kelvin :

$$\tau_P - \tau_N = T \frac{dS_{NP}}{dT} \quad \tau = T \frac{dS}{dT} \quad (1.8)$$

on obtient alors

$$\frac{d\Pi}{dT} - S - \tau = 0 \quad (1.9)$$

Bien que l'effet Thomson ne soit pas quantitativement de première importance, sa prise en compte est nécessaire, lors des calculs de dimensionnement des modules thermoélectriques par exemple.

D'autres effets qui découlent d'un couplage avec l'état magnétique doivent parfois être pris en compte. Par exemple, l'effet Galvanométrique (effet Nernst) est de première importance dans les études d'électrons corrélés des supraconducteurs. Il est observé lorsqu'un matériau est soumis à un champ magnétique et un gradient de température perpendiculaires, il en résulte un champ électrique normal aux deux précédents [5].

1.1.2 Conversion d'énergie par effet thermoélectrique

Comme expliqué aux paragraphes précédents, les effets Seebeck et Peltier sont observés au niveau de la jonction de matériaux type n et type p. Cet assemblage est assuré par un bon conducteur ayant un pouvoir thermoélectrique nul, l'ensemble forme un thermocouple. Un module thermoélectrique est un assemblage de thermocouples où les couples de plots n et p sont assemblés thermiquement en parallèle et électriquement en série. Le nombre de thermoéléments et leur géométrie détermine la puissance du module pour un matériau donné. Dans la fonction de génération d'électricité, le courant électrique circule au niveau de la jonction froide du matériau type p vers le matériau type n et inversement dans la fonction réfrigération.

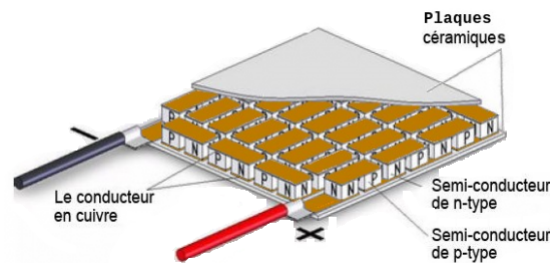


FIGURE 1.4 – Composition d'un module thermoélectrique

Outre la nécessité d'avoir des thermoéléments issus de matériaux thermoélectriques performants, leur assemblage isolant-électrode-plot, est un défi technique surtout lorsqu'ils opèrent à haute température. La jonction doit assurer un maintien mécanique de l'ensemble avec le minimum de pertes thermiques et électriques au niveau des contacts. La qualité de l'assemblage affecte grandement l'efficacité du module thermoélectrique. Le constructeur automobile Nissan a déjà développé des modules à base de silicium-germanium assemblés par brasage sous vide [7]. Le nitrure d'aluminium a été utilisé comme isolant électrique et un feuillard de molybdène pour les électrodes. Une résistance interne de $0,4\Omega$ a été obtenue sous un gradient de température de 563°C . Cependant ce module a été testé à une température 200°C en dessous de la température optimale de fonctionnement [8], laissant des doutes sur la qualité et la tenue de ce type de jonction à hautes températures. Par ailleurs, d'autres études ont été réalisées sur le SiGe pour obtenir directement l'assemblage du couple n-p pendant la phase de mise en forme (figure 1.5) [9].

Un autre point s'ajoute aux problématiques précédentes. En effet, les matériaux constitutifs des modules thermoélectriques doivent aussi avoir de bonnes propriétés mécaniques. Ils ne doivent pas être trop fragiles pour faciliter les opérations d'usinage. De plus, ils sont assemblés sous contrainte ce qui requiert une haute ténacité pour assurer le fonctionnement du module thermoélectrique. En service, ils subissent des chargements cycliques d'origine thermique pouvant engendrer un endommagement par fatigue. Aussi ces modules opèrent sous des gradients de températures qui engendrent des contraintes thermiques qui

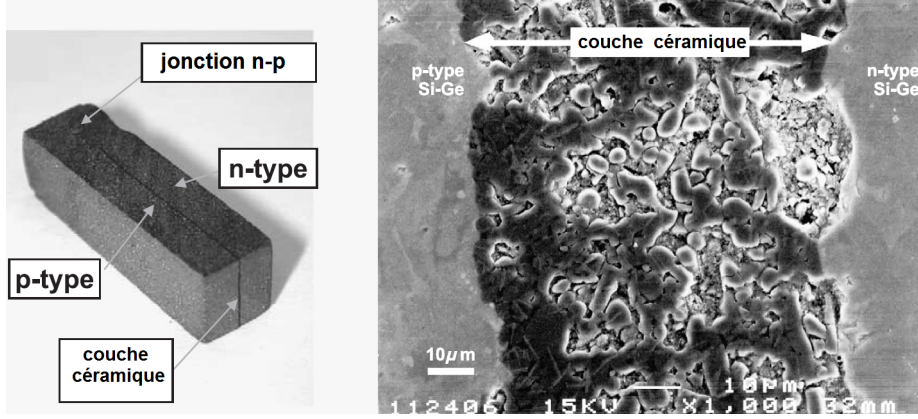


FIGURE 1.5 – Plot thermoélectrique avec jonction lors de l'élaboration [9].

s'écrivent sous la forme :

$$\Sigma_T = \frac{E(T)\alpha(T)\Delta T}{1 - \nu(T)} \quad (1.10)$$

Ici le module d'Young (E), le coefficient de Poisson (ν) et le coefficient de dilatation thermique (α) exprimés en fonction de la température sont des paramètres déterminants. De ce fait, en plus des performances thermoélectriques, les propriétés mécaniques sont cruciales pour réussir la conception et la fabrication des modules thermoélectriques³. La caractérisation mécanique des matériaux TE s'impose.

Comme toute machine de conversion d'énergie, un module thermoélectrique est caractérisé par son rendement thermodynamique qui est égal à la puissance électrique qu'il fournit divisée par la puissance thermique absorbée. En supposant un contact parfait au niveau de la jonction, le rendement maximal $\eta_{\max}$ est exprimée :

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta T(\sqrt{1 + ZT} - 1)}{T_c\sqrt{1 + ZT} + T_f} \quad (1.11)$$

ZT est appelé le facteur de mérite. C'est un terme déterminant dans le calcul du rendement. Il lie les propriétés thermoélectriques intrinsèques du matériau : le pouvoir thermoélectrique (S), la conductivité thermique (κ), la conductivité électrique ($\sigma = \frac{1}{R}$) et la température moyenne $T = \frac{T_c + T_f}{2}$.

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T \quad (1.12)$$

La figure 1.6 est obtenue à partir de l'équation 1.11. Actuellement, les modules (TE) mis sur le marché ont un ZT de l'ordre de l'unité ce qui limite leur rendement ($\eta=12\%$ environ [10]). Pour un ZT de 2 (valeur largement atteinte dans les laboratoires de recherche) les modules TE peuvent concurrencer les panneaux photovoltaïques. La figure 1.6 montre aussi que la différence de température entre le côté chaud et le côté froid joue

3. Des propriétés mécaniques de matériaux TE sont données dans l'annexe A

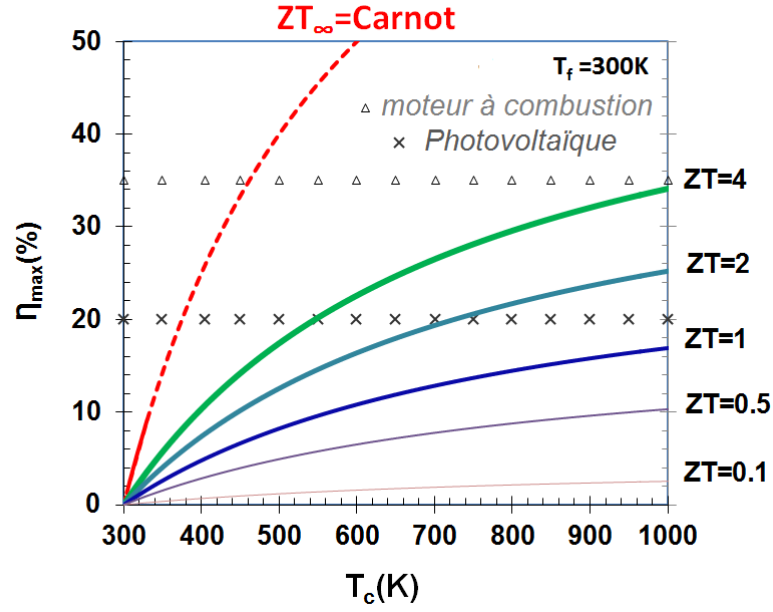


FIGURE 1.6 – Évolution du rendement théorique d'un module thermoélectrique en fonction du facteur de mérite et du gradient de température.

un rôle important. Les matériaux opérant à gradients de température élevés conduisent à un meilleur rendement.

Un bon ZT à lui seul ne suffit pas pour avoir un rendement maximal. Le module TE est constitué des plots type n et type p. Les conditions de fonctionnement optimal (pour un rendement maximal) en terme de densité de courant diffèrent d'un matériau à un autre. Cette condition stipule qu'une précaution particulière doit être prise pour le choix du couple n et p. Elle se traduit par un paramètre appelé le facteur de compatibilité :

$$u_{opt} = \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{S.T} \quad (1.13)$$

u_{opt} donne les conditions de fonctionnement optimales [11]. Goupil [12] introduit un potentiel TE ϕ^* proportionnel à la puissance électrique de sortie et dans son approche il couple les flux thermique et électrique en utilisant les équations de Onsager. Ce potentiel est optimal pour :

$$\phi_{opt}^* = S.T + \frac{1}{u_{opt}} \quad (1.14)$$

ϕ_{opt}^* donne le jeu des valeurs du couple (u_{opt}, T) qui conduisent un fonctionnement optimal. Le rendement réduit peut être alors écrit sous la forme : $[\eta_{max}]_{opt} = \frac{1}{2 \frac{\phi_{opt}^*}{S.T} - 1}$.

La figure 1.7 donne le rendement optimal pour différentes valeurs de ZT . Le contrôle de ϕ^* au voisinage de ϕ_{opt}^* est primordial pour tendre vers un rendement maximal. Lorsqu'on raisonne en terme de puissance de sortie pour un ZT fixé, le rendement de Carnot est accessible au prix d'une production de puissance nulle ($\phi^* \mapsto 0$). De ce fait il est clair

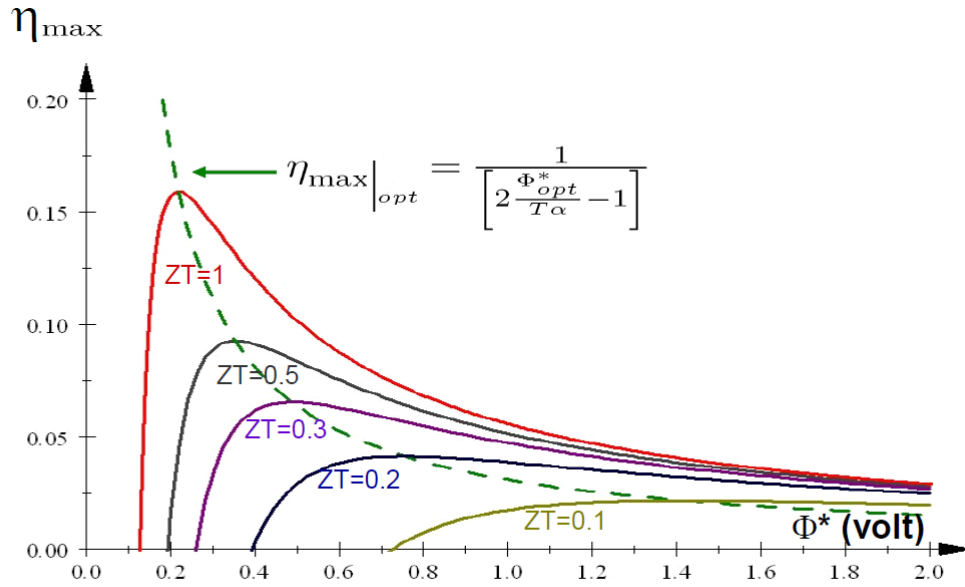


FIGURE 1.7 – Le rendement en fonction du potentiel thermoélectrique pour différentes valeurs de ZT [12]

que cette démarche doit être prise en compte pour optimiser les module thermoélectriques. Outre les performances des matériaux TE, l'architecture et la conception des modules TE ont aussi une importance du premier ordre.

1.1.3 Prérequis d'un matériau thermoélectrique

Le rendement d'un module thermoélectrique dépend beaucoup des propriétés du matériau constituant les plots. L'expression du facteur de mérite ZT exige qu'un matériau de haute performance ait un comportement de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal) [13] à savoir : la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un métal bon conducteur. Autrement dit, les trois paramètres majeurs intervenants dans l'obtention d'un facteur de mérite ZT élevé sont donc : un fort pouvoir thermoélectrique S , une forte conductivité électrique σ et une faible conductivité thermique κ . Ces conditions antagonistes sont difficiles à satisfaire puisque ces grandeurs évoluent généralement dans le même sens. Cela explique qu'un bon matériau thermoélectrique est difficile à trouver.

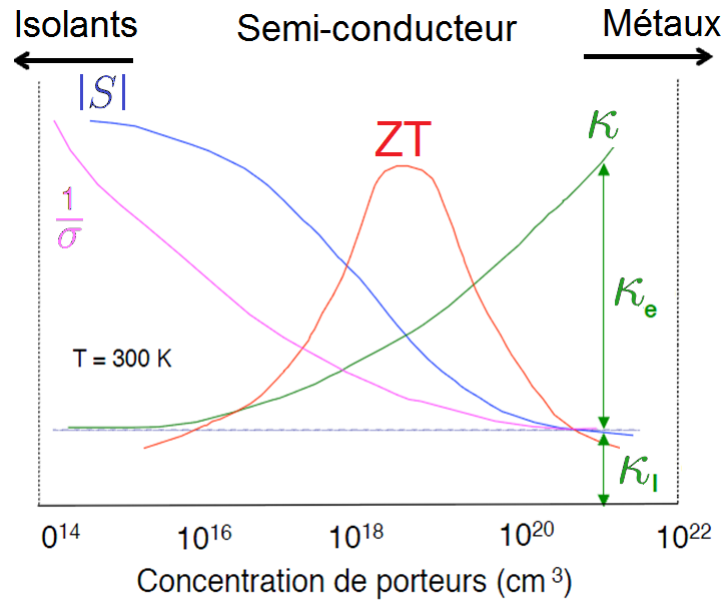


FIGURE 1.8 – Évolution des propriétés thermoélectriques en fonction de la concentration des porteurs de charge à une température constante.

D'après la figure 1.8, les meilleurs candidats appartiennent à la famille des semi-conducteurs fortement dopés que constituent les matériaux conventionnels (Bi_2Te_3 , $PbTe$, $SiGe$). Le ZT maximal est obtenu pour une concentration des porteurs de charge qui maximise le facteur de puissance $S\sigma$, c'est à dire dans la gamme de $10^{19}cm^{-3}$ à $10^{20}cm^{-3}$. Aussi, la largeur de la bande interdite d'énergie est déterminante pour le transport électronique. Par ailleurs, d'autres type de matériaux non conventionnels sont en cours d'études et donnent des résultats encourageants [14, 15].

Pour l'application thermoélectrique, κ doit être le plus faible possible. Une forte conductivité thermique tendrait à s'opposer à l'établissement du gradient thermique. Cette conductivité est la somme de deux contributions : κ_e une contribution électronique due à l'agitation des électrons ou des trous (les déficits d'électrons) et κ_l une contribution du

réseau, due aux phonons⁴.

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e \quad (1.15)$$

Les porteurs de charge contribuent donc aux transports électriques et thermiques. κ_e , σ et S dépendent de la concentration des porteurs de charge et de leur mobilité.

κ_e est reliée à la conductivité électrique σ par la loi de Wiedemann et Franz [16] :

$$L = \frac{\kappa_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \sim 2.44 \times 10^{-8} W \Omega K^{-2} \quad (1.16)$$

L étant le nombre de Lorenz et k_B la constante de Boltzmann. L'équation 1.16 stipule qu'on ne pourra chercher à diminuer κ_e sans conséquences indésirables sur la conductivité électrique σ . Il faut alors jouer sur la contribution du réseau κ_l , donc disperser les phonons au maximum pour minimiser leur contribution à la conductivité thermique (figure 1.9). Pour cela il est nécessaire d'augmenter les interfaces (macles et joints de grains : changements d'orientations cristallines), introduire des inclusions et des défauts d'empilement pour diminuer le libre parcours moyen des phonons⁵ (de l'ordre d'une centaine de nanomètres) sans pour autant affecter celui des électrons (de l'ordre de quelques nanomètres) [17].

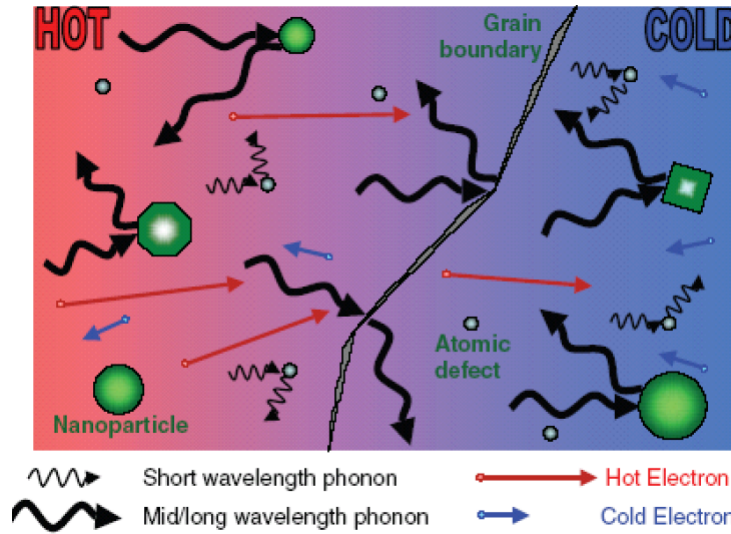


FIGURE 1.9 – Schéma des processus de diffusion des électrons et des phonons [18].

Dans l'optique de réduire κ_l il est nécessaire d'architecturer la microstructure du matériau TE à l'échelle de libre parcours moyen des phonons : à savoir l'échelle nanométrique. Cette démarche d'optimisation s'appelle la nanostructuration. Elle consiste à fabriquer des matériaux de basses dimensions pour diminuer κ_l grâce à la diffusion des phonons aux interfaces [19]. Cet effet est aussi adopté pour exploiter les puits quantiques

4. Un phonon est un quanta de vibration des atomes dans un solide cristallin analogue à un photon quanta de vibration d'énergie lumineuse

5. Le libre parcours moyen d'une particule est la distance moyenne qu'elle parcourt entre deux collisions

par un effet de confinement [20, 3]. Ce raisonnement appliqué en 3D donne des matériaux massifs avec des grains nanométriques, en 2D il donne les super-réseaux de couches minces, en 1D les nano-fils et en 0D il donne 'les nano-points' des précipités ou inclusions très fines noyées dans la matrice (figure 1.10).

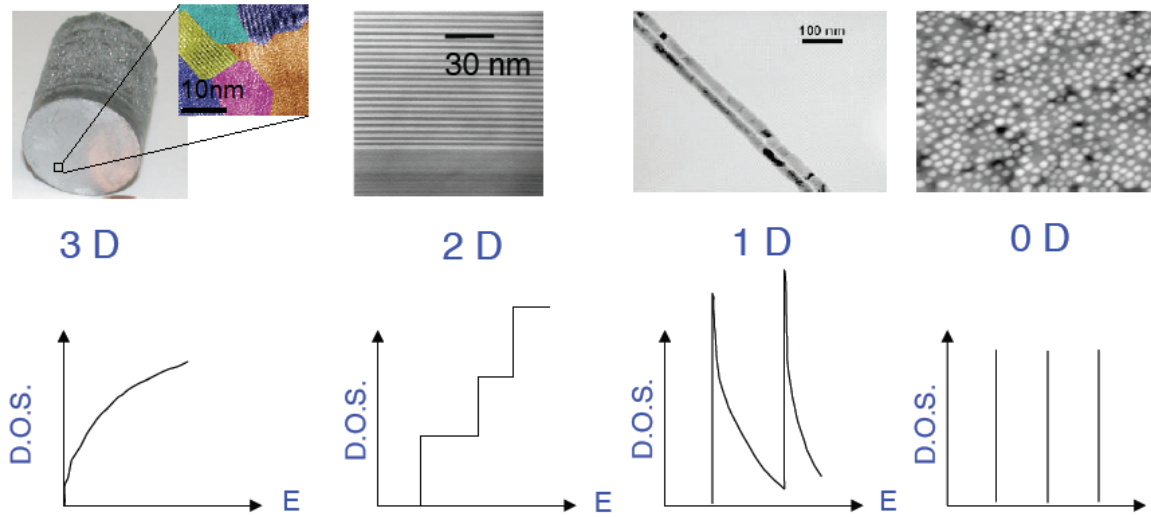


FIGURE 1.10 – Microstructures de basse dimensionalité et répartition de leurs densités d'état électronique (D.O.S) [19, 21].

Plusieurs recherches actuelles se sont tournées vers les matériaux de basse dimensionalité avec des boîtes quantiques par exemple [3, 19]. Cette approche a permis l'obtention de facteur de mérite records allant jusqu'à $ZT = 3.5$ [22, 23, 24]. Ces matériaux entraînent des coûts de préparation très élevés et leur élaboration n'est pas encore maîtrisée. Leur tenue mécanique constitue un frein à leur application surtout aux hautes températures (fragilité, sublimation rapide...).

Pour une application pratique à haute température, qui est plus proche de notre préoccupation, il est nécessaire d'utiliser des matériaux massifs pour maximiser la puissance électrique produite. Dans le cadre de ce travail, cette approche est adoptée pour une nanostructuration 3D. Le but est donc d'obtenir un matériau avec la microstructure la plus fine possible et avec un maximum de défauts d'empilement.

1.1.4 Applications thermoélectriques

La première application du phénomène thermoélectrique fut le thermocouple (1890). Il a fallu attendre plus d'un siècle et demi pour voir apparaître les premiers générateurs et réfrigérateurs thermoélectriques sur le marché. Dans la pratique, la thermoélectricité permettrait de couvrir tout un ensemble d'applications dans des domaines très variés (figure 1.11).

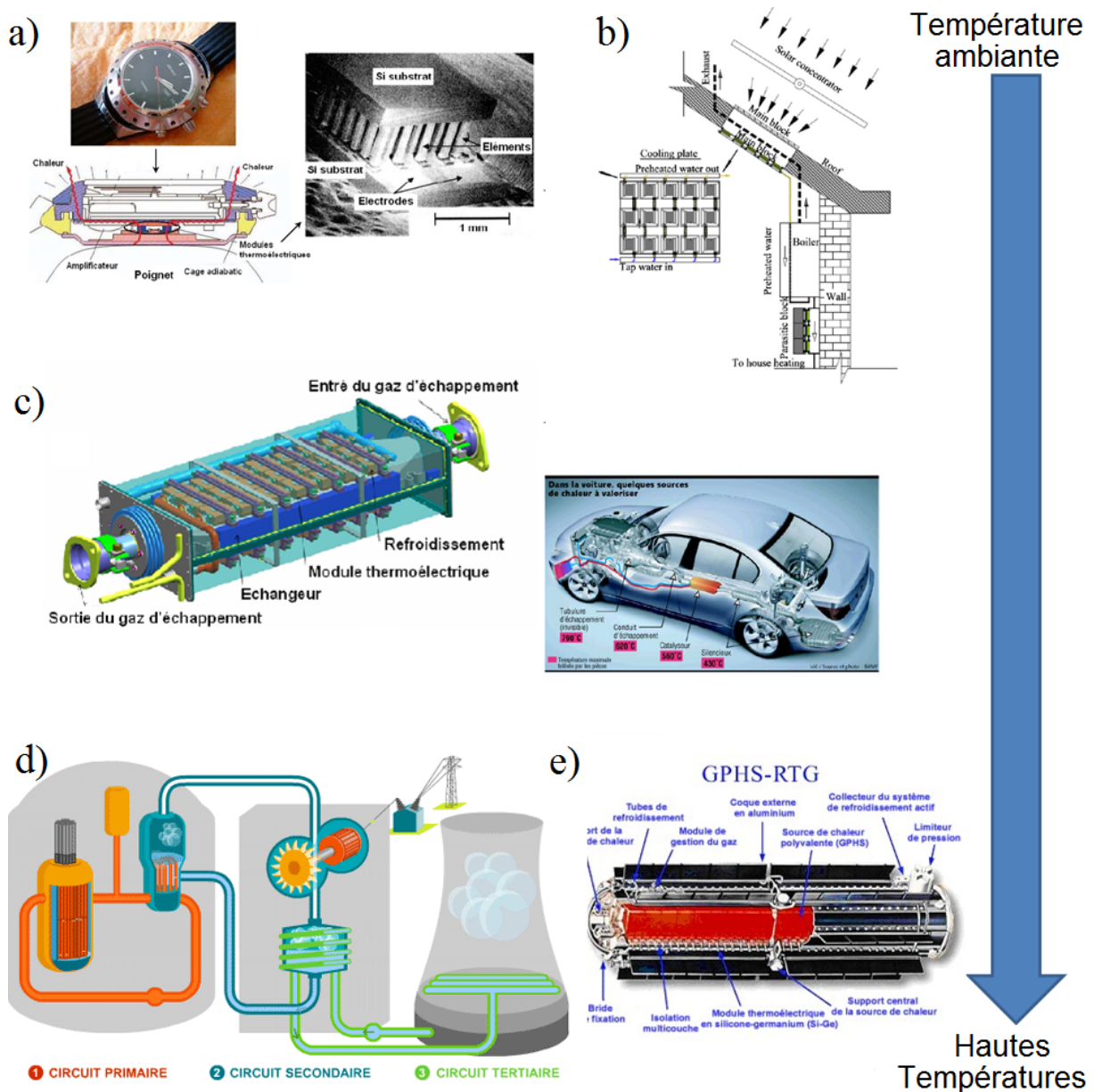


FIGURE 1.11 – Exemples d'applications de génération d'énergie par effet thermoélectrique : a) montre SEIKO [25] b) système de chauffage domestique solaire [26] c) récupération d'énergie à partir des gaz d'échappement : BMW [27] d) applications haute température : production d'électricité à partir des pertes dans les échangeurs e) RTG [28].

Aux températures proches de l'ambiante (allant jusqu'à 200°C), le refroidissement des composants électroniques est le secteur le plus porteur et les modules Peltier commencent à remplacer les ventilateurs réputés comme bruyants. Dans ce secteur, le CEA a conclu des partenariats avec des industriels. Avec les récentes percées en terme de coût et de performances, d'autres applications domestiques se développent comme la ventilation mécanique contrôlée pour les bâtiments (VMC). Il y a aussi des ambitions dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire (solar powered thermoelectric generator SPTG) [29].

Tableau 1.1.4 : Récapitulatif des plages de températures de quelques installations industrielles.

Installations industrielles	Température (°C)
Aux moyenne températures	
Four de traitement thermique	400-650
Moteur à combustion	230-400
Chaudière à vapeur	230-480
Turbine à gaz	370-540
Aux hautes températures	
Centrales nucléaire 4 ^{ème} génération	500-850
Cimenterie	620-950
Incinérateur (solide)	650-1000
Installation d'hydrogène	650-1000

Dans la gamme des moyennes températures, c'est le marché de l'automobile ainsi que de la récupération industrielle qui sont visés. D'autres exemples sont illustrés dans le tableau 1.1.4. Les constructeurs automobiles sont à l'affût de moyens qui permettraient une réduction de la consommation de leurs véhicules sachant que 33%⁶ de l'énergie du carburant est perdue au niveau de l'échappement. La société américaine Amerigon équipe déjà des véhicules qui produisent du froid pour rafraîchir les passagers par restitution d'une partie de l'énergie perdue [30]. Par ailleurs, la génération d'énergie électrique dans une automobile est une chaîne de processus à faible rendement. En effet, l'énergie chimique du carburant est d'abord convertie en énergie mécanique par le moteur, puis en courant électrique via un alternateur. Comme solution, les ingénieurs de BMW Group développent actuellement des modules pour convertir directement l'énergie thermique des gaz d'échappement en courant électrique (figure 1.11). Il y a quelques années encore, les générateurs thermoélectriques (TEG) ne convenaient pas au secteur automobile en raison de leur faible rendement. Les grands progrès réalisés dans le domaine de la recherche en matériaux ont cependant permis d'accroître considérablement les performances de ces modules. Pour produire de l'électricité dans le véhicule, un générateur thermoélectrique

6. Pour le secteur de l'automobile seul 30% de l'énergie du combustible est convertie en mouvement. 5% sont perdus par frottement, 24% dans le réfrigérant et 33% dans les gaz d'échappement.

est intégré dans la ligne d'échappement. Avec 200 W, la puissance électrique générée par ce système est encore faible mais la puissance de 1000 W est un objectif tangible avec des matériaux innovants.

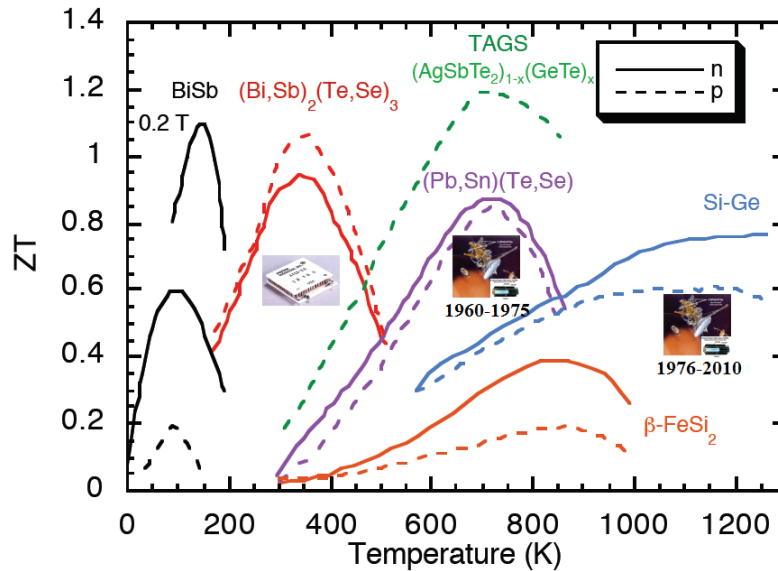


FIGURE 1.12 – Facteurs de mérite des matériaux thermoélectriques classiques [31] Jean Claude Tenenac Université de Montpellier2

Aux hautes températures, par exemple, les RTG (Radioisotope Thermoelectric Generator, figure 1.11) ont déjà fait leurs preuves depuis des décennies lors des missions spatiales de la NASA (agence spatiale américaine) et de l'ESA (agence spatiale européenne) en collaboration avec le CEA. Ils équipèrent surtout les sondes spatiales comme Cassini par exemple [32]. Ils sont l'unique solution sûre et fiable loin de l'énergie solaire, là où le rendement des panneaux solaires est quasi nul. Contrairement à une centrale nucléaire, les RTG utilisent seulement le rayonnement naturel du matériau radioactif, sans réaction de fission en chaîne, ce qui exclut a priori les problèmes de sécurité. Le combustible est consommé sur une longue période. Cependant cet exemple reste très spécifique et coûteux.

Par ailleurs, c'est aux hautes températures où les pertes énergétiques sont les plus élevées, que la récupération d'énergie permettrait de produire le plus de puissance électrique même avec un faible rendement. C'est un marché important pour l'essor de la thermoélectricité qui touche directement les industries avec des installations fonctionnant à haute température (centrale nucléaire, four, ...). Ce qui implique une augmentation de leur efficacité tout en abaissant la consommation énergétique. Une baisse des coûts de fabrication de générateur TE devrait permettre un amortissement rapide et encourager les industriels à une application massive. Selon une étude économique [33], le temps seuil de rentabilité des modules, actuellement de 5 ans, peut descendre jusqu'à 3 ans en optimisant le choix des matériaux utilisés et leur conception.

Les éléments de masse atomique supérieure, lourds, ont du mal à vibrer ce qui baisse considérablement leur conductivité thermique. Ce concept, datant des années trente, a permis d'identifier les éléments des colonnes IV, V et VI du tableau périodique comme les meilleurs candidats pour la thermoélectricité [15]. La figure 1.12 présente un état de l'art du facteur de mérite de certains matériaux thermoélectriques en fonction de la température d'utilisation (zone chaude). Une première catégorie représentée par les matériaux à base de bismuth et d'antimoine se distingue pour les températures proches de l'ambiante. Les alliages à base de tellure sont les plus adaptés aux moyennes températures. Pour les températures de l'ordre de 800°C, les alliages SiGe sont les meilleurs candidats.

1.1.5 L'alliage silicium-germanium

Dans le cadre de ce travail, la récupération d'énergie aux hautes températures est visée. Dans cette gamme (750-850°C), les alliages $Si_{1-x}Ge_x$, ont un bon facteur de mérite. Ils ont été largement étudiés depuis les années cinquante [34, 35, 40, 36, 37, 38, 39]. Pris séparément, le silicium et le germanium ont des conductivités thermiques intrinsèques relativement élevées. Cependant, leur solution solide a une conductivité thermique beaucoup plus faible, une qualité recherchée pour l'application thermoélectrique (figure 1.13a). Par ailleurs, le germanium est assez cher et il est souhaitable de réduire sa fraction volumique. A dopage égale la composition $Si_{80\%}Ge_{20\%}$ a un coefficient Seebeck 10% supérieur aux autres alliages SiGe [35]. Cette composition est le meilleur compromis entre performances TE et coût [10].

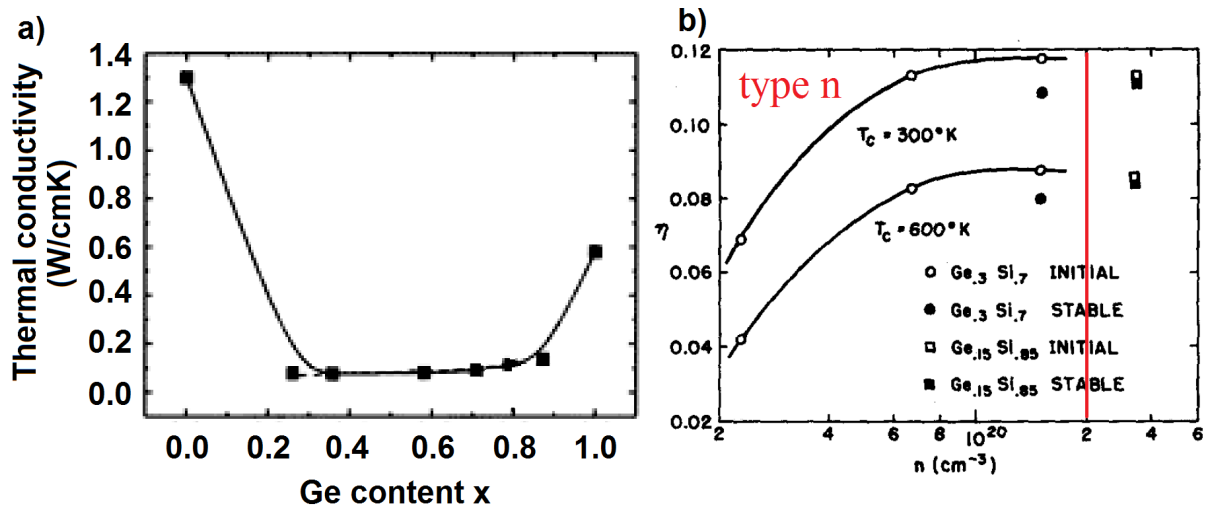


FIGURE 1.13 – Propriétés des alliages SiGe : a) conductivité thermique en fonction du pourcentage de germanium dans l'alliage [34] b) rendement de jonctions SiGe type n en fonction de la concentration des porteurs de charge [35].

Le SiGe est dopé au bore et phosphore respectivement pour le type p et le type n. Les recherches de Dismukes et al. [35] concluent qu'une concentration de l'ordre de $2 \cdot 10^{20}$ porteur/cm³ permet un rendement optimal : un facteur de puissance maximal avec une moindre influence sur la conductivité thermique (figure 1.13b). Le $Si_{80\%}Ge_{20\%}$, a été utilisé depuis quarante années pour fournir l'électricité nécessaire aux sondes spatiales parties loin du rayonnement solaire (l'exemple des RTG). Il constitue la référence. Actuellement, les avancées des techniques de préparation ont permis l'amélioration de son rendu thermoélectrique. C'est cet alliage qui a été choisi pour notre étude. Une attention particulière est accordée au type n.

1.2 Approches d'optimisation

1.2.1 Effet de la taille des grains

La réduction de la taille des grains en dessous du micron permet d'augmenter la densité d'interfaces pour disperser d'avantage les phonons [10, 29]. Caillat et al. [42] ont étudié l'effet de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques du SiGe par rapport à celui d'un RTG composé de gros grains (50-100 μm). Leurs résultats sont reportés sur les figures 1.14a, 1.14b et 1.14c. Il est clair que la nanostructuration permet de réduire considérablement la conductivité thermique du réseau. L'effet de la taille des grains sur le facteur de mérite est mis en évidence. L'amélioration mesurée sur le ZT final pour le type p est deux fois supérieure à celle obtenue pour le type n [42]. Dans une autre étude, Lan et al. [17] rapporte une valeur de ZT 40% supérieur à celle de la référence RTG pour un alliage $\text{Si}_{80\%}\text{Ge}_{20\%}$ type n ayant une taille de grain de l'ordre de 22 nm et une amélioration de ZT de 90% pour le type p.

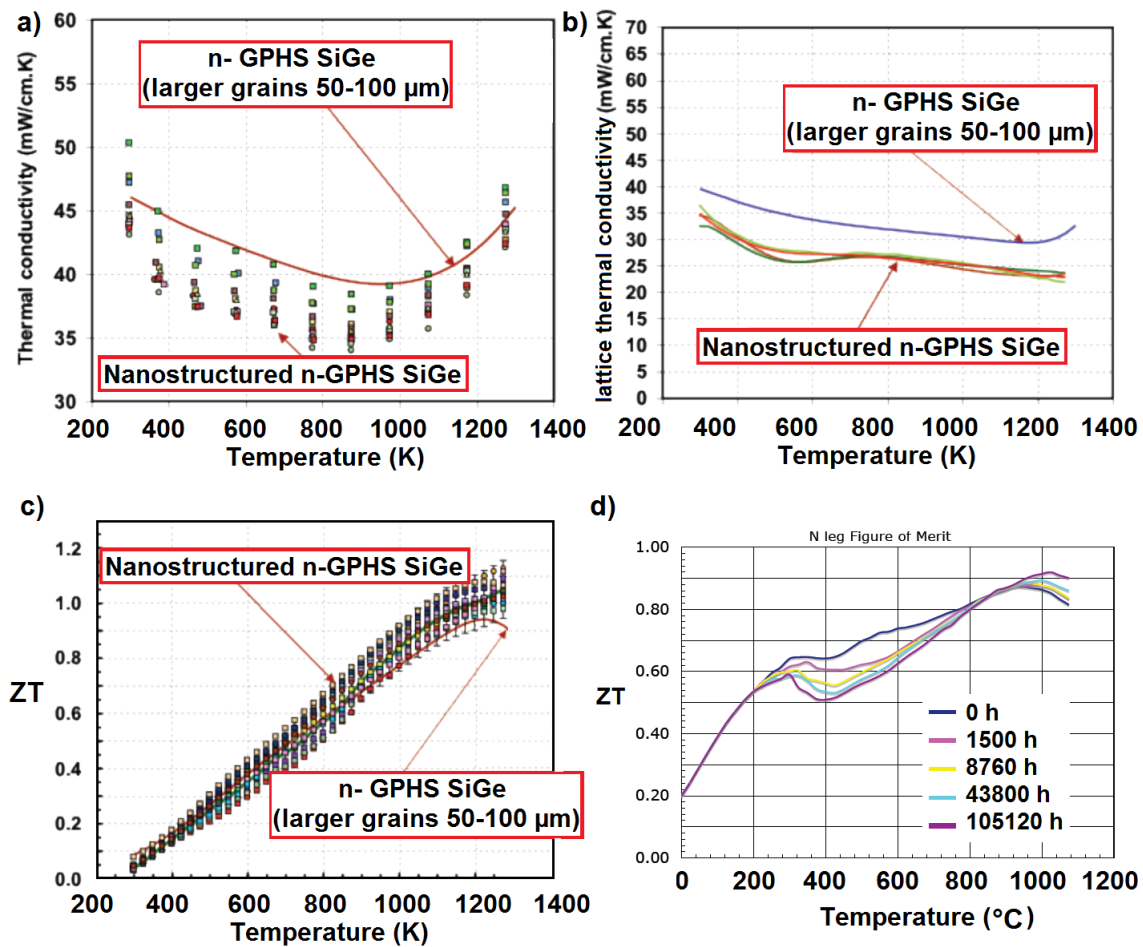


FIGURE 1.14 – Comparaison entre du $\text{Si}_{80\%}\text{Ge}_{20\%}$ type n des RTG et le nanostructuré en fonction de la température [42] : a) la conductivité thermique globale b) la conductivité thermique du réseau c) le facteur de mérite. d) Stabilité de l'alliage $\text{Si}_{80\%}\text{Ge}_{20\%}$ type n pendant 12 années [42].

L'équilibre thermodynamique du $\text{Si}_{80\%}\text{Ge}_{20\%}$ et la stabilité de sa microstructure aux

hautes température sont déjà confirmés. Sur la figure 1.14d, le facteur de mérite est quasiment inchangé pendant un vieillissement de douze années.

Pour le SiGe le libre parcours des porteurs de charge est de l'ordre de 5nm alors que celui des phonons est de quelques centaines de nanomètre [10, 17]. De ce fait, une taille de grain qui se situe entre ces deux distances devrait affecter uniquement la conductivité thermique du réseau sans altérer le transport électronique. Sur la figure 1.15, les mesures électriques réalisées sur RTG sont comparées avec celles obtenues pour le même matériau nanostructuré défini comme nanocomposite [17, 43, 44]. Pour le type p, la taille des grains est 20-120 nm et pour le type n elle est de l'ordre de 22 nm.

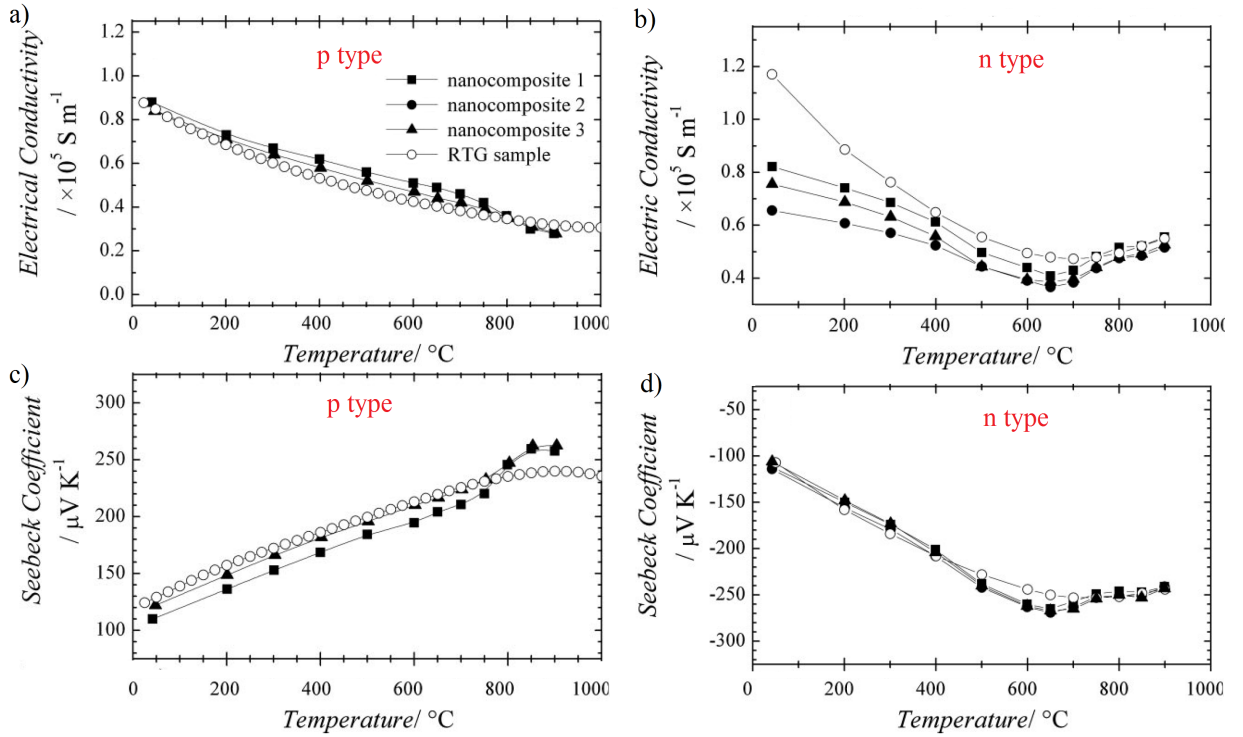


FIGURE 1.15 – Comparaison de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck du SiGe nanostructuré avec les mesures des RTG : (a) et (c) pour le type p , (b) et (d) pour le type n [17]. La même légende est utilisée pour les quatre figures.

Les figures 1.15a et 1.15c montrent que les propriétés de transport électronique (le coefficient Seebeck et la conductivité électrique) ne sont pas affectés par la réduction de la taille des grains pour le type p et ceci sur toute la plage de température.

Pour le type n, le coefficient Seebeck qui dépend de la concentration des porteurs de charge, est le même pour les échantillons nanostructurés et la référence RTG (figure 1.15d.) Par contre la conductivité électrique des nanocomposites est plus faible à la température ambiante. Cependant, elle tend à rejoindre celle de l'éprouvette à gros grains lorsque la température augmente (figure 1.15b).

La conductivité électrique est égale à la mobilité des porteurs multipliée par leurs concentration. Pour le SiGe, en dessous de 600°C les porteurs de charge précipitent [43].

Ainsi leur mobilité à la température ambiante est affectée. La mesure de la conductivité électrique en dessous de 600°C dépend alors de l'historique thermique du spécimen testé.

1.2.2 Propriétés effectives des milieux hétérogènes

Henry et Chen [45], montrent par des simulations de dynamique moléculaire que pour l'alliage SiGe, 35% de la chaleur est transportée par les phonons de libre parcours moyen supérieur à $1\mu\text{m}$. Ce résultat est validé par Koh [46] qui trouve que les vibrations de libre parcours moyen de $0.5\mu\text{m}$ et $5\mu\text{m}$ assurent 40% des transferts thermiques. Ces phonons ne sont pas affectés par les interfaces lisses de petite taille [47]. Pour les disperser, les inclusions ou les défauts tels que les joints de grain doivent être distants du même ordre de grandeur que leur libre parcours moyen ($0.5\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$).

Une des méthodes pour réduire la contribution thermique des phonons est l'ajout de nano inclusions (quelques nanomètres). Cette seconde phase doit être dispersée de manière aléatoire et avoir une orientation cristallographique qui ne coïncide pas avec la matrice SiGe. Cela a pour but d'augmenter la fluctuation de masse donc la dispersion des vibrations thermiques [10]. Dans cette approche, le désordre est introduit à l'échelle de la maille cristalline. Pour le silicium-germanium, la silicure (ex : NiSi_2) ou la germanure permettrait d'atteindre le record de 1.7 en terme de facteur de mérite [48]. Ces inclusions, formées d'un métal de transition combiné avec le silicium ou le germanium, favorisent les dislocations et par la suite la diffusion des phonons. Dans le même contexte, il est rapporté que l'addition du fullerène [49] pendant la phase de mécanosynthèse disperse efficacement les phonons qui transportent la quantité la plus importante de chaleur dans le cas du SiGe. Cependant, le contrôle de la précipitation de ces nanoinclusions dans la matrice de manière homogène est souvent complexe et rarement réussit. Par ailleurs, l'élaboration des composites 'macroscopiques' (inclusions supérieurs à $100\mu\text{m}$) est beaucoup plus maîtrisée. Le facteur déterminant sur le transport thermique est alors la distance entre les inclusions.

Dans un macrocomposite, la seconde phase devrait contribuer à la dispersion des phonons. Cependant, si sa fraction volumique est importante, elle risque de trop modifier les propriétés effectives du matériau [10]. A cette échelle, le transport électronique ne devrait pas être affectée de manière significative par la taille ou la forme des inclusions. Il dépend essentiellement de la nature de la seconde phase : conductrice ou isolante.

1.2.3 Contrôle de la porosité

1.2.3.1 Effet du taux de porosité

Lors de l'élaboration d'un matériau massif, il est souhaitable que le plot soit le plus dense possible pour un usinage plus facile et une meilleure tenue mécanique. Par ailleurs, pour les propriétés thermoélectriques, les pores sont considérés comme des inclusions de vide qui ne permettent aucune conduction ($\sigma_{pore} = 0$ et $\kappa_{pore} = 0$). Ainsi la porosité dégrade les propriétés de transports des porteurs de charge mais d'autre part elle augmente la dispersion des phonons. Plus le matériau est poreux, plus ses conductivités électrique et thermique diminuent. Une amélioration des propriétés thermoélectriques dans un matériaux poreux est possible s'il y a une meilleur perméabilité des porteurs de charge. Zhang et al [6] ont pu synthétiser du Bi_2Te_3 poreux ayant la mobilité électronique du matériau dense en optimisant le dopage. Dans cette étude la poudre initiale est compactée à froid sous 500-1000MPa puis fritté sous vide à basse température (300°C). Ces auteurs, rapportent que la présence de 25% de nanoporosité résulte en 60% d'augmentation du ZT .

Ces dernières années, plusieurs recherches ont été menées sur différents matériaux thermoélectriques poreux [51, 52]. De manière complémentaire, Goldsmid [52] concluent, par une étude de modélisation, qu'un gaz isolant thermique tel que le krypton, piégé dans les pores permettrait d'améliorer le facteur de mérite. La figure 1.16, montre que la porosité améliore le Seebeck puisque la concentration des porteurs de charge diminue. Ces résultats laissent penser que si le rapport σ/κ est amélioré en contrôlant la porosité, une amélioration du ZT est attendue.

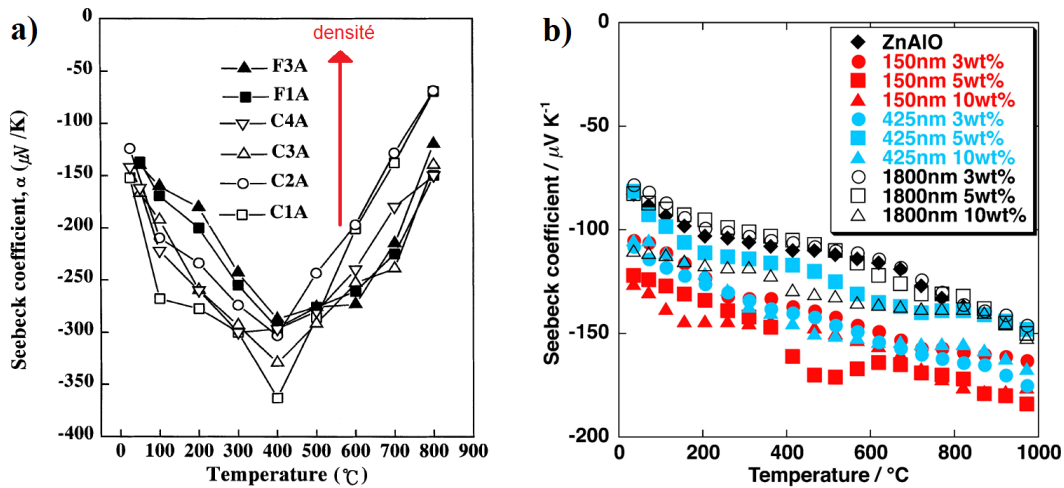


FIGURE 1.16 – Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température : a) pour le $Fe_{0.94}Co_{0.06}Si_2$ de différente densité ($C1A < C21A < C3A < C4A < F1A < F3A$) [51] - b) pour le $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ en fonction de la fraction massique de l'agent porogène, légèrement supérieure à la fraction volumique de la porosité résiduelle [53].

Lidorenko et al se sont intéressés à l'influence de la porosité sur le silicium-germanium [54]. Ils mesurent la conductivité thermique et électrique. Partant du principe que le Seebeck est quasi indépendant de la densité (légère variation qui ne dépasse pas 7%), les auteurs montrent expérimentalement que le rapport des conductivités présente un maximum à environ 18% de porosité. Leurs mesures correspondent à une augmentation de 10 à 30% du le facteur de mérite (figure 1.17).

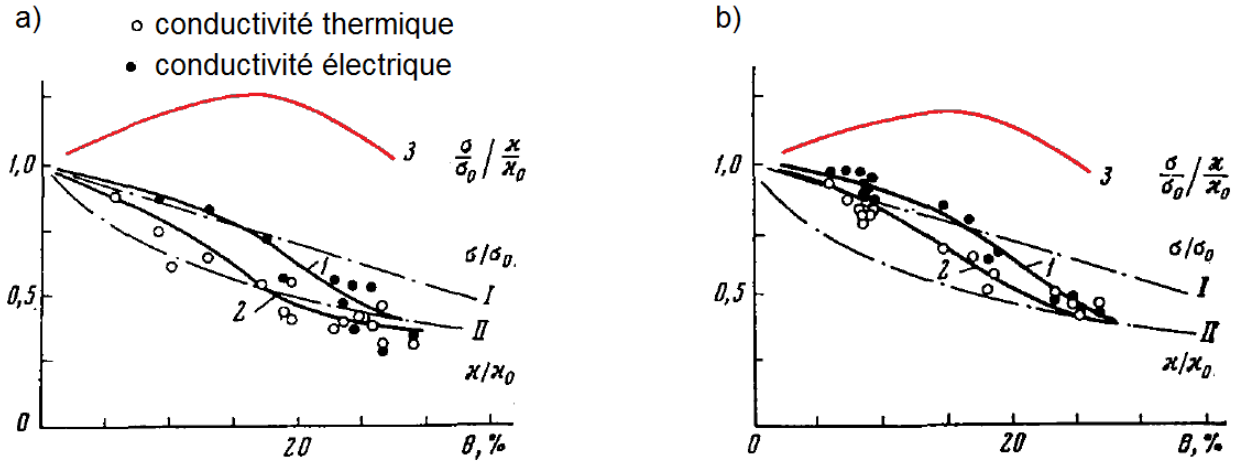


FIGURE 1.17 – évolution de la conductivité thermique , électrique et leur rapport en fonction de la porosité, respectivement courbe 1, 2 et 3. Mesures réalisées sur du $\text{Si}_{77.5}\text{Ge}_{22.5}$ dopé n (figure a) et dopé p (figure b) [54]

1.2.3.2 Effet de la taille des porosités

La fraction de porosité seule ne permet pas d'établir un lien avec les propriétés physiques. La taille des pores permet de fixer l'échelle d'observation. En plus de la fraction volumique de la porosité, la taille, la répartition et la géométrie des pores sont des facteurs déterminants sur le transport des flux thermiques et électriques [55]. D'un point de vue théorique, des pores de taille intermédiaire, idéalement entre libre parcours moyen des phonons et libre parcours des électrons, pourraient diminuer considérablement la conductivité thermique sans trop altérer les propriétés électriques. Par ailleurs, suivant le procédé de densification, on peut avoir une direction d'allongement préférentielle de la porosité et des grains. Terekhov et al [56] a observé que cette anisotropie peut améliorer les propriétés thermoélectriques dans la direction où la porosité est la plus faible.

Cependant le rôle potentiellement bénéfique des nanoporosités n'est pas partagé par tous. Les travaux de Lee et al. [51] montrent par une modélisation que la nanoporosité dégrade considérablement le facteur de mérite du SiGe. Cette dégradation est proportionnelle à la taille des pores et à leur fraction. Il est important de remarquer que dans leur modèle, les auteurs se sont intéressés à une porosité sphérique et nanométrique (quelques

nanomètres) dont la taille est couplée à la taille des grains. La dégradation du ZT est donc attribuée à la baisse considérable de la conductivité électrique liée à la faible taille des nanoporosités inférieure au libre parcours des électrons.

Ohtaki et Araki [53] ont introduit des agents porogènes organiques qui s'évaporent à haute température dans une poudre de ZnO. Après compaction, ils obtiennent une céramique avec des nanopores. Le matériau final a une plus faible conductivité thermique et permet une amélioration considérable du facteur de puissance à haute température (1000°C). Malgré la dégradation de la conductivité électrique, le facteur de mérite est doublé (de 0.3 à 0.57). Les meilleures performances sont obtenues pour des pores fermés de diamètre 150 nm avec une fraction volumique entre 5 et 10%.

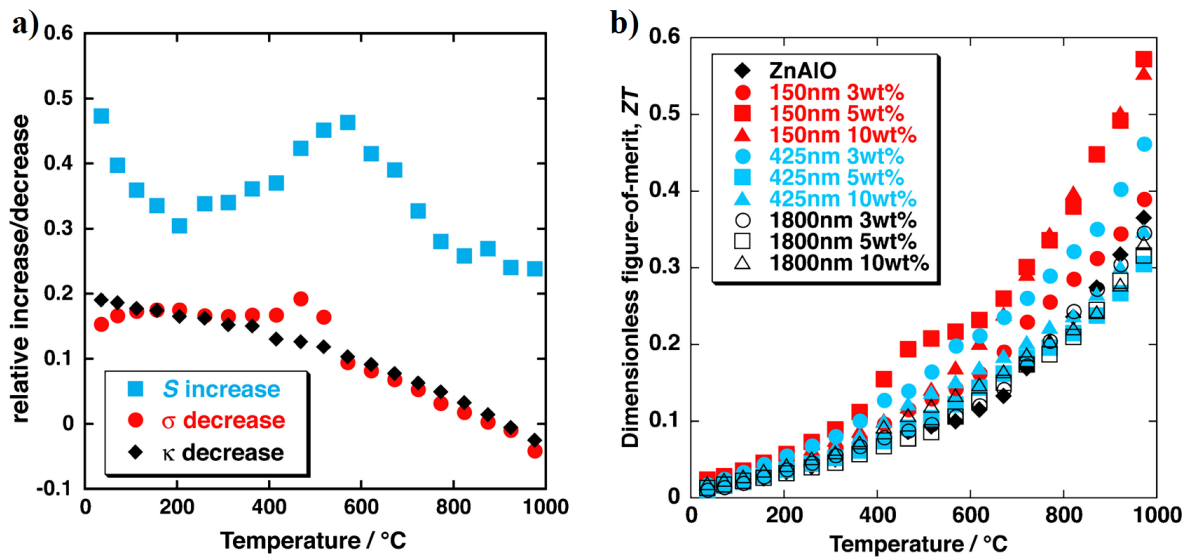


FIGURE 1.18 – a)Évolution relative des propriétés thermoélectriques du $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ avec 5% de porogène de taille 150nm b)le ZT en fonction de température pour différente taille de pores et fraction massique de porogène légèrement supérieure à la fraction volumique de la porosité résiduelle. [53]

1.3 Conclusion

La thermoélectricité est une énergie alternative prometteuse avec un grand potentiel. Plusieurs approches visant l'amélioration du facteur de mérite ont été présentées. L'exploitation des effets quantiques ou bien l'élaboration des microstructures complexes sont les approches qui ont permis l'obtention de ZT record. Par ailleurs, on rappelle le besoin d'un matériau massif pour transporter la chaleur et pour gagner en puissance. Rappelons surtout qu'on vise les hautes températures. D'autres approches qui nous semblent plus réalisables dans l'immédiat seront donc proposées dans le cadre de cette thèse.

L'alliage Silicium-Germanium est un matériau modèle pour l'application visée. Certes, il doit être nanostructuré, pour réduire la contribution thermique des phonons. Toutefois, d'autres pistes peuvent permettre une amélioration de son rendement. La porosité améliore le coefficient Seebeck et la conductivité thermique mais la dégradation de la conductivité électrique est importante suivant la taille des pores. La question est : peut-on utiliser la porosité résiduelle, quantitativement et qualitativement pour obtenir le matériau effectif ayant la microstructure qui a le facteur de mérite le plus élevé ?

La modélisation de l'évolution de la microstructure lors du procédés de mise en forme pourrait répondre à cette question. La simulation numérique devrait alors nous permettre de se doter d'un outil de prédiction. Le challenge à relever est le passage d'un matériau issu de la simulation à un matériau réel sur mesure.

Bibliographie

- [1] T. J. Seebeck Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperature-differenz Abhandlung der Deutschen Akademie der Wissenschaftern zu Berlin (1822),265,373
- [2] Alexis MATHIA, Etude du matériau thermoelectrique SiGe de la poudre au démonstrateur, Mémoire de DRT au CEA/LCTA (2010)
- [3] J. P. Heremans et al., Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States, Science, vol. 321, no. 5888 (2008) pp554-557.
- [4] J. C. Peltier Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques, Annales de chimie, I. VI (1834) 371-87
- [5] H. Julian Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity, Springer series in materials science 121.
- [6] E. Altenkirch “Electrotehrmische kalteerzeugung und reversible elektrische Heizung”. Physikalische Zeitschrift, 12 (1911) 920-4
- [7] M.Kobayashi, K.Ikoma, K.Furuya, Thermoelectric generation and related properties of conventional type module based on Si-Ge alloy, 15th International Conference on Thermoélectrics, p.373-377, 1996.
- [8] K.Ikoma, Thermoelectric Module and Generator for Gasoline Engine Vehicles, 17th International Conference on Thermoelectrics, 1998.
- [9] M. Otake et al. / Solid State Ionics 172 (2004) 523–526
- [10] G. Chen, M.S. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, T. Caillat, Int. Mater. Rev. 48 (2003) 45.
- [11] Snyder,Phys. Rev. Lett. 91, 148301 (2003) <http://prl.aps.org/abstract/PRL/v91/i14/e148301>
- [12] Christophe Goupil, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 106, 104907 (2009)
- [13] G. A. Slack, in Thermoelectric Handbook. Rowe DM : Handbook of Thermoelectrics (1995) 407-440

-
- [14] H B Radousky and H Liang Energy harvesting : an integrated view of materials, devices and applications Nanotechnology 23 (2012) 502001 (35pp)
- [15] T.M. Tritt, Recent trends in thermoelectric materials research III, Semicond. Semimet. 71 (2001).
- [16] V. Chester and A. Thellung *Proc. Phys. Soc.*, 77, 1961.
- [17] Y. Lan, A.J. Minnich, G. Chen et Z. Ren, Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach, *Adv. Funct. Mater.* 20, (2010) 357–376
- [18] Vineis C J, Shakouri A, Majumdar A and Kanatzidis M G, Nanostructured thermoelectrics : big efficiency gains from small features *Adv. Mater.* 22 (2010) pp3970–3980
- [19] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, JP. Fleurial, P. Gogna, New Directions for low dimensional thermoelectric materials, *Advanced Materials*, vol. 19, no. 8, p. 1043-1053, 2007.
- [20] L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Physical Review B*, vol. 47, no. 19, p. 12727, (1993).
- [21] Bertrand Lenoir, École d'été de thermoélectricité -Ventron 1-6 juillet 2012.
- [22] T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. Laforge, et G. W. Turner, « Nanostructured thermoelectric materials », *Journal of Electronic Materials*, vol. 34, no. 5, p. L19-L22, 2005.
- [23] C. B. Vining, ZT 3.5 : Fifteen years of progress and things to come, the 5th European Conference on Thermoelectrics ECT2007, Ukraine (2007).
- [24] Hsu KF, Loo S, Guo F, *Science* 303 (2004) : 818–821.
- [25] M. Kishi et al., « Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source », in 18th International Conference on Thermoelectrics, 1999, p. 301-307.
- [26] X.F. Zheng, Y.Y. Yan, K. Simpson, *Applied Thermal Engineering* xxx (2012) 1e7
- [27] J. W. Fairbanks, « Vehicular Thermoelectric Applications », presented at the 6th European Conference on Thermoelectrics July 2 - 4, 2008, Paris, France.
- [28] G. L. Bennett, « Space Nuclear Power : Opening the Final Frontier », 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), 26-29 June 2006, San Diego, California, USA.
- [29] D.M. Rowe, Thermoelectric Harvesting of Low Temperature Natural/Waste Heat, ECT 2011

- [30] Douglas T. Crane, John LaGrandeur, Lon E. Bell, Status of segmented element thermoelectric generator for vehicle waste heat recovery, Thermoelectric Applications Workshop San Diego, (2011).
- [31] Jean Claude Tenenac Université de Montpellier 2.
- [32] Cassini Public Information Jet Propulsion Laboratory 4800 Oak Grove Drive Pasadena, CA 91109 818-354-5011 [http ://www.jpl.nasa.gov/cassini/](http://www.jpl.nasa.gov/cassini/)
- [33] D.M. Rowe, Development of Improved Modules for the Economic Recovery of Low Temperature Waste Heat, 16th International Conference on Thermoelectrics, (1997) 532-538
- [34] Stohr, H., W. Klemm, Z. Anorg. Allgem. Chem. 241 , 1954, 305
- [35] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman et D. S. Beers, Thermal and Electrical Properties of Heavily Doped Ge-Si Alloys up to 1300 ° K, Journal of Applied Physics, Vol. 35, No. 10, (1964)
- [36] C.B. Vining, W. Laskow, J. O. Hanson R. R. V. der Beck, P. D ; Grosuch, journal of applied physics 1991, vol69, p4333
- [37] R.M. Davis and C.C. Koch, Mechanical alloying of brittle components : Silicon and germanium, Scripta metallurgica, 1987, 21 (3)
- [38] J.L. Harringa, B.A. Cook, Application of hot isostatic pressing for consolidation of n-type silicon–germanium alloys prepared by mechanical alloying, Materials Science and Engineering B60, (1999) 137–142
- [39] B. A. Cook, J. L. Harringa, S. H. Han, and C. B. Vining, Si₈₀Ge₂₀ thermoelectric alloys prepared with GaP additions, J. Appl. Phys., Vol. 78, No. 9, (1995) 5474-5480
- [40] [http ://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe](http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe)
- [41] G. A. Slack and M. A. Hussain, The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators, J. Appl. Phys. 70, (1991) p2694.
- [42] T. Caillat, P. Gogna, C. -K. Huang, B. Cheng, and J. -P. Fleurial, 29th International Conference on Thermoelectric, June 2010, Shanghai, China.
- [43] Giri Joshi, Hohyun Lee, Yucheng Lan, Xiaowei Wang, Gaohua Zhu, Dezhi Wang, Ryan W. Gould, Diana C. Cuff, Ming Y. Tang, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, and Zhifeng Ren , Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys, Nano Letters Vol. 8, No. 12 (2008) pp4670-4674.

-
- [44] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren, Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy, *Applied Physics Letters* vol 93, 193121 (2008).
 - [45] A. S. Henry and G. Chen, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 141 (2008).
 - [46] Y. K. Koh, Heat transport by phonons in crystalline materials and nanostructures, (2010) p67.
 - [47] Y. K. Koh, Y. Cao, D. G. Cahill, and D. Jena, *Adv Funct. Mater.* 19, 610 (2009).
 - [48] N. Mingo, D. Hauser, N. P. Kobayash, M. Plissonnier et A. Shakouri, "Nanoparticle-in-Alloy" Approach to Efficient Thermoelectrics : Silicides in SiGe, *NANO LETTERS*, Vol. 9, No. 2, (2009) 711-715
 - [49] B.A. Cook, J.L. Harringaa, S. Loughinb, Fullerite additions as a phonon scattering mechanism in p-type Si-20 at.% Ge, *Materials Science and Engineering B41*, (1996) 280-288
 - [50] Yanliang Zhang, Rutvik J. Mehta, Matthew Belley, Liang Han, Ganpati Ramanath, and Theodorian Borca-Tasciuc, Lattice thermal conductivity diminution and high thermoelectric power factor retention in nanoporous macroassemblies of sulfur-doped bismuth telluride nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 100, 193113 (2012).
 - [51] W.S.Cho and K. Park, Thermoelectric properties of porous n-type $\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06}\text{PSi}_2$ compounds prepared by pressureless sintering, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE : MATERIALS IN ELECTRONICS* 11, (2000) 319-324
 - [52] Hiroshi Julian Goldsmid, Porous Thermoelectric material, *Materials* , Vol.2, (2009)
 - [53] Ohtaki M., Araki K., Thermoelectric properties and thermopower enhancement of Al-doped ZnO with nanosized pore structure, *journal of the Ceramic Society of Japan*, 119 (11) 2011 pp813-816
 - [54] N.S. Lidorenko, O.M. Narva, L.D. Dudkin et R.S. Erofeev, Influence of Porosity and Intergrain-Boundary quality of on the Electrical and thermal Conductivities of Semiconductive Thermoelectric Materials, *Neorganicheskie Materialy*, Vol. 6, No. 12, (1970) 2112-2118
 - [55] N. Savvides et H.J. Goldsmid, Boundary scattering of phonons in fine-grained hot-pressed Ge-Si alloys : I. The dependence of lattice thermal conductivity on grain size and porosity, *J. Phys. C : Solid St. Phys.*, 13, (1980) 4657-70
 - [56] A.D.Terkhov and E.M.Sher, Effective thermal conductivity and electrical conductivity of anisotropic Solids of low porosity, *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, Vol.30, N°4 (1976)

Part II

English manuscript

Introduction

Temperature gradients and heat flow are ubiquitous in nature and in human-made installations (buildings, transportation, industrial manufactures). An important part of this energy is not exploited. Thermoelectric energy harvesting (or energy scavenging) is a promising way to make use of these thermal losses. Operating under a temperature gradient, thermoelectric modules offer the possibility to produce electricity by the Seebeck effect. The ability to generate electricity from heat sources without any moving parts at the solid state is attractive. Thermoelectric technology is characterized by high reliability. However, its efficiency is still low compared to other power generation devices. This limits its market and potential applications: efficiency is only $\sim 10\%$ for thermoelectric, near 20% for photovoltaic, average of 35% for reciprocating engines and more than 70% for third generation nuclear plants. With recent development in material science, thermoelectric may become competitive. This can be achieved by enhancing existing materials or/and discovering new ones. Especially bulk material, required for energy harvesting applications for their higher reliability and larger output power.

This work focuses on the preparation of silicon germanium alloy for thermoelectric generators. This material has been used since the early fifties for building the Radioisotope Thermoelectric Generator (RTG) to supply electricity for deep space missions. Such devices have efficiency of around 5% . Since this time, new alloy preparation techniques have emerged. Nowadays, the bulk material is manufactured by the powder metallurgy route. The final thermoelectric performance of the material is linked not only to the initial material properties, but also to the manufacturing process which can be optimized to enhance efficiency of the based-modules.

Microstructure engineering allows correlation between process and transport properties (electric and thermal). The understanding of this link offers interesting perspectives. Moreover, it allows correct modelling of observed physical phenomena for optimization and innovation purposes. This work aims to study the hot uniaxial pressing of *n-type* $Si_{79.98}Ge_{20}P_{0.02}$ for high temperature energy recovery. The english written part of the manuscript is organized in four chapters.

The first chapter introduces the elaboration process for the studied silicon germanium composition. Mechanical alloying is employed to prepare a homogeneous alloy. The influence of grinding parameters on the powder is investigated. The obtained powder is then cold pressed. Sinterability of the green body is investigated using pressureless conventional sintering. Hot pressing experiments have been carried out for various conditions to achieve high density. A phenomenological model is proposed to predict powder densification. Various microstructures at different densities have been obtained. We present their measured thermoelectric properties. The effect of porosity and the final microstructure on the figure of merit are highlighted.

The second chapter focuses on the thermoelectric and mechanical properties of dense samples. Measurements of the Seebeck coefficient, the electrical conductivity and the thermal conductivity are carried out between room temperature and 800°C. These measurements allow the figure of merit to be computed. The Young's modulus is measured by acoustic echography, four point bending test and nanoindentation. Furthermore, hardness and fracture toughness experiments are performed. These properties are used as input for further simulations carried out in the next chapter.

The third chapter describes the Discrete Element Method (DEM) used for powder compaction simulations. The behaviour of the material is assumed elastoplastic at room temperature and viscoplastic at hot pressing temperature. Numerical microstructures in agreement with microscopic observations are generated. The densification behaviour of SiGe powder predicted by simulations is compared to experiments during cold and hot uniaxial pressing. Additionally, finite element simulations are performed to investigate particle interactions at high density.

The fourth chapter aims at predicting thermal and electrical conductivity evolution with porosity and grain size. Numerical microstructures generated by DEM simulations have been used for finite volume computation. The grain boundary is considered as a particular material with transport properties different from those of the constitutive alloy. An analytic model is also proposed for better understanding of the effect of the main microstructural parameters.

Finally, the main conclusions drawn from this work are addressed and presumptive perspectives are proposed.

Chapter 2

Powders Preparation and densification

Abstract : Silicon Germanium nanograined powders have been prepared by mechanical alloying. The effect of milling time on alloy homogeneity and crystallite size evolution is investigated. Using 10mm balls, a completely homogenous *n - type* $Si_{79.98}Ge_{20}P_{0.02}$ nanostructured alloys has been obtained after 10h of milling time. Powder particles are polycrystalline with a crystallite size, estimated by XRD, of less than 10nm. Both free sintering and pressure assisted densification have been carried out on SiGe powder. For free sintering experiments, the effect of the presence of a silica layer on powder densification is investigated. Volume diffusion is identified as the main densifying mechanism. For hot pressing, the densification behavior is studied as function of the applied pressure and temperature. When a stress is applied, grain boundary diffusion is the dominant densifying mechanism leading also to grain coarsening. We propose a constitutive model to predict the evolution of densification as a function of process parameters. The results of the model are compared with hot pressing experiments. Finally, thermoelectric properties of hot pressed samples have been measured. The effects of microstructure and porosity on the figure of merit are discussed. The best sample shows a ZT close to unity at 800°C.

Résumé du chapitre

Les matériaux thermoélectriques préparés par métallurgie des poudres connaissent un intérêt grandissant en raison de l'importante densité d'interfaces que leur confère la taille nanométrique des cristallites¹. Ce procédé est composé de deux étapes qui déterminent la microstructure finale du matériau: la synthèse de la poudre et sa consolidation ou son compactage. Dans ce chapitre, une étude expérimentale du procédé d'élaboration d'un alliage de SiGe par broyage à haute énergie et densification à chaud est présentée.

La première partie de cette étude concerne l'effet du temps de broyage et de la taille des billes sur l'homogénéité de l'alliage et la taille des cristallites. Il en ressort que plus les billes sont petites, plus fine est la microstructure. Cependant, le temps du cycle de broyage nécessaire pour obtenir un alliage homogène augmente avec la diminution de la taille des billes. Les observations microscopiques de la poudre obtenue, montrent que les particules ont une taille qui varie entre 50nm et $2\mu\text{m}$ et sont formées de cristallites de 10nm environ. A cette échelle, les forces d'adhésion sont importantes et des gros agglomérats réduisant la coulabilité de la poudre se forment (fluidité). Celle-ci est compactée à froid jusqu'à une densité relative de $\simeq 55\%$ pour la seconde étape du procédé d'élaboration. Le comprimé à vert est par la suite consolidé à chaud.

Une première campagne expérimentale est dédiée à évaluer la faisabilité de l'élaboration de plots dense par frittage naturel. Nous avons réalisé des essais sous gaz neutre et sous atmosphère d'hélium hydrogéné pour élucider les mécanismes de densification mis en jeu et étudier l'effet de la couche de silice qui se forme lors de la manipulation de la poudre à l'air libre². Une estimation de l'énergie d'activation du mécanisme prépondérant est proposée par la suite. La principale conclusion de cette partie est que la silice inhibe la diffusion en surface et favorise la diffusion en volume. De plus, elle permettrait la diffusion du Ge au joint de grain en limitant la croissance des grains³. Ce mécanisme de diffusion au joint de grain favorise la densification. La densité maximale atteinte est cependant inférieure à 75%. Pour obtenir des échantillons plus denses, des essais de compaction uniaxiale à chaud (CUC) ont été réalisés sous des charges allant de 30MPa à 96MPa à différents paliers de température. En jouant sur le temps de maintien, des plots de différentes densités ont été obtenus. Ils nous ont permis d'analyser l'évolution de la microstructure durant un cycle contrainte-température et d'identifier une loi de croissance des grains. En se basant sur les résultats des essais de

1. La cristallite est un domaine du grain de poudre ayant la même orientation cristallographique

2. J.M. Lebrun, C. Pascal, J.M. Missiaen, J. Am. Ceram. Soc., 95 (5) (2012) pp1514-1522.

3. Ogino, M. and Oana, Y. and Watanabe, M. , Phys. Status Solidi (a) 72(2) 1982 pp535-541.

frittage naturel et des essais sous charge, nous avons identifié les paramètres d'un modèle constitutif qui permet de prédire la densification de notre matériau d'étude en fonction des conditions du cycle voulu⁴.

La dernière partie de cette étude est consacrée à la caractérisation des propriétés thermoélectriques des plots élaborés par CUC. On montre que la porosité améliore le coefficient Seebeck et diminue la conductivité thermique. Néanmoins elle dégrade considérablement la conductivité électrique. Plus précisément, elle affecte la mobilité des porteurs de charge. Ce résultat s'explique par une dégradation de la qualité des joints des grains. Un traitement thermique adapté pourrait être une solution pour palier à ce problème.

En conclusion, l'introduction de nanoporosités pour réduire la conductivité thermique du matériau, sans affecter les transferts électriques, semble être une piste très intéressante. Cependant, en jouant seulement sur les paramètres du procédé, une microstructure avec des nano-pores répartis de manière homogène n'a pas pu être obtenue. L'utilisation d'un agent porogène qui s'évapore pendant la phase de chauffage pourrait être une alternative pour obtenir la microstructure voulue. Par ailleurs, d'autres pistes d'optimisation peuvent aussi être envisagées comme par exemple la synthèse de matériaux composites avec des inclusions isolantes thermiquement ou bien l'enrobage de la poudre initiale avec une couche conductrice électriquement de quelques nanomètres d'épaisseur.

4. K. Shinagawa, *Comp. Mater. Sci.* 13 (1999) pp276-285.

Compaction of a silicon-germanium powder for thermoelectric applications

2.1 Introduction

SiGe alloy is an established thermoelectric (TE) material for power generation at high temperature ($\sim 900^\circ\text{C}$) [1, 2]. It was used since the early fifties for spatial application in Radioisotope Thermoelectric Generators (RTG), essentially for deep-space mission [3, 4, 5]. Although its maximum efficiency is only 8% [6], efforts are engaged to use this alloy for terrestrial applications at high temperature such as waste heat recovery in nuclear plants or in fuel cogeneration systems [7]. However, for thermoelectric modules to be economically viable, two severe conditions need to be met for terrestrial applications. The first challenge is a cost reduction in the material and in the forming process, since material cost is a significant factor for the manufacturers of thermoelectric modules. The second condition is enhancement of the material efficiency [8], which is given by:

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta T(\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1)}{T_h\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_c} \quad (2.1)$$

Where T_h and T_c are the hot and the cold temperatures and ZT is a dimensionless parameter called the figure of merit and is expressed as:

$$Z\bar{T} = \frac{S^2\sigma}{\kappa}\bar{T} \quad (2.2)$$

Where S , σ , κ and $\bar{T}$ are the Seebeck coefficient, the electrical conductivity, the thermal conductivity and the absolute temperature ($\bar{T} = \frac{T_c + T_h}{2}$), respectively. For a given material composition, ZT depends on microstructure: essentially grain size and porosity. Microstructures with nanograins are more efficient for phonons scattering due to a large density of interfaces [9, 10]. This reduces considerably the thermal conductivity without a significant decrease on other figure of merit parameters leading to a more efficient thermoelectric material. Grain size is linked to the preparation process. The goal of the forming step is to obtain a bulk material with a reduced and/or a controlled porosity and to preserve its initial nanostructured microstructure.

SiGe alloy has been typically prepared by a sequence of melting, grinding and hot pressing techniques leading to a material with a micronic grain size [3]. Nowadays, bulk SiGe is prepared by the powder metallurgy route which is a simple and cost effective manufacturing process [11]. It allows the nanostructure of the material to be essentially preserved. The powder is prepared by ball milling to obtain a homogeneous alloy with fine nanograins [12]. Densification can be promoted during sintering, by applying an

additional pressure at high temperature. Several studies on SiGe have used conventional Hot Pressing (HP) [13, 14] while others have used Spark Plasma Sintering (SPS) [15, 16]. These process allow a dense material to be obtained. SiGe free sintering has not received much attention because the incomplete densification. However, it would be highly beneficial to improve the free sintering of SiGe powders for a cost efficiency reasons. Also, if free sintering can be used to obtain controlled amount of porosity, it may lead to a ZT enhancement.

For sintered material, achieving fully dense parts is often contradictory with limiting grain coarsening. Thus it is important to weight the advantages and drawbacks of keeping some controlled porosity in TE materials [17, 18, 19]. Savvides and Goldsmid [20] have observed that porosity could reduce SiGe lattice thermal conductivity by phonon scattering. In another study, Goldsmid have reported that gas filled porosity may offer a promising way for improving TE materials properties [21]. Lidorenko et al. [22] have shown that the electrical to thermal conductivities ratio is maximal for a porosity of 10-25% for SiGe.

Many researchers have studied silicon powder densification [23, 24, 25, 26] as a model for covalent material. Still, the sinterability of silicon and of its alloys is not fully understood. It depends on chemical composition and powder morphology. Densification occurs only when atoms are transported from particles bulk to their surface. This takes place only by volume or grain boundary diffusion [27, 28, 29]. Therefore the identification of sintering mechanisms of SiGe is an important step to devise improvements. In that context, it has been preliminary reported that a silica layer could easily grow if the powder is stored or manipulated in an oxygen atmosphere. This silica layer strongly affects sintering mechanisms. Recently, Lebrun and coworkers [30, 31, 32] have reported that stabilizing this silica layer limits grain growth, in the case of pure silicon, by impeding surface diffusion which is a non densifying mechanism. In turn, this promotes volume diffusion and the control of the sintering atmosphere may lead to a gain of 15% in the final density. One purpose of this work is to investigate if an extension of these findings on pure silicon is possible on a SiGe alloy.

In the present paper, we report both on free and pressure assisted sintering experiments on n-type SiGe powders. Concerning sintering, we study the effect of powder oxidation and identify densification mechanisms. For HP, we propose a constitutive model to predict densification evolution as a function of process parameters, using a phenomenological approach. Finally, thermoelectric properties of hot pressed samples and the effect of porosity on the figure of merit are discussed.

2.2 Materials and methods

2.2.1 Powder preparation

N-type nanosilicon-germanium ($Si_{79.98}Ge_{20}P_{0.02}$) alloys were prepared by mechanical alloying (MA) from high purity silicon and germanium powders (99.9%). Phosphor lumps (chunks) were added for doping. Powder constitutive elements were weighed to the appropriate stoichiometric ratio. The mixtures were loaded into a stainless steel vial, with stainless steel balls (14:1 ball to powder weight ratio). All the above described powder preparation steps were carried out in a glove box under argon atmosphere. We used a RETSCH PM 100 equipment at 400rpm for MA operations. In order to avoid any temperature increase inside the vial, cooling for 2.5 minutes was performed every 5 minutes.

During the various stages of the process, the evolution of grain size, the alloy formation and the composition dispersion were studied using X Ray Diffraction (XRD). Patterns were collected using a BRÜKER D8 ADVANCE diffractometer operating with $CuK\alpha$ radiation (1,54052Å). The acquisition was performed every 0.05° . We studied the effect of ball size on crystallite size using three different ball diameters (5mm, 10mm, and 15mm). Grain size (G) was calculated using the Williamson-Hall method [33].

Cylindrical pellets with a diameter of 8mm and a mass of 0.5g were first shaped by cold uniaxial pressing at $\sim 150\text{MPa}$ for pressureless sintering experiments. Their green relative density (RD) was approximately 57%. For hot uniaxial pressing, 1g of powder was initially cold pressed in a graphite matrix (diameter: 10mm) to reach a 55% RD.

2.2.2 Free sintering

Thermogravimetric analysis (TGA) experiments were performed using a SETARAM Setsys apparatus with a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ up to a temperature of 1250°C . Temperature was monitored using a tungsten thermocouple (same as in pressureless sintering tests).

Dilatometric experiments were performed using a SETARAM TMA92 vertical dilatometer. The 0.5mg samples were placed in an alumina tube and shrinkage was measured with an alumina pushrod. Alumina plate was placed between the tested sample and the equipment to avoid any interaction.

Four heating rates were tested with a holding time of 1 hour up to 1250°C . Samples were then cooled at $50^\circ\text{C}/\text{min}$. Experiments were carried out under hydrogenated atmosphere (a gas mixture of He-4mol% H_2 with 2l/h gas flow).

The density of sintered samples was measured by Archimedes method using ethanol as the immersing liquid. This value was taken as a reference to analyze dilatometer data.

2.2.3 Hot pressing

The green body was uniaxially hot pressed in a graphite furnace under vacuum. The heating rate was $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to ensure high vacuum (10^{-5}mbar at 1100°C). A minimum pressure of 1.3MPa was maintained during heating and cooling phases. At the required temperature (T), the compaction pressure (Σ) is applied for a given dwell duration. Six thermocouples were used to control furnace temperature. The furnace temperature fluctuated within $\pm 3^{\circ}\text{C}$. After this dwell period, the sample was cooled at $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

The elastic compliance of the machine was measured using a fully dense samples. This compliance was subtracted from the total deformation measurement to obtain the precise height variation of the sample in situ.

Four samples with various densities were obtained by changing the dwell duration. These samples were prepared in order to follow the microstructure evolution and to study the effect of porosity on thermoelectric properties. Their characteristics are summarized in Table 2.2.3 and their thermoelectric behavior is reported in section 2.3.6. Quasi dense samples were also prepared and their TE properties were reported in a previous study [34]. In this study, the densification behavior of these dense samples is used to validate the constitutive model prediction (in section 2.3.5).

Table 2.2.3: Hot uniaxial pressing conditions

Samples	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Pressure (MPa)	Dwell time (min)	RD (%)
I	1140	30	5	77
II	1140	30	15	87
III	1140	30	120	98
IV	1220	30	10	99
V	1050	96	240	96

2.2.4 TE measurements

Thermal conductivity is estimated from an indirect measurement, thus leading to a rather large uncertainty ($\sim 10\%$) [35]. It is defined as : $\kappa(T) = C_p(T)d(T)\rho$. The thermal diffusivity (d) was measured with a commercial Laser-Flash-Apparatus (NETZSCH-LFA 457). The specific heat C_p was determined using the Differential Scanning Calorimetry method. Our measurements are in agreement with results reported in the literature for this alloy [36, 37, 38]. The evolution of density (ρ) with temperature is neglected. This induces an error, of less than 2% at 800°C.

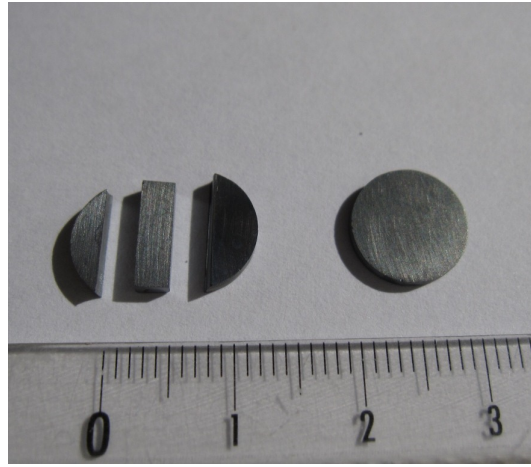


Figure 2.1: hot uniaxial pressed sample after cutting: bar for Seebeck and electrical conductivity measurements and disc for diffusivity

The Seebeck coefficient and the electrical conductivity were measured using a commercial instrument (ULVAC-Riko ZEM3 M8). Measurements were carried out from room temperature to 800°C with 100°C-steps. Additionally, Hall effect measurements were carried out at room temperature. We measured charge carriers concentration (nq) and their mobility (μ). The electrical conductivity can then be calculated using the following equation:

$$\sigma = nq \times \mu \quad (2.3)$$

For a better understanding of the effect of microstructure on the thermoelectric behaviour, microscopic investigations were realized both on powder before sintering and on the consolidated material, using SEM (HITACHI) and TEM (FEI TITAN) microscopes.

2.3 Results and discussion

2.3.1 Powder characterization

Mechanical alloying of SiGe powders was investigated for increasing milling times as showed on XRD patterns for 10mm ball (Fig.2.2). Peak lines of Si and Ge are continually attenuated from the beginning of MA and a flat SiGe peak starts merging. After ten hours of milling, the peak profile becomes tighter and no significant change occurs on the pattern. Additionally, after this duration, powders composition converges to a homogeneous alloy composition with 80% of Si and 20% of Ge. The dispersion of composition is approximately 1% for the studied area. Crystallite size evolution plot shows that the average size converge to a single value (9.7nm) after 10hours of milling (insert of figure 2.2). These findings are in agreement with Chen et al. study on similar SiGe composition [39].

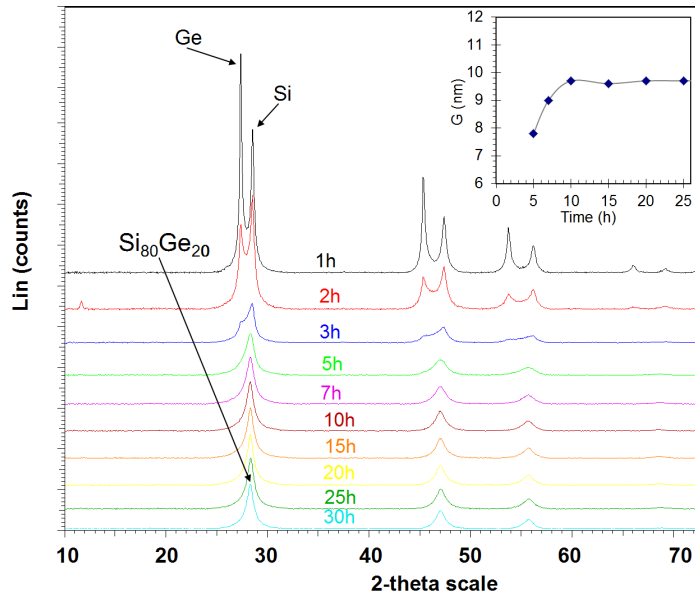


Figure 2.2: X-Ray diffraction patterns of n-type SiGe powder at increasing mechanical alloying times (from 1 to 30h) for 10mm balls.

The operations described above were repeated for the other tested ball sizes (5mm and 15mm). Results are summarized in table 2.3.1. It shows that complete MA duration increases with decreasing ball size. Nevertheless, powder crystallites become smaller and alloy dispersion is reduced with smaller balls. Thus, using smaller balls would appear optimal to produce nanopowder SiGe. However, in this study we have used 10mm balls to produce powders for pressureless sintering and hot uniaxial pressing studies. This ensure that the powders are more representative of typical cost effective processes.

Table 2.3.1: Ball size effect during MA.

ball size (mm)	MA duration (hour)	crystallite size (nm)	composition dispersion (%)
5	20	6,9	0,6
10	10	9,7	1
15	10	12	1,2

XRD analysis revealed also some evidence of microstrains in as-prepared powders. This is explained by the presence of dislocations and defects inside individual grains due to the severe plastic deformation generated by the MA preparation [40]. These microstrains become much attenuated after hot pressing depending on the temperature and the process pressure.

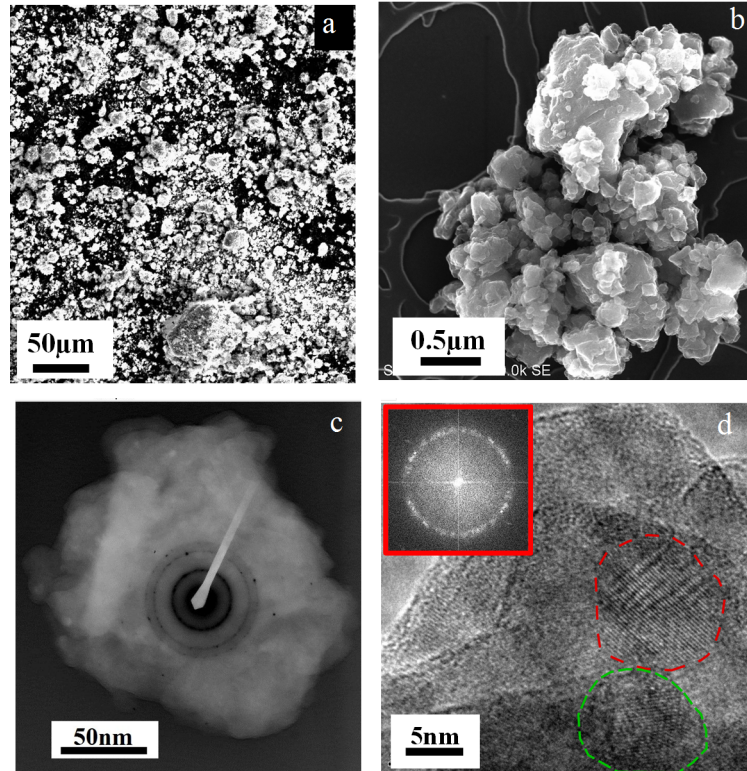


Figure 2.3: n-type SiGe powders observations at different scales : (a) SEM image at the agglomerates scale (b) aggregates (c) TEM and SADP (Selected Area Diffraction Pattern) at the particle scale (d) HRTEM image of a SiGe powder particle.

Microscopic investigation was realized on the alloyed powder (fig.2.3). It shows that particles have a non-uniform shape with a size ranging between 50nm and 2 μ m (fig2.3.b). Particles are aggregated and are forming large clusters. They are polycrystalline with small crystallites. TEM observations are in agreement with XRD analysis. It confirms that crystallite size is less than 10nm (Fig.2.3.d).

2.3.2 Free sintering results

Both Thermogravimetric and Dilatometric measurements for the 5°C/min cycle are plotted in figure 2.4a. Shrinkage starts at 950°C and continues up to a maximum threshold of 7.5% (410 μm). Shrinkage is accompanied by a mass loss which starts at a temperature 100°C above shrinkage initiation. The same behaviour has been observed on pure silicon powders in [30]. It may be attributed to the decomposition of the silica layer and evaporation of silicon oxide :



Although the starting powder is of a high purity, exposure to air during processing leads inevitably to the formation of a thin oxide layer on the particle surface. Since the surface to volume ratio is large due to the nanometric particles size, the amount of oxygen is not negligible (between 1.3 and 1.8 % by mass spectrometry).

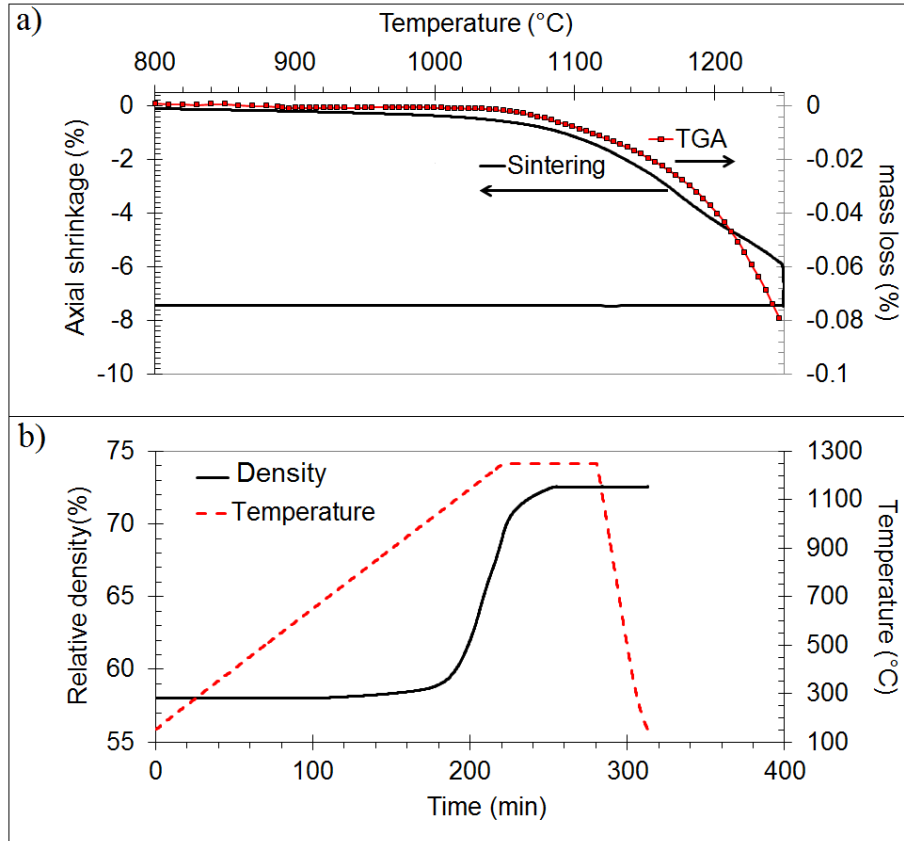


Figure 2.4: Pressureless experiments under 5°C/min heating rate and He-4 mol% H₂ : (a) thermogravimetric and dilatometric measurements (b) free sintering behaviour.

The relative density is calculated by taking into account the slightly anisotropic shrinkage during dilatometric experiments (fig 2.4.b). The maximal relative density is 72±1% and does not increase during the last 30min of the dwell stage. This is caused by a

change of microstructure shrinkage. Porosity curvature change reduces the driving forces of sintering and inhibits densification.

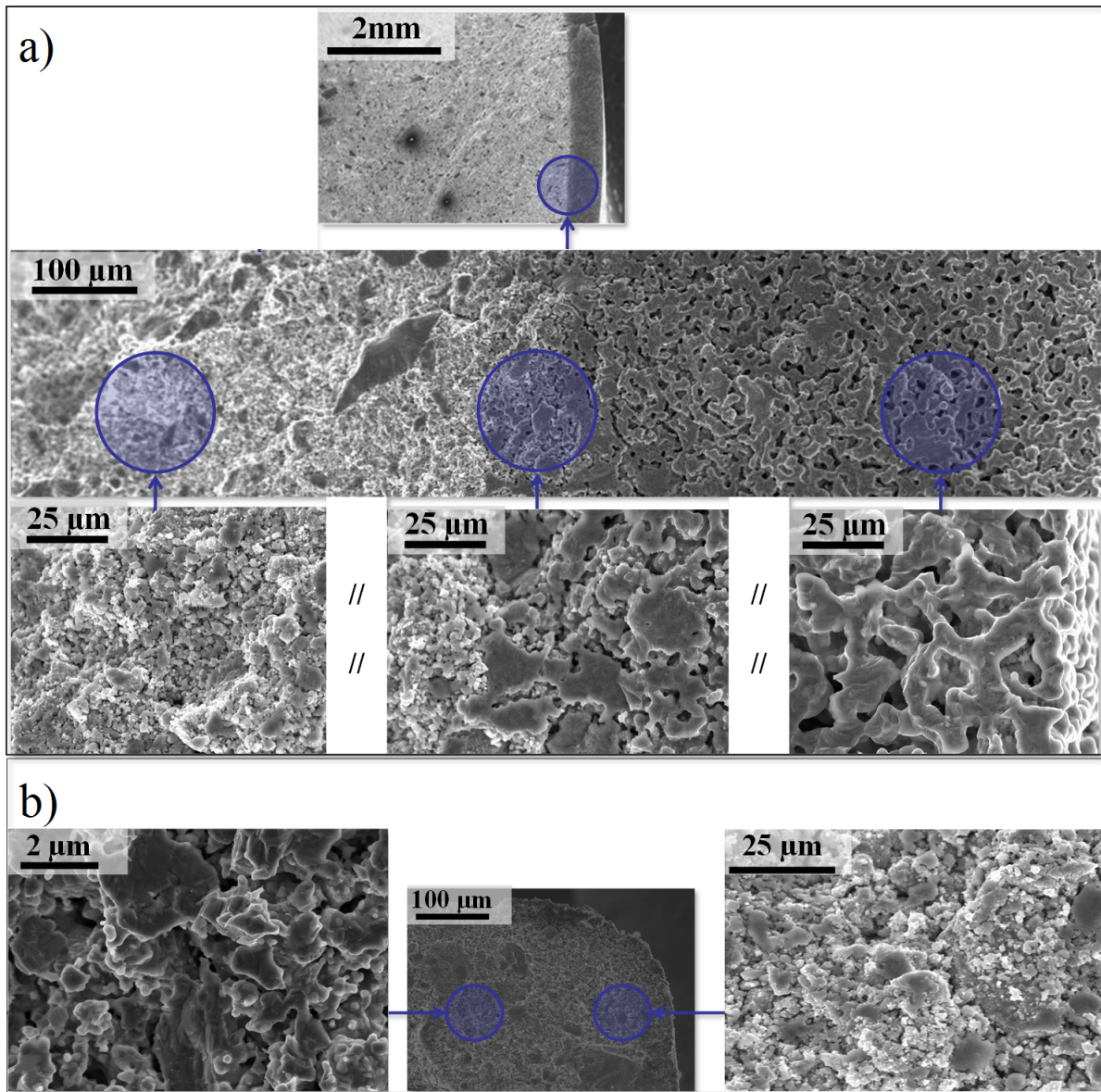


Figure 2.5: Microstructures of sintered SiGe showing the difference in microstructure between the periphery and the core of free sintered samples: (a) coarse pores under He-4 mol% H_2 atmosphere and (b) homogeneous microstructure under a dry gas by silica addition.

A sintering test under a dry gas was carried out to decouple the effect of the silica layer on densification. The silicon monoxide pressure that enables the stabilization of the silica layer is obtained by adding silica powder all around the SiGe specimen. This method is described in detail in [41]. The carried out resulting sample exhibits a RD of 74%. This value is consistently larger than values obtained under inert atmosphere (72.5%). Still, in any case dense samples were not achieved. A possible reason may be the large particles size distribution and their non-uniform morphology. It has been recognized that particles with concave curvature are not favourable for sintering [28].

Samples obtained via free sintering were fractured and observed by SEM (Fig2.5a). For the sample sintered under inert atmosphere, a zone with coarse grains is observed at the periphery of the sample. In this zone, which is approximately $500\mu\text{m}$ thick, a significant grain growth is observed. No grain growth is observed in the remaining of the sample. At the core of the sample, confined silica evaporation maintains a partial pressure favourable for lattice diffusion mechanism. In contrast, near the periphery, the silica layer can evaporate easily through open porosity. In this case, vapor transport or surface diffusion, which are non densifying mechanism, become dominant, thus leading to grain coarsening [42]. Coblenz [26] pointed out that vapor transport may be dominant for large silicon powder particle sizes (low chemical potential due to surface curvature), whereas surface diffusion would be the dominant transport mechanism. The same author [26] suggests that oxygen is surface active and is effective in inhibiting surface transport. This promotes shrinkage, underlining the beneficial role of oxygen. These observations are consistent with those of Möller and Welsh [24]. These authors obtained similar results on an ultrafine silicon powder (20 to 100nm particle size) sintered under vacuum conditions.

Observations realized on the sample sintered under a controlled SiO atmosphere confirms the effect of silica reduction (fig2.5.b). No coarsening is observed. The microstructure is homogenous and no difference is found between the periphery and the core of the sample. The added silica around the sample contributes to stabilizing the silica layer by maintaining the recurred effective partial pressure of Silicon monoxide as described by Lebrun and co-workers on pure silicon powder [30] [31]. These authors also reported that a higher density may be reached if sintering temperature is increased to 95% of the melting temperature.

Our observations corroborated by the literature tend to the conclusion that for free sintering the main mechanism may be volume diffusion.

2.3.3 Activation energy

The mechanisms described above are thermally activated. In general, neglecting the elastic contribution and assuming a deformation by creep of dense metal, a shrinkage rate equation may be written as a function of density, temperature, grain size and applied stress [43]:

$$\dot{\epsilon}_v = f(\rho) A \frac{\exp(-Q/RT)}{T} \frac{(\Sigma_{app})^N}{G^n} \quad (2.5)$$

Where $f(\rho)$ is a density dependent function, Q is the activation energy of the mechanism controlling densification, R is the gas constant, G is the grain size, A is a kinetic term which can be linked to the microstructure, n is the apparent grain size exponent, and N is the apparent stress exponent. For sake of simplicity, N is fixed to 1 assuming a linear relation between stress and strain rate tensors. Σ_{app} is the applied stress, in the pressureless sintering it is equal to the sintering stress Σ_s . Σ_s is defined as the tensile stress which would have to be imposed to inhibit shrinkage.

Four pressureless sintering experiments were performed at different heating rates (5, 10, 20 and 40°C/min). Using the method reported in [44], activation energy is estimated from the isodensity lines in figure 2.6. Strain rate equation to analyze data was from the following relationship:

$$\dot{\epsilon}_v = -\frac{1}{\rho} \times \frac{d\rho}{dt} \quad (2.6)$$

The final relative density was found to be independent of the heating rate. Shrinkage measurements shown used for figure 2.6 are averaged on the whole sample including both the periphery and the core. As confirmed by figure 2.5 grain growth can be neglected since it occurs in a limited zone. A value of 390 ± 30 KJ/mol is estimated for the activation energy (Q_{volume}) from the curve slopes (fig 2.6). Although not close, this value is of the same order as those reported in the literature for Silicon lattice diffusion [24] (470 ± 50 KJ/mol). Additionally, measured activation energy is close to the activation energy of Ge diffusion in Silica (375 KJ/mol, 3.9 eV) [45]. Thus, the sintering mechanisms responsible for densification of Si-Ge may then be both diffusion of Ge in silica at the grain boundary and also lattice diffusion.

Densification during free sintering may come to an end no more silica is available to promote acting mechanisms and/or when curvature of particles changes and reduces the driving forces. Thus, hot pressing is the required route to densify SiGe by diffusion through grain boundary.

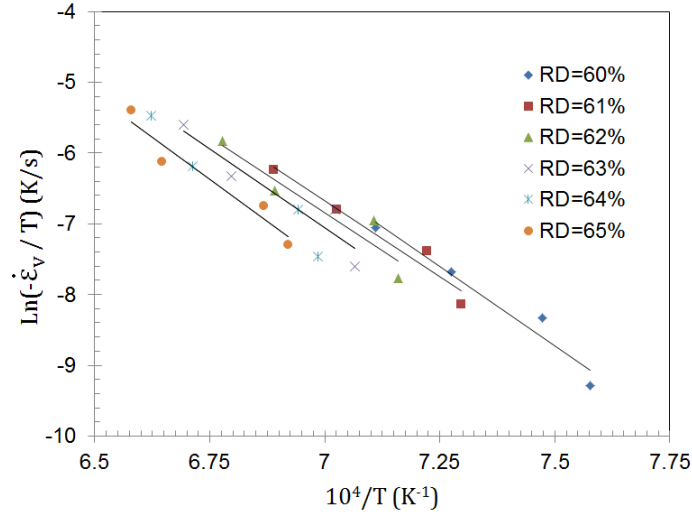


Figure 2.6: Plot for the estimation of the activation energy from the slope of isodensity lines at four heating rates: 5, 10, 20 and 40°C/min

2.3.4 Hot pressing behavior

To achieve dense samples, hot uniaxial pressing experiments have been carried out at several temperature and pressure combinations. Below 1050°C and 30MPa, full density could not be reached even after four hours of dwelling. For 1140°C and 96MPa, a rapid densification was obtained with limited grain coarsening (comparing to previous conditions). Interrupted pressing were performed to follow densification and grain coarsening by XRD. Grains growth is modelled using a generic equation proposed in [46] to model normal growth for metals and alloys:

$$(GG_0)^{1/n} = C \exp(Q_{app}/RT)t \quad (2.7)$$

Where G and G_0 are the mean grain size and initial grain size, respectively. n is the time exponent, t is the isothermal annealing time, Q_{app} is the apparent activation energy for grain growth, R is the gas constant and C is a kinetic constant. Figure 2.7 shows the experimental grain size evolution together with a fit to equation 2.7.

In accordance with sintering results described in section 2.3.2, the relative density increases only by a small percentage during heating (3 to 5%). When stress is applied during the dwell stage, a rapid densification occurs. The last stage of densification is characterized by slow densification due to the presence of close porosity [28]. Grain coarsening is significant during the temperature-pressure dwell stage and grain growth is not considered during heating (G_0 is thus the grain size after heating). Figure 2.7 indicates that grain size evolves similarly to density and that grain coarsening is not affected by long dwell time. Comparing figure 2.7.a and 2.7.b, we conclude that increasing dwell

temperature leads to higher densities even with a lower applied stress. However, this density gain is achieved at the cost of a more pronounced grain growth.

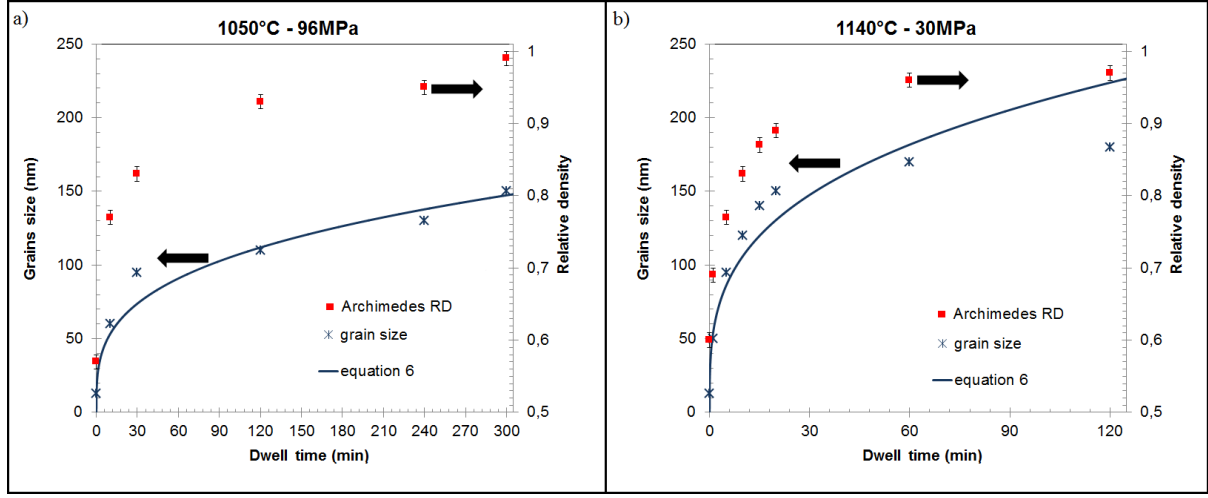


Figure 2.7: Grain size evolution during hot pressing as a function of the dwell time (a) at 1050°C under 96MPa and (b) at 1140°C under 30MPa. Fixed parameters to fit XRD measurement are: $C=2.10^8\text{s}^{-1}$, $Q_{app}=310\text{KJ/mol}$, $n=0.3$, $G_0(1140^\circ\text{C})=20\text{nm}$ and $G_0(1050^\circ\text{C})=40\text{nm}$.

2.3.5 Constitutive model for densification

Constitutive equations that aim at model powder densification, have the a form which is generally close to equation 2.5. When sintering is assisted by an additional stress ($\underline{\Sigma}$), the apparent stress can be written [47]:

$$\underline{\Sigma}_{appij} = \underline{\bar{\Sigma}} + g(\rho)\left(\frac{tr(\underline{\Sigma})}{3} + \Sigma_s\right)\delta_{ij} \quad (2.8)$$

Where $\underline{\bar{\Sigma}}$ is the deviatoric stress tensor, $g(\rho)$ is a density dependent function and Σ_s is an hydrostatic stress due to the thermodynamic forces associated to sintering. Several researchers have studied evolution of Σ_s with the density and several material properties and particles morphology. Various expressions, identified experimentally or numerically have been reported [48] [49] [50]. Using viscoplastic simulations based on the finite element method, Shinagawa has proposed the following relationship [47]:

$$\Sigma_s = \frac{4\gamma}{R}\rho^5\left[\frac{\rho(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho)}\right]^{1/3} \quad (2.9)$$

Where γ is the surface tension and ρ_0 is the initial relative density. It was also proposed that $f(\rho)$ and $g(\rho)$ can be written as : $f(\rho) = \frac{1}{2\rho^4}$ and $g(\rho) = \frac{12.5(1-\rho)}{9}$ [47]. Using these definitions and assuming a stress exponent N equal to 1, equation 2.5 may be written:

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{A \exp(-Q/RT)}{2\rho^4 T G^n} \left[\bar{\Sigma} + \frac{12.5(1-\rho)}{9} \left(\frac{\text{tr}(\Sigma)}{3} + \Sigma_s \right) \delta_{ij} \right] \quad (2.10)$$

On the other hand, from equation 2.10, the axial viscosity defined as $\eta = \frac{\dot{\varepsilon}_{zz}}{\Sigma_{zz}}$ and depending on the active diffusive phenomena. We define an equivalent viscosity η_{eq} :

$$\eta_{eq} = \frac{T \exp(Q/RT) G^n}{A} \quad (2.11)$$

where Q is the activation energy of the dominant densifying mechanism: $Q = Q_{volume}$ during heating and $Q = Q_{GB}$ during hot pressing when grain boundary diffusion is the dominant.

Using equation 2.10 and equation 2.8 the density may be calculated as a function of time for a given compaction stress and temperature. Model results are compared to experiments on figure 2.8. Here the kinetic term A is taken 0.2×10^{15} at 1050°C and 0.5×10^{15} at 1140°C . The activation energy while heating is 390KJ/mol since the active mechanism is lattice diffusion and 310KJ/mol during the dwell. Grain coarsening is also activated when a compaction stress is applied, using equation 2.7.

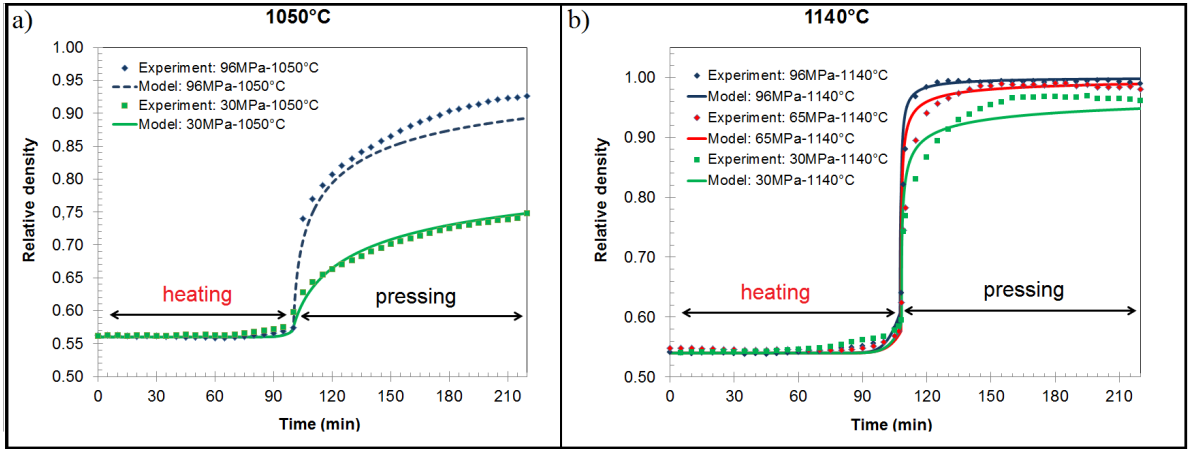


Figure 2.8: Typical densification curves at different hot pressing cycles (a) at 1050°C and (b) at 1140°C : points represent experimental data and lines represent model predictions

Model results are in reasonable agreement with hot pressing experimental data. Densification while heating is correctly reproduced. When a stress is applied, sensibilities to temperature and stress are coherent with experimental results. However for long times, at the end of densification, the model underestimates the achieved density. This is because it overestimates grain size by using equation 2.7 (see Fig.2.7). A better grain coarsening description should certainly improve the model accuracy in that regard. Still, material viscosity could be identified using method described by Bouvard and co-workers [52] to give a physical signification to kinetic constants.

For sake of simplicity, our model is based on a Newtonian constitutive equation which assumes that the stress level is small enough that it can be linearly related to strain rate. However for temperatures closer to the melting temperature, this hypothesis is not valid any more. In that case, the use of a temperature dependent stress exponent may improve the model prediction in this range of temperatures. The proposed equation may be implemented into a finite element code to investigate shape change during hot pressing [53].

2.3.6 Thermoelectric properties

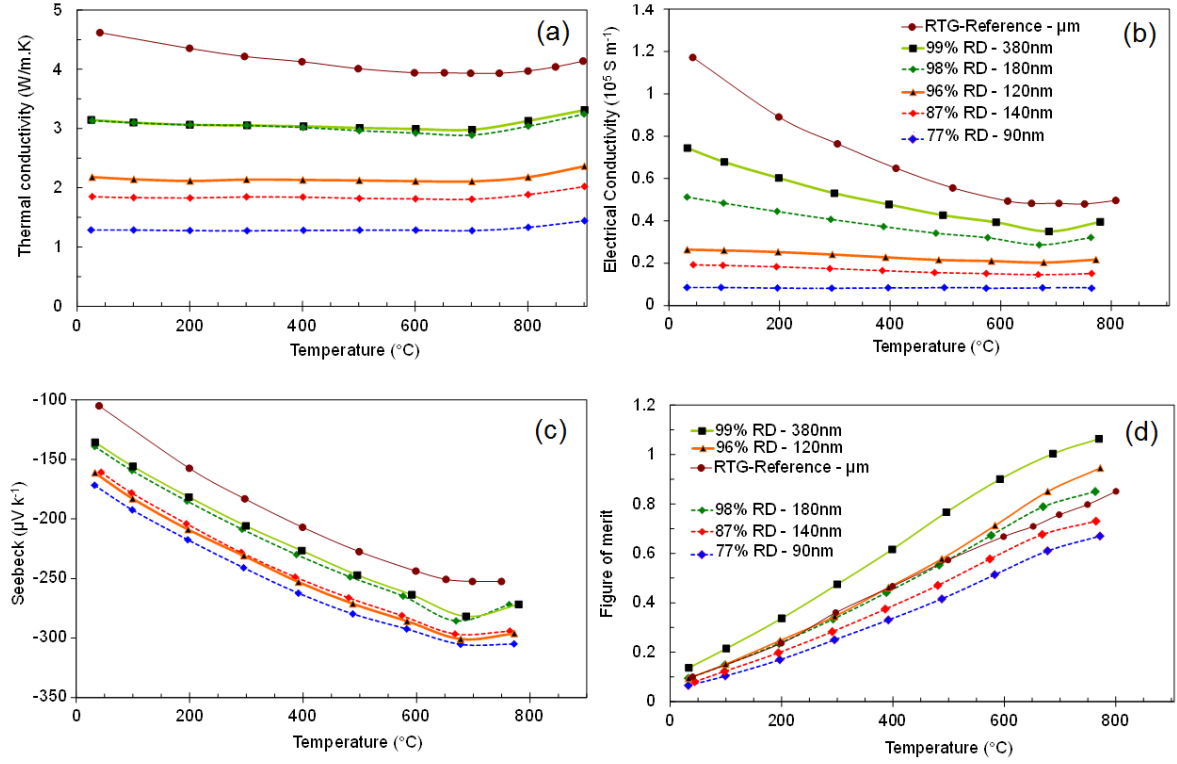


Figure 2.9: Thermoelectric properties of hot pressed n-type SiGe as a function of the temperature: from room temperature to 800°C

The data from RTG sample used by NASA for space mission are chosen as a reference for comparison with our data (Fig.2.9). The RTG sample had a large grain size (1 - 10 μm), are fully dense and exhibit an optimized doping level ($\sim 2.2 \cdot 10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$) [16].

Comparing to RTG sample, thermal conductivity is significantly lower in the nanostructured samples investigated here, leading to a higher figure of merit. This result is explained by the nanostructuring effect due to a small grain size (lower than the phonon mean free path) which promotes phonon scattering.

Figure 2.9.a indicates that thermal conductivity decreases with relative density. This is coherent with the fact that (neglecting radiation) porosity is efficient for phonon scattering.

Similarly, figure 2.9.b shows that electrical conductivity decreases with RD. This has been explained by a decrease of the relaxation time in nanoporous media [58]. Additionally, Hall Effect measurements in table 2.3.6 show that carriers concentration is highly decreased for porous samples. Table 2.3.6 shows also that the doping level of our sample is lower than the optimal value. Increasing the doping level with the porosity

may be a promising way to maximize electron transport. These points associated with a higher interface density leads to a significant electrical conductivity drop compared to the RTG value.

The absolute value of the Seebeck coefficient increases till the temperature of 700°C where it levels off. The absolute value of the Seebeck coefficient also increasing with increasing porosity. This finding is consistent with experimental data of Cho and Park [57] on $\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06}\text{PSi}_2$ and modelling results of Lee et al. [58] on nanostructured SiGe .

Thermoelectric properties of other samples were reported in previous publication [34].

Table 2.3.6: Room temperature Hall effect measurements.

Samples	Mobility ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Carriers concentration ($10^{19}.\text{cm}^{-3}$)	G (nm)	RD (%)
I	124	0.47	90	77
II	97	1.26	140	87
III	92	3.3	180	98
IV	75.6	6.14	380	99
V	44.1	3.22	120	96

Finally samples IV and V exhibit a good figure of merit of the order of 1 at 800°C. This is close to the best values obtained by Spark Plasma Sintering (SPS) on n-type SiGe nanostructured material [55, 56, 16]. A few percent of porosity lead to a ZT with same order (sample V). Figure 2.9.d shows that an large amount of porosity proportion does not lead to any enhancement of the figure of merit. Experimental data on SiGe of Lidorenkio et al. [22] show an increase of the electrical to thermal conductivity ratio with the porosity, expecting a beneficial effect. However, we measured a decrease of this ratio leading to decrease of ZT with porosity. This conclusion is in agreement with Lee et al modelling [58]. In their study, these authors nano-porosity of size of the order of the mean free path of charge carriers (5 nm) highly decrease the electrical conductivity leading to low figure of merit. Building on Lee et al. [58] conclusions, our porous samples may contain porosities with the size of electrons mean free path.

SEM observations performed on porous samples reveal the presence of two scales of porosity: macroporosity (larger than several micron) and nanoporosity (lower than one micron)(Fig2.10). Other investigations are required to estimate the size of small porosity. Nanoporosities should be beneficial since their size is lower than the phonon mean free path (200-300 nm). Inversely, macroporosity is detrimental since it affects both conductivities.

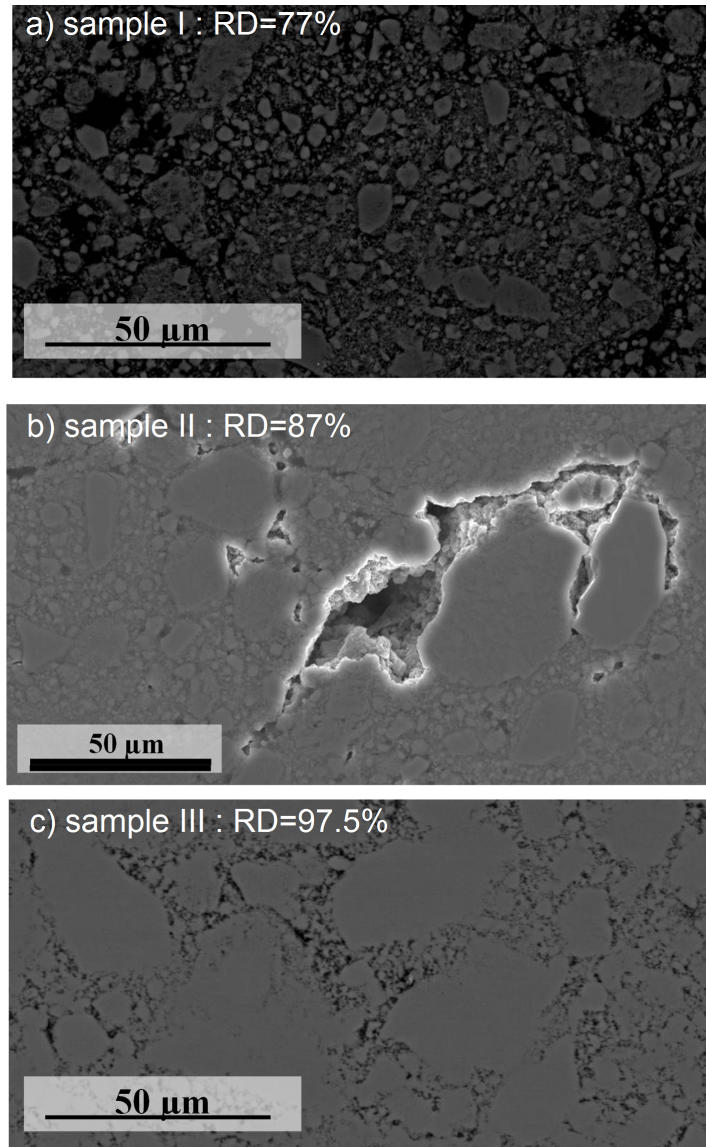


Figure 2.10: Evolution of porosity of hot pressed samples: (a) and (b) presence of macroporosity in low density samples (c) residual porosity less than one micron

The observed grain size by TEM is in agreement with DRX measurement with grain size ranging between 100 and 300nm (Fig 2.11a). In addition, microstructure investigations show the formation of twins (Fig 2.11b). Their density is high. These special grain boundaries promote phonon scattering [60].

We also found SiO_2 oxides inside the SiGe matrix (Fig 2.11c). It have been reported that hot pressed SiGe samples contain 1 to 4% of oxygen due to manufacturing process and oxides may reduce the electrical conductivity especially if they are forming a layer on the surface of the grains [54]. These oxides can have a beneficial effect on thermal conductivity but they may also reduce carrier mobility due to their presence at grain boundaries [56].

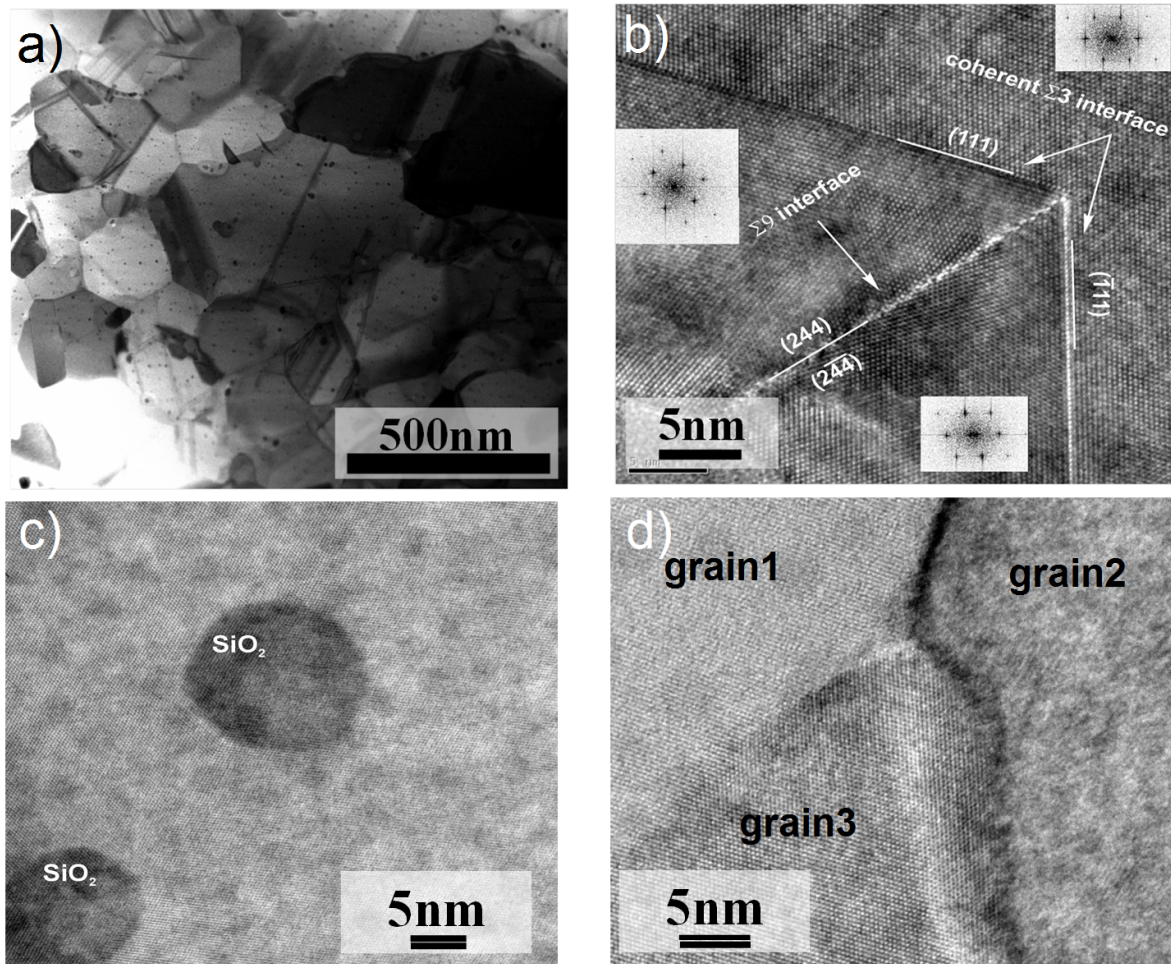


Figure 2.11: Microscopic investigation: (a) SEM image of twined grains (b) HRTEM images showing the formation of coherent and incoherent interfaces (c) presence of oxide (d) grain boundary

2.4 Conclusion

Densification of n -type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ was investigated in this paper. The effect of process parameters on microstructure evolution was analyzed. TE properties of dense and porous alloys were measured and the main conclusions are the following:

1) Providing a sufficient MA duration, decreasing ball size leads to a better grain refinement with a more homogeneous alloy.

2) Pressure-less sintering of silicon-based alloys remains difficult even with controlling the Silicon monoxide pressure. It does not allow for a sufficiently large RD to be reached (74%). Free sintering can be a promising process to prepare bulk SiGe, providing the starting powder particle size is further reduced and a more homogenous particles morphology is obtained.

3) Silica plays a role during sintering of Si-Ge by inhibiting surface diffusion and then grain coarsening without densification. It appears that silica allows grain boundary diffusion of Ge in silica and promotes lattice diffusion.

4) Densification is not complete during sintering because vapor transport overcomes grain boundary diffusion kinetics. Enhancement of grain boundary diffusion kinetics using hot pressing methods is required to reach higher densities.

5) A creep flow model has been proposed. Its parameters have been identified from experimental data taking into account grain coarsening. The predicted densification behavior is in a good agreement with the experiments and may be used for controlling the microstructure and guiding pressure assisted densification processes.

6) The TE properties of dense samples are close the best reported samples for this type of alloy. However, for porous samples, a clear decrease of the figure of merit has been observed.

For sintering experiment, it is expected that increasing green density may contribute to increase the final density. Progressive precipitation of silica in the matrix (TEM images) would eventually impede diffusion of Ge at the grain boundary. Further investigation on the value of activation energy may give more precision on densification mechanisms.

For TE properties, actual processing did not leads to the required porosity size. One alternative way could be the use of porogen agent to obtain controlled porosity size (100-500nm). Other promising way to disperse phonons without affecting electrons could be the addition of nano-inclusion [59].

These results could be helpful for a better understanding of n -type SiGe densification. A natural extension of this work is to study to the P -type SiGe densification. In this chapter we emphasized the role of porosity of thermoelectric properties. In the next chapter we will put more focus on the role of grain size.

Bibliography

- [1] Thermoelectric Handbook—Macro- to Nano-, Edited by D.M. Rowe, 2006.
- [2] C. Wood, Rep. Prog. Phys. 51 (1988) 459–539.
- [3] Sandia National Laboratory Report SLA-74-0046, (1974).
- [4] C. M. Ghandari and D M. Rowe, Contemp. Phys. 21, (1980).
- [5] C. B. Vining and J.-P. Fleurial, A Critical Review of Space Nuclear Power and Propulsion 1984–1993 AIP, New York, (1994) p. 87.
- [6] G. Chen, A. Narayanaswamy, C. Dames, Superlattices Microstruct. 35 (2004) 161–172
- [7] S. B. Riffat, Xiaoli Ma, Appl. Therm. Eng. 23 (2003) pp913-935
- [8] L. E. Bell, Science , 321 (2008) p1457.
- [9] D. M. Rowe, v. s. Shukla, N. Savvides, Nature 290 (1981)
- [10] G. A. Slack in Thermoelectric Handbook - Macro to Nano, Edited by DM Rowe (2006).
- [11] Orest M. Ivasishin, V.M. Anokhin, A.N. Demidik, Dmytro G. Savvakín , Key Eng. Mater. 188 (2000) pp 55-62.
- [12] R. M. Davis and C.C. Koch, Scripta Metall. 21 (3), (1987).
- [13] J. L. Harringa and B.A. Cook, Mater. Sci. Eng. B 60 (1999) pp137–142.
- [14] N. Savvides, H. J. Goldsmid, J. Mater. Sci. 15 (1980) pp594-600
- [15] M. Belmonte, J. González-Julián, P. Miranzo, M.I. Osendi J. Eur. Cera. Soc. 30(14) (2010) pp2937–2946.
- [16] Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen and Z . Ren, Adv. Funct. Mater 20 (2010) pp357–376.
- [17] W.S.CHO, J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 11 (2000) pp319-324.

-
- [18] K.-W. JANG and D.-H. LEE, in Proceedings of the Twelfth International Conference on Thermoelectrics, Yokohama, edited by K. Matsuura (the Institute of Electrical Engineers of Japan, (1993) p. 115.
- [19] A.D.Terkhov and E.M.Sher, Effective thermal conductivity and electrical conductivity of anisotropic Solids of low porosity, *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, 30(4) (1976)
- [20] N. Savvidest and H. J. Goldsmid *J. Phys. C: Solid State Phys.* 13 (1980) pp4657.
- [21] H. J. Goldsmid, *Materials* 2 (2009) pp903-910.
- [22] N. S. Lidorenko, O. M. Narva, L. D. Dudkin et R. S. Erofeev, *Inorg. Mater.* 6 (12) (1970) pp1853.
- [23] C. Greskovich, J. H. Rosolowski, *J. Am. Ceram. Soc.* 59(7-8) (1976) pp336–343.
- [24] H. J. Möller, G. J. Welsh, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) pp320–325.
- [25] W.M. Robertson, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) pp9–13.
- [26] William S. Coblenz, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) pp2754-2764.
- [27] F. B. Swinkels and M. F. Ashby, *Acta. Metall* 29 (1980) pp259-281.
- [28] Suk-Joong L.Kang Sintering, Densification, Grain Growth, and Microstructure Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP 30 Corporate Drive, Burlington, MA 01803 First published 2005
- [29] R. L. Coble, *Appl. Phys.* 32(5) 1961.
- [30] J.M. Lebrun, C. Pascal, J.M. Missiaen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 (5) (2012) pp1514–1522.
- [31] J.M. Lebrun, C. Pascal, J.M. Missiaen, *Mater. Lett.* 83 (2012) pp65–68.
- [32] J-M Lebrun, J.M. Missiaen and C. Pascal, *Scripta Mater.* 64 (2011) pp1102–1105.
- [33] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.* 1 (23), (1953).
- [34] A. C. Kallel, G. Roux, C.L. Martin, *Mater. Sci. Eng. A* 564 (2013) pp65–70.
- [35] A. Jacquot, H.-F Pernau, J.König, U. Nussel, M. Bartel, D. Ebling, M. Jaegle, 8th ECT, (2010).
- [36] T. Amano, B.J Beaudry and K.A Gschneidner, *J.Appl. Phys.* 62 (3) (1987) pp819-823.

- [37] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman and D. S. Beers, J. Appl. Phys. 35 (10), (1964).
- [38] H. R. Meddins and J. E. Parrott, J. Phys. C: Solid State Phys. 9, (1976).
- [39] Y. A. Chen, C. R. M. Silva, D. M. Rowe, Mater. Sci. Forum 660-661 (2010) pp341-346
- [40] H. Bakker, L. M. Di, Mater. Sci. Forum 27 (1994) pp88–90.
- [41] J-M. Lebrun, Étude des mécanismes d’oxydation et de frittage de poudres de silicium en vue applications photovoltaïques, PhD thesis (2012).
- [42] N. J. Shaw and A. H. Heuer, Acta Metall., 31(1) (1983) pp55–59.
- [43] A.K. Mukherjee, J.E. Bird, J.E. Dorn, Trans. ASM 62 (1969) p155.
- [44] R. Raj , J. Am. Ceram. Soc. 72(5) 1990.
- [45] Ogino, M. and Oana, Y. and Watanabe, M. , Phys. Status Solidi (a) 72(2) 1982 pp535-541.
- [46] H. Hu and B. B. Rath, Metall. Trans. 1, 318 (1970).
- [47] K. Shinagawa, Comp. Mater. Sci. 13 (1999) pp276-285.
- [48] J. Svoboda, H. Riedel, H. Zipse, Acta metall. mater. 42 (1994) p435.
- [49] A.S. Helle, K.E. Easterling, M.F. Ashby, Acta metall. 33 (1985) p2163.
- [50] R.M. McMeeking, L.T. Kuhn, Acta metall. mater. 40 (1992) p961.
- [51] F. Wakai , Y. Shinoda, T. Akatsu, Acta Mater. 52 (2004) pp5621–5631.
- [52] H. Kim, O. Gillia, D. Bouvard J. Am. Ceram. Soc. 23 (2003) pp1675–1685.
- [53] Kim, H. G., Gillia, O. G., Doremus, P. and Bouvard, D. Int. J. Mech. Sci 44 (12) (2002) pp2523–2539.
- [54] G. A. Slack and M. A. Hussain, The maximum possible conversion efficiency of sili-congermanium thermoelectric generators, J. Appl. Phys., Vol. 70, No. 5, 1 September (1991).
- [55] J. Yang and T. Caillat, MRS Bull. 31 (2006) 224.
- [56] C. B. Vining, W. Laskow, J. O. Hanson, R. R. Van der Beck, and P. D. Gorsuch, J. Appl. Phys. 69 (1991) p4333 .

- [57] W.S.Cho and K. Park, Thermoelectric properties of porous n-type $\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06}\text{PSi}_2$ compounds prepared by pressureless sintering, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS 11, (2000) 319-324
- [58] H. Lee, D. Vashaee, D.Z. Wang, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, et G. Chen, J.Appl. Phys. 107 (2010).
- [59] N. Mingo, D. Hauser, N. P. Kobayashi, M. Plissonnier, and A. Shakouri, Nano Lett. 9(2) 2009.
- [60] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, et Z. F. Ren, Appl. Phys. Letters 93 (2008).

Chapter 3

Mechanical and Thermoelectric Properties

Abstract : The thermoelectric behavior, mechanical properties and microstructures of bulk n-type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ samples prepared by mechanical alloying (grain size $\leq 200\text{nm}$) and hot pressing are investigated. The measured figure of merit (ZT) is approximately 1 at 800°C . The Young's modulus measured by acoustic echography, four point bending test and nanoindentation is estimated to be 143GPa for dense sample. Bulk hardness, determined by nanoindentation is 14.5GPa (at 0.1N load). Fracture toughness estimated by Vickers indentation method assuming Palmqvist cracks system is around $1\text{MPa}\sqrt{m}$.

Résumé du chapitre

Actuellement, en thermoélectricité, la plupart des études sont orientées vers la conception et l'élaboration de nouveaux matériaux ayant un facteur de mérite élevé. Un grand effort est consacré dans ce sens où l'on cherche essentiellement à augmenter le rendement à l'échelle du laboratoire. Cependant, le déploiement massif des applications thermoélectriques (TE) passe par une meilleure fiabilité des modules thermoélectriques sur une longue durée (pour des raisons d'amortissement économique). Pour cela il est indispensable de compléter l'étude thermoélectrique par une étude mécanique souvent absente. En effet, la fragilité de certains des matériaux composants peut freiner leurs usage dans les modules thermoélectriques.

Opérant à des gradients de température élevés et en cyclage thermique, les modules thermoélectriques subissent des contraintes induites par la dilatation différentielle des jambes de type N et type P. La sublimation du matériau peut aussi intervenir sous l'effet de la température pendant une longue période. Ces conditions de fonctionnement, peuvent entraîner la dégradation du matériau et l'apparition de fissures¹. Une meilleure caractérisation mécanique de ces matériaux s'impose pour mieux concevoir les modules TE. Il existe des études sur des matériaux thermoélectriques "classiques" (PbTe², Bi₂Te₃³). Cependant, nous n'avons trouvé que peu de données sur les propriétés mécaniques du SiGe nanostructuré qui est notre matériau d'étude^{4,5}.

Les propriétés mécaniques qui sont déterminées dans ce chapitre seront par ailleurs utilisées pour alimenter nos simulations numériques au chapitre suivant. Ces dernières ont pour objectif de modéliser le comportement de nos poudres lors de la densification.

Dans ce chapitre, les essais qui nous ont permis de déterminer le module d'Young, le coefficient de Poisson, la dureté et la ténacité sont décrits. On présente les propriétés thermoélectriques de plots de SiGe type N préparés par compaction uniaxiale à chaud. Le contrôle du cycle de densification nous a permis d'obtenir des échantillons denses avec une taille de grain inférieure à 200nm. Cette nanostructuration a permis de diminuer la conductivité thermique en dispersant d'avantage les phonons, principaux transporteurs

1. E. D. Case, *J. Elec. Mater.* **41** (6) (2012) 1811-1819

2. J. E. Ni, E. D. Case, Kristen N. Khabir, R. C. Stewart, C.I. Wu, T. P. Hogan, E. J. Timm, S. N. Girard, M. G. Kanatzidis, *Mat. Sci. and Eng. B* **170** (2010) 58

3. L.D. Zhao, B. Zhang, J. Li, M. Zhou, W. Liu, J. Liu, *J. Alloys Compds.*, **455** (2008) 259-264

4. V. Ravi, S. Firdosy, T. Caillat, E. Brandon, K. Van Der Walde, L. Maricic and A. Sayir, *J. Electron. Mater.*, **38**, 7 (2009)

5. J. R. Gladden, G. Li, R. Adebisi, S. Firdosy, T. Caillat, and V. Ravi, *Phys. Rev. B*, **82**, (2010) 045209

de la chaleur dans ce type d'alliage semi-conducteur. Il en a résulté une augmentation du facteur de mérite. Sa valeur atteint l'unité à 800°C. Ce résultat est en accord avec les mesures rapportées dans la littérature pour cet alliage.

L'étude expérimentale qui a permis l'obtention des résultats présentés dans ce chapitre est détaillée dans l'annexe B ([.2](#)).

Thermoelectric and Mechanical Properties of a Hot Pressed Nanostructured n-type Si₈₀Ge₂₀ Alloy

3.1 Introduction

Waste of heat recovery for power generation reduces carbon emission and increases thermic engines/plants efficiency. Thermoelectric (TE) devices provide a reliable solution for this application [1]. Operating under a temperature gradient, they can produce an electrical potential with no moving part. However, the efficiency of such devices is directly dependent on the dimensionless figure of merit: $ZT = S^2\sigma/\kappa T$, where S , σ , κ and T are the Seebeck coefficient, the electrical conductivity, the thermal conductivity and the absolute temperature, respectively.

Zone leveled large SiGe crystals have attracted attention for thermoelectric power generation at high temperatures since the early 1960's with NASA Radioisotope Thermoelectric Generators (RTG) [2, 3]. For practical applications, polycrystalline nanostructured SiGe bulk is more promising due to its higher efficiency [4, 5]. In that case, nano-grained bulk should exhibit grain size below phonons mean free path, thus reducing lattice thermal conductivity by phonons scattering [6]. Furthermore, powder metallurgy offers a flexible and low cost process. For SiGe, TE behavior is well established and new research avenues are still proposed to enhance its TE properties [7].

TE materials are subjected to mechanical loading, vibration and thermal cycling in operating conditions. In TE modules, TE material is assembled with a metallic electrical conductor and failure is often caused by brittle fracture resulting from thermal expansion mismatch [8]. The identification of their mechanical properties is thus essential for machining TE legs and designing based modules. Other important thermoelectric materials have been studied in that respect [9, 10, 11]. Mechanical properties of Si, Ge, SiGe zone leveled large crystals, or SiGe superlattices are well established [12, 13, 14]. Gladden et al [15] have determined the elastic moduli of nanostructured bulk Si₈₀Ge₂₀ at high temperature, Ravi et al [16] studied its thermal expansion but other mechanical properties (toughness, hardness) of this nanostructured material are not completely investigated. In particular, the effect of grain size on these properties has not been characterized. The aim of this paper is thus to determine the elastic moduli, the hardness and the toughness of a nanostructured bulk n-type Si₈₀Ge₂₀ alloy prepared by hot pressing. These data should be helpful for engineering and modeling purposes. Besides, for sake of completeness, the TE properties of the investigated samples are also presented.

3.2 Experimental procedure

The starting powder is an n-type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ prepared by high energy ball milling [17]. Transmission electron microscopy (TEM) (Fig. 1a) and X Ray Diffraction (XRD) analysis (Fig. 1b) reveal that particles are polycrystalline with nanometric domains smaller than 10nm. The composition is homogeneous with less than 0.6% dispersion, which may induce a small error on density estimation ($\pm 0.02 \text{ g/cm}^3$). Bulk samples were prepared from the alloyed powder with two techniques: Hot Uniaxial Pressing (HUP) and Hot Isostatic Pressing (HIP). Processing conditions are summarized in Table 3.2. The five HUP specimens were pressed in a graphite die at high temperature under vacuum conditions. Heating and cooling rates were 10K/min and 40K/min, respectively. Cylindrical samples with 10mm diameter (1 gram) were obtained. Bars were prepared by HIP. Symmetrical bending tests ($46 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$) have been carried out on bar samples also obtained by HIP. Due to the material brittleness, only ten bending specimens were prepared following recommendations described in [18], in particular concerning rectification and chamfer dimensions.

Table 3.2: Hot pressing conditions and preliminary measurements of the prepared samples.

Samples	Technique	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Dwell (min)	Relative density $\pm 0.5\%$	Grain size (nm)
I	HUP	1050	100	30	83.2	88
II	HUP	1140	30	15	87.2	150
III	HUP	1140	30	120	97.4	180
IV	HUP	1140	100	120	98.6	140
V	HUP	1050	100	240	96.1	120
VI, VII	HIP	1100	140	60	95.7	90
VII, IX	HIP	1100	140	60	95.7	90

Williamson-Hall method [19] with peak broadening from XRD pattern was used to compute the average grain size of consolidated samples. It ranges from 88nm to 180nm depending on process conditions. Measurements are in good agreement with SEM images (Fig. 1c and Fig. 1d). The density of the sintered sample was measured with Archimedes method, using ethanol immersion technique. The relative density was computed from the alloy theoretical density obtained from XRD analysis ($2.96/\text{cm}^3$ at room temperature).

TE properties of nearly dense HUP sample (III, IV, V) were measured for ZT calculation. The thermal diffusivity (d) was carried out with a commercial Laser-Flash-Apparatus NETZSCH-LFA 457. The specific heat (C_p) was determined from literature [20], neglecting the density (ρ) change with temperature (error of less than 2 % at °C).

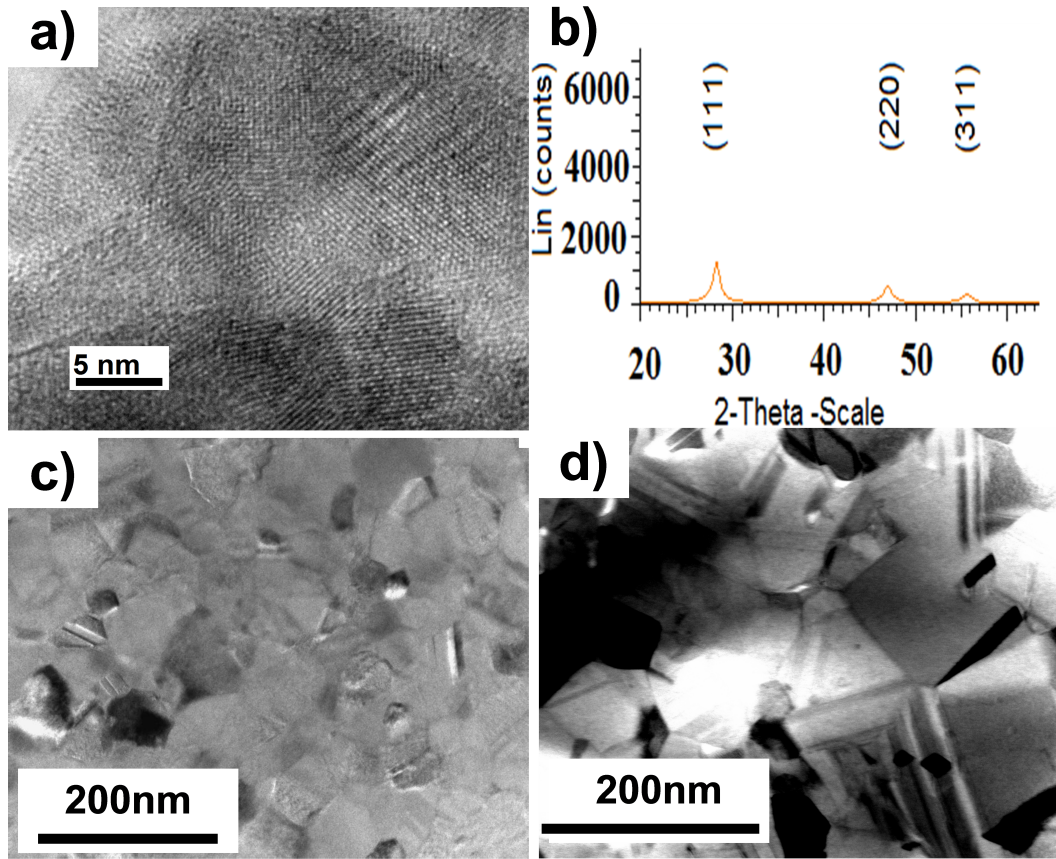


Figure 3.1: a) TEM image on powder b) XRD pattern c) TEM image on a HIP sample d) SEM image on a HUP sample

The thermal conductivity was then calculated using the relation: $\kappa(T) = Cp(T) * d(T) * \rho$. To determine the Seebeck coefficient and the electrical conductivity, we used a commercial instrument (ULVAC-Riko ZEM3 M8). Measurements were carried out starting from room temperature to 800°C with 100K-steps.

Four point symmetric bending tests were performed on HIP samples, using a normalized set-up mounted on a hydraulic machine. Displacement fields were measured using digital images correlation on the front face. Maximal stress, σ_{max} is calculated using the relation between the applied force F , and the geometric parameters a , h and b :

$$\sigma_{max} = \frac{3Fa}{b * h^2} \quad (3.1)$$

where a , h and b are the distance between internal and external supports (10mm), the width (3 mm) and the depth (4mm), respectively. The fracture stress is considered to be defined by σ_{max} .

The five HUP samples were characterized by acoustic echography [21] to determine their Young's modulus and Poisson's ratio. Elastic modulus measurements were compared with four point bending results on HIP samples.

The denser specimen (sample IV) was subsequently polished to mirror finish. This sample was taken as a reference for HUP material behavior. It was used to determine the material hardness (H) and Young's modulus (E) by nanoindentation. Nanoindentation was performed using a commercial Nano-Indenter XP (MTS) device. The experimental setup is described in [22]. Twelve nanoindentations were performed on the material surface. Nanoindentation load was varied from zero to 0.1N and penetration depths were recorded during loading and unloading.

A commercial micro-indentation apparatus equipped with a Vickers tip was used to compute microhardness and fracture toughness (K_{IC}) of samples with relative density larger than 95% [23]. Indentations were carried out at different applied loads (0.49, 0.98, 1.9N) to test a potential effect of load. Each indentation was far enough to avoid interference between stress field and cracks. The indentation marks were observed using an optical microscope (infinite focus) to obtain the indentation diagonal (a) and cracks length (L).

3.3 Results and discussion

3.3.1 Thermoelectric properties

The absolute Seebeck coefficient of our hot pressed samples is slightly larger than the one from the Nasa RTG reference sample [2, 3] (Fig.3.2a). The electrical conductivity is significantly lower than for the RTG sample (Fig.3.2b). This difference is explained by a lower concentration of carriers in our nanostructured samples. This conclusion is supported by Hall Effect measurements at room temperature ($\sim 2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for RTG reference sample compared to $\sim 6.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for current study samples). Moreover, the increase of grain boundaries density due to nanostructuring reduces electron mobility [24].

Fig.3.2c shows that the thermal conductivity of nanostructured samples is also much lower than for the RTG reference sample with grain size larger than one micron. This drop is mainly due to the lattice thermal conductivity decrease and to a lesser degree to the electronic thermal conductivity decrease resulting from a lack in carrier concentration. The mean grain size of current study samples is always smaller than 200nm while the average phonons mean free path is about 300nm at room temperature [4, 24]. Thus, a more effective scattering of phonons by more numerous grain boundaries is expected in our nano-grained samples, resulting in lower thermal conductivity.

The figure of merit of samples IV and V is $\sim 15\%$ larger than the RTG value at 770°C (Fig.3.2d) and a larger difference is expected at higher temperature (around 900°C). This

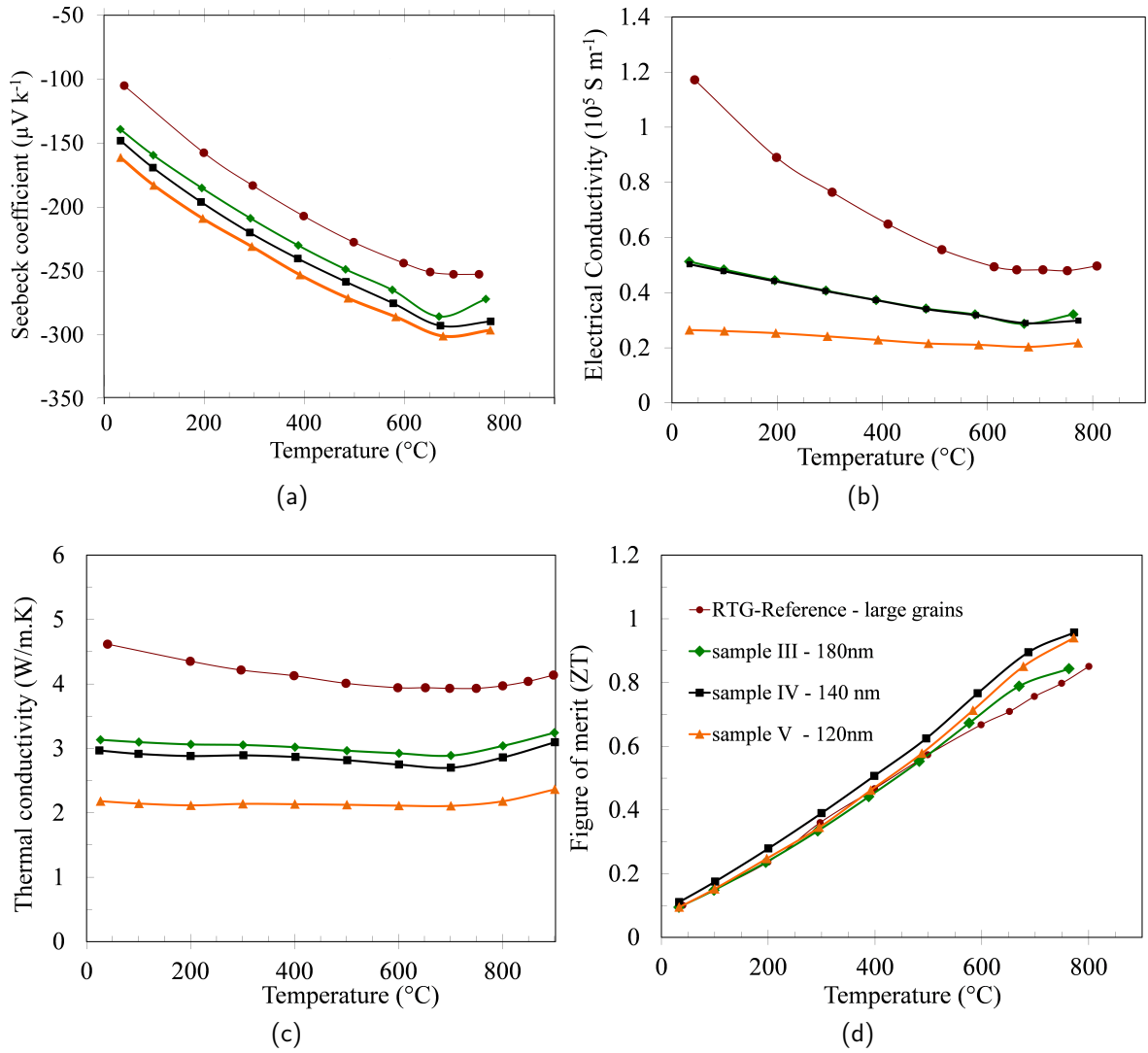


Figure 3.2: Thermoelectric properties of HUP prepared samples

result is mainly induced by a more effective phonons scattering due to an increase of the density of nano-grain boundaries. It is consistent with the state of art for this alloy type [4, 5]. An even larger improvement was reported for n-type nanostructured dense $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ bulk [25]. It was achieved by a further grain size reduction (22nm) using fast heating by Spark Plasma Sintering and doping optimization.

3.3.2 Elastic properties

The average fracture stress of four point bending tests is 68MPa. Although the number of samples is limited (10), a Weibull analysis with a reference volume of $V_0=1\text{cm}^3$ has been carried out, leading to $m = 12.53$ and $\sigma_0 = 86\text{MPa}$ (Figs.3.3a and 3.3b). The Young's modulus, deduced from the deflection of samples during loading, varies from 119 to 135 GPa.

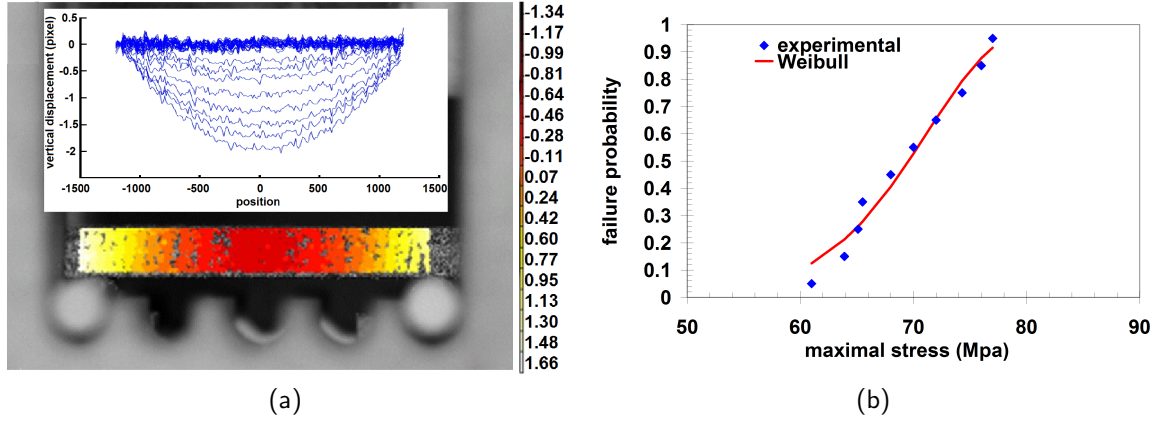


Figure 3.3: a) Digital Image Correlation (DIC) deflexion analysis for various loading steps (b) Failure probability using Weibull approach

The Young's modulus measured by acoustic echography on denser sample (sample V) is approximately 143 GPa. This result is in agreement with the results obtained in the current study using other techniques (bending test and nanoindentation) when the porosity effect is taken into account (Fig.3.4). This finding is also consistent with the work of Gladden et al. [15] which reports a value of 138GPa at room temperature for the same material with a 70nm grain size at a relative density about 99.5% . It is known that Young modulus should not be affected by grain size although some researches show that for grain size below 20nm, a softening of elastic properties may be observed [26]. The observed increase in stiffness with decreasing porosity has also been widely reported in the literature [27, 28].

Studied samples are polycrystalline and can be considered as macroscopically isotropic. The measured SiGe Poisson's ratio (ν) does not show any significant variation with porosity (Fig .4). Its value is typical of brittle materials [29] and lie between silicon and germanium values ($\nu_{Si} = 0.22 < \nu_{SiGe} = 0.235 < \nu_{Ge} = 0.278$).

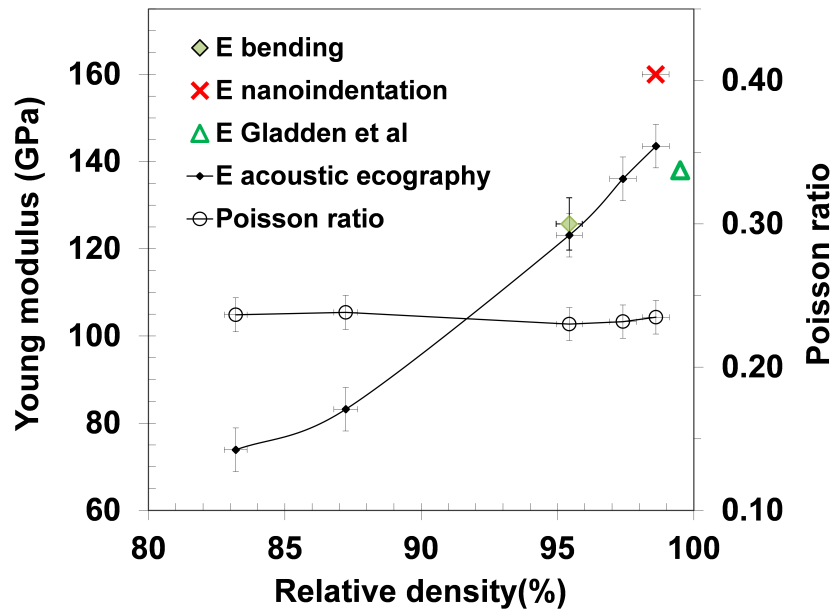


Figure 3.4: Elastic parameters of tested samples

3.3.3 Hardness measurement

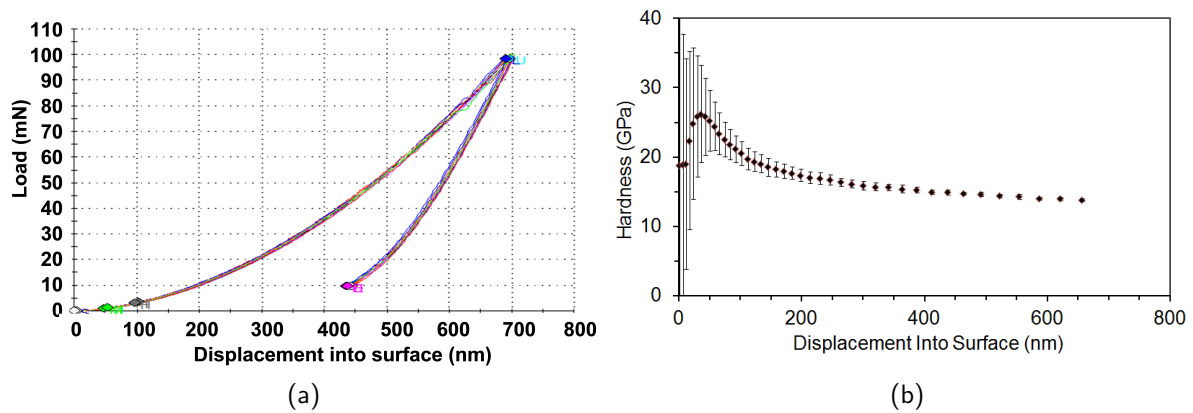


Figure 3.5: a) Force-displacement nanoindentation curves b) Hardness-displacement curve of sample IV

Force-displacement nanoindentation curves (Fig.3.5a) show strong penetration depth dependence, a typical behavior for ceramic materials [30]. Curves are well reproducible, indicating small deviation. In addition, it is important to emphasize that no texture, which could have affected measurements, was observed. Maximal applied load is 0.1N. At this level penetration depth is equal to $0.7\mu\text{m}$ and the elastic modulus evaluated by nanoindentation is $\sim 10\%$ larger than the value obtained by the acoustic method on the same sample. Hardness decreases as the applied load increases, reaching $\sim 14.5\text{GPa}$ at 100mN (Fig.3.5b). Hardness was also evaluated to $13.40.7\text{GPa}$ for the same sample by conventional Vickers indentation at 0.49N load. This result is consistent with nanoin-

dentation hardness, although slightly smaller due to the larger applied load. The minor difference between the two measurements may be attributed to the fact that nanoindentation may overestimate the hardness magnitude due to the projected contact area analysis [17] and more generally to the fact that hardness depends on the shape of the indenter.

Our material hardness is larger than the value reported by Schaffler.F (10.58 GPa) using Knoop's pyramid tip [31] on a large grain size $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$. Clearly, hardness depends on the shape of the indenter. Still, we believe that this difference may be attributed to grain size refinement in accordance with the Hall-Petch law [32].

3.3.4 Fracture toughness

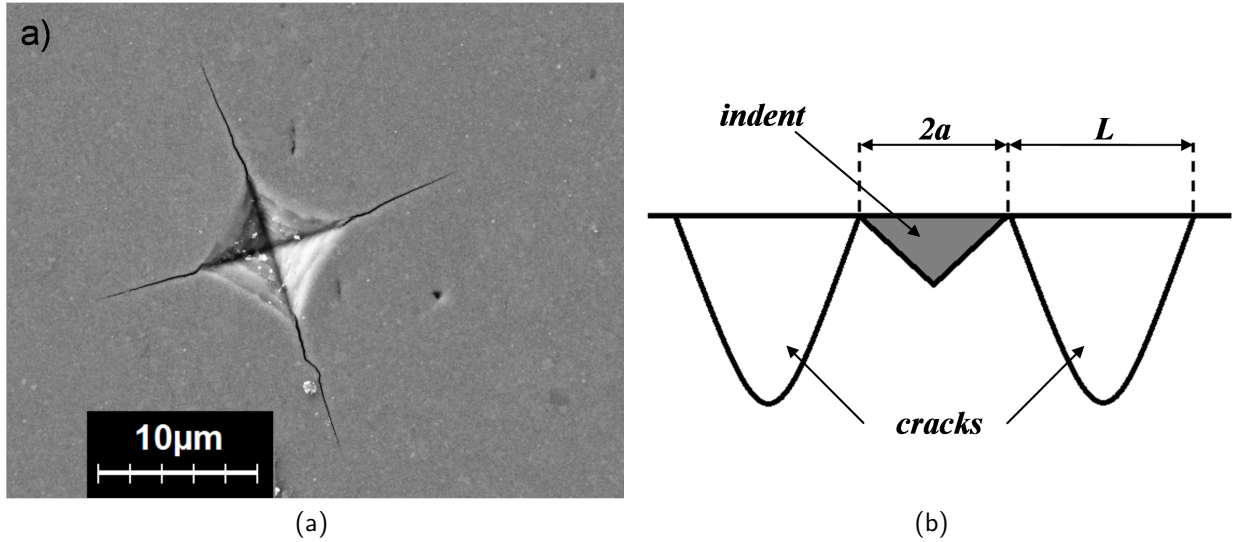


Figure 3.6: a) SEM image of a typical indentation imprint on sample IV at 0.49N load b) Schematic of Palmqvist crack from Vickers indenter

Dense samples tested by Vickers indentation showed four cracks that initiate at the indentation mark corners at load larger than 0.49N. Below this threshold, some specimens did not exhibit any crack while above this threshold crack initiation consistently occurred. Thus, an indentation load of 0.49N was chosen and five imprints were investigated for each studied sample. The crack length was $\sim 7.5\mu\text{m}$ for this indentation value (Fig.3.6a).

Different crack systems are described in the literature: radial-median (half-penny) or Palmqvist [33, 34]. Thus, the crack shape was carefully investigated after indentation by polishing technique and a Palmqvist cracks system was found [35]. Furthermore, for each indentation, the L/a ratio was calculated (with L the crack length on the material surface after indenter removal and a the half-diagonal of the imprint) (Fig.3.6b). This ratio is comprised between 1.5 and 2.0 at 0.49N load for all tested samples. Thus, the fracture toughness was calculated by Niihara et al. [36] equation for Vickers tip

$$K_{IC} = 0,0089 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \frac{P}{a\sqrt{L}} \quad (3.2)$$

Where P is the applied load, H is calculated from Vickers indentation imprint and E is measured by acoustic echography. Eq. (2) leads to K_{IC} values $\sim 1 \text{MPa}\sqrt{m} \pm 0.025$. This is a low value, typical of brittle ceramics. As reported in [37], fracture toughness could be enhanced by adding nanoinclusions. Note that the evaluation of K_{IC} by indentation method strongly depends on the selection of K_{IC} equations [35]. We believe that the Palmqvist cracks system carefully characterized here justify the use of Eq. (2) and leads to a reasonable value of K_{IC} .

Table .6: Mechanical properties of dense materials.

Materials	E (GPa)	H (GPa)	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)
SiGe current study	135–147	12.4–14.7	0.98–1.03
Si [12]	151–181	11	0.67–0.95
Ge [12]	105–146	9.2	0.58–0.64
Bi_2Te_3 [37]	31–34	0.57–0.64	1.13–1.15
PbTe–PbS [9]	53.1	0.61–0.75	0.31–0.39

Comparing the tested material presented in this study to some other TE materials reported in literature (tab 2), nanostructured SiGe is considered as an excellent TE material with good mechanical properties.

3.4 Conclusions

In summary, we report in this study on the thermoelectric and mechanical properties of bulk nanostructured n-type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ prepared by hot pressing. A figure of merit of approximately unity is found. This rather good value is mainly due to a lattice thermal conductivity decrease.

This study mainly focuses on the mechanical properties of nanostructured n-type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$: elastic modulus, hardness and fracture toughness at room temperature are investigated. These data should be useful for designing thermoelectric modules and for assessing the material machinability. A natural extension of this work will be the investigation of mechanical properties at high temperature near the operating temperature for both p-type and n-type.

Bibliography

- [1] Thermoelectric Handbook - Macro to Nano, Edited by D. M. Rowe (2006)
- [2] C. Wood, Rep. Prog. Phys. 51 (1988) 459-539
- [3] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman, D. S. Beers, J. Appl. Phys. 35 (1964) 2899
- [4] Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, Z. Ren, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 357-376
- [5] S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner, J-P Fleurial, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 2445–2452
- [6] D. M. Rowe, V. S. Shukla, N. Savvides, Nature 290 (1981) 765-766
- [7] N. Mingo, D. Hauser, N. P. Kobayashi, M. Plissonnier, A. Shakouri, Nano Lett. 9 (2009) 711
- [8] E. D. Case, J. Elec. Mater. 41 (6) (2012) 1811-1819
- [9] J. E. Ni, E. D. Case, Kristen N. Khabir, R. C. Stewart, C.I. Wu, T. P. Hogan, E. J. Timm, S. N. Girard, M. G. Kanatzidis, Mat. Sci. and Eng. B 170 (2010) 58
- [10] F. Ren, E. D. Case, E. J. Timm, H. J. Schock, Philos. Mag. 87 (2007) 4907
- [11] G. Li, K. R. Gadelrab, T. Souier, P. L. Potapov, G. Chen, M. Chiesa, Nanotechnology 23 (2012) 065703
- [12] F. Ericson, S. Johansson, J.A. Schweitz, Mater. Sci. Eng., 105-106 (1988) 131
- [13] J.J. Worthan, R.A.Evans , J. Appl. Phys. 36 (1965) 153
- [14] M. Mendik, M. Osples, H. Von Känel, P. Wachter, Appl. Surf. Sci. 50 (1991) 303
- [15] J. R. Gladden, G. Li, R. Adebisi, S. Firdosy, T. Caillat, and V. Ravi, Phys. Rev. B 82 (2010) 45209

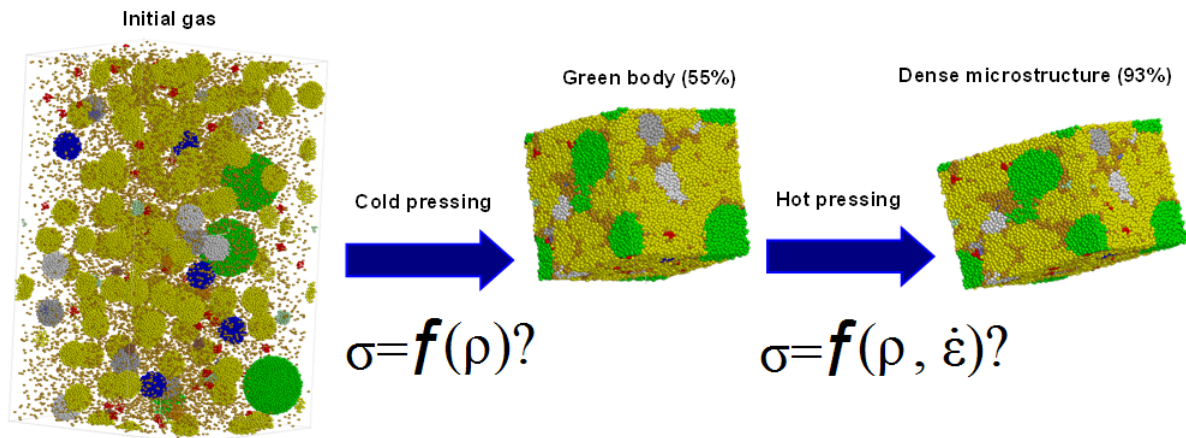
-
- [16] V. Ravi, S. Firdosy, T. Caillat, E. Brandon, K. Van Der Walde, L. Maricic, A. Sayir, J. Elec. Mater. 38 (7) (2009) 1433-1442
- [17] S.Q. Bao, J.Y. Yang, X.L. Song, J.Y. Peng, W. Zhu, X.A. Fan, X.K. Duan, Mat. Sci. and Eng. A 438-440 (2006) 186-189
- [18] ISO 14704:2008, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for flexural strength of monolithic ceramics at room temperature
- [19] G. K. Williamson, W. H. Hall, Acta Metall. 1 (1953) 22
- [20] T. Amano, B.J Beaudry, K.A Gschneidner, R. Hartman, C. B. Vining and C. A. Alexander, J. Appl. Phys. 62 (3) (1987) 819-823
- [21] H.S. Cao, R. Bonnet, J.J. Hunsinger, O. Elkedim, Scr. Mater. 48 (2003) 531
- [22] G.M. Pharr, Mat. Sci. and Eng. A 253 (1998) 151-159
- [23] A. Chanda, B.X. Huang, J. Malzbender, R.W. Steinbrech, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 401
- [24] G. A. Slack, M. A. Hussain, J. Appl. Phys. 70 (5), (1991)
- [25] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, et Z. F. Ren, Appl. Phys. Lett. 93 (2008)
- [26] A. Latapie, D. Farkas, Scr. Mater. 48 (2003) 611-615
- [27] A. R. Boccaccini, Z. A. Fan, Ceram. Int. 23 (1997) 239 – 245
- [28] M. Asmani, C. Kermel, A. Leriche, M. Ourak, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 1081-1086
- [29] G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, T. Rouxel, Nature Mater. 10 (2011) 823-837
- [30] J. Lankford, J. Mater. Sci. 18 (1983) 1666
- [31] F. Schaffler, in Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe, Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001) 149-188
- [32] G. Saada, Mat. Sci. and Eng. A 400-401 (2005) 146-149
- [33] S. Palmqvist, Jernkontorets Ann. 141 (1957) 300

- [34] A.G. Evans, E.A. Charles, J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 371
- [35] C.M. Lin, C.M. Chang, J.H. Chen, W. Wu, Mat. Sci. and Eng. A 527 (2010) 5038
- [36] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, J. Mat. Sci. Lett. 1 (1982) 13
- [37] L.D. Zhao, B. Zhang, J. Li, M. Zhou, W. Liu, J. Liu, J. Alloys Compds. 455 (2008) 259–264

Chapter 4

Discrete simulations

Abstract: Mechanical alloying allows homogeneous alloys, notably thermoelectric powder, to be produced. This work investigates the consolidation of $Si_{80}Ge_{20}$ semiconductor powder for energy harvesting applications. Cold and hot uniaxial pressing experiments and simulation have been carried out at various stress and temperature conditions. The behaviour of the material that constitutes the particles is assumed elastic at room temperature and viscoplastic at high temperature. The rheological parameters of the material have been identified from experiments. Using these information, the process has been modelled by using the discrete element method. We propose an extension of a viscoplastic contact law for high densities. The local density around the particle is used as a hardening parameter to reproduce material incompressibility when the density tends to unity. Simulation results are compared to experiments.



The three main steps of modelling powder compaction from a gas of particles to a dense microstructure.

Résumé du chapitre

Le regain d'intérêt pour la thermoélectricité est en partie lié à l'essor de la métallurgie des poudres ces dernières années. En effet, le développement des procédés innovants comme le broyage à haute énergie permet d'obtenir des poudres ultrafines de quelques nanomètres. De plus, la compaction à chaud est un procédé de synthèse de matériaux thermoélectriques en plein développement. Il permet de densifier des poudres nanostructurées pour obtenir une microstructure finale uniforme avec une croissance limitée des grains. Cependant, le contrôle des paramètres procédé (température, pression et temps de maintien) est essentiel pour aboutir à un matériau optimisé. C'est pourquoi, la modélisation du procédé est nécessaire. L'enjeu est de prédire l'évolution des poudres pendant un cycle de compaction et d'obtenir une description de l'évolution de la microstructure. Dans ce chapitre, on expose notre démarche de modélisation de la densification d'une poudre de SiGe par la méthode des éléments discrets (DEM, Discrete Element Method).

On commence ce chapitre par une description des modèles de comportement utilisés pour la simulation de la compaction à froid et à chaud dans leur plage de validité (densité relative $< 85\%$). On propose ensuite une extension de la loi de contact viscoplastique issue de la littérature au domaine des hautes densités. A ce stade de la compaction, l'incompressibilité croissante du matériau est représentée par un terme d'écrouissage géométrique qui augmente avec la densité locale calculée via la cellule de Voronoi de chaque particule. Cette démarche est similaire à celle proposée par Harthong et al ¹ pour la plasticité à froid des poudres métalliques.

Les simulations sont réalisées en représentant les grains de poudre par des sphères en utilisant des conditions aux limites périodiques. Les sphères s'indentent pendant la densification. Le volume élémentaire représentatif choisi pour les simulations DEM est fixé en accord avec les observations microscopiques réalisées à l'échelle des particules de poudres pour avoir une description réaliste de la microstructure. Par ailleurs, nous avons fait l'hypothèse que la taille des particules est égale à la taille finale des grains étant donné que la croissance des grains n'est pas prise en compte. Initialement les particules sont agrégées en groupe contenant plusieurs particules soudées par des ponts rigides. La résistance de ces cous est de quelques GPa, une grandeur typique pour les matériaux céramiques à l'échelle nanométrique.

1. B. Harthong, J.-F. Jerier, P. Doremus, D. Imbault, and F.-V. Donze. Journal of Solids and Structures, 46(18 - 19) (2009) pp3357-3364

Les propriétés élastiques de l'alliage de SiGe identifiées au chapitre précédent, sont utilisées pour la modélisation de la phase de compaction à froid et les autres paramètres ont été identifiés par méthode inverse. Nous avons étudié la sensibilité des calculs au coefficient de frottement et à la solidité du cou solide liant les particules agrégées. Par méthode inverse, on a déterminé leurs valeurs pour notre alliage d'étude. Le résultat de la simulation est en accord avec la courbe de densification expérimentale. Le comprimé à vert numérique issu de la compaction à froid est utilisé par la suite pour la phase de densification à chaud.

Aux hautes températures, le comportement du matériau est viscoplastique. Le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation est identifié à partir d'essais de compaction uniaxiale à chaud. Il s'agit ici d'essais à des vitesses de déplacement constantes. Les autres paramètres rhéologiques sont identifiés par méthode inverse. La fonction d'écrouissage décrivant l'incompressibilité aux hautes densité a été identifiée en se basant sur ces essais et notre démarche a été validée sur d'autres matériaux (titane, plomb, cuivre, acier inoxydable) dans le cadre d'un stage de fin d'études ² (voir l'annexe C).

Pour les essais à vitesse de déformation imposée, nos résultats DEM sont en bon accord avec les résultats expérimentaux aux différentes températures. Les prédictions du modèle aux hautes densités sont satisfaisantes. Cependant, la simulation des essais à contrainte imposée et température constante ne sont pas à un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Les causes et les éventuelles solutions à ce problème sont proposées à la fin de ce chapitre. Par ailleurs, des calculs éléments finis ont été réalisés sur une sphère viscoplastique compactée uniaxialement dans une cellule. Ils révèlent que le comportement microscopique (à l'échelle de la particule) peut largement différer du comportement macroscopique (l'échantillon massif). Cela est dû aux déformations hétérogènes pendant l'évolution du contact. Cette étude peut être élargie à d'autres matériaux et types d'essai (compression simple et isostatique). Une amélioration de la loi de contact viscoplastique est proposée en perspective à la fin du chapitre.

2. Adnen Boubakri, Étude de la compaction à chaud par modélisation viscoplastique discrète, Projet de fin d'études (2013).

Modelling cold and hot uniaxial pressing by DEM: from powders to the bulk state

4.1 Introduction

The renewed interest on thermoelectrics is partially linked to the development of powder metallurgy in the last 30 years. Indeed, this technology offers the possibility to produce nanostructured bulk material with reduced cost. It is possible to prepare ultra-fine powders containing less than 10 nanometre crystallites with high energy ball milling [1]. Additionally, the emergence of new consolidation processes such as Hot Pressing [2], spark plasma sintering [3], or micro wave sintering [4], can help in preserving the nanostructured microstructure. The understanding of powder evolution during the densification is essential to make the link between the initial and the final microstructure. In turn this information can be used to enhance thermoelectric properties.

Powder compaction has been studied mostly from the continuum point of view [5]. The macroscopic behaviour is described by phenomenological models fitted on experimental data. Such models can be incorporated in simulation codes based on finite element method (FEM) [6, 7]. This approach provided successful results for modelling industrial processes. The final shape of the part can be linked to the process parameter (temperature, stress, dwell time...) to obtain a Near Net Shape. However, the discrete nature of the powder is not taken into account. Particles interactions and microstructure evolution are not fully considered. For these purposes, multiparticle FEM simulations provide an alternative to follow particles deformation and rearrangement [8]. Otherwise, the use of a finite element methodology based on a level-set framework and coupled with a re-meshing technique is also a promising route [9]. However, these methods require are quite CPU intensive and are limited to a small number of particles.

The problem of the micromechanical behaviour of two contacting surfaces has been widely studied in the literature [10, 11, 12]. Arzt et al. [37] investigated the influence of an increasing particle coordination on the densification process. Other researchers provided analytic expressions to model the sintering behaviour of spherical particles [14, 15, 16]. Mesarovic and Fleck [17] studied the contact between an elastic-plastic half-space and a rigid sphere using FEM. Storakers et al. [18, 36] used also FEM to study the indentation of two spheres made of two different viscoplastic materials. The studies cited above aim to provide correlation between the applied load and the contact evolution during indentation of particles. Such relations can be used to perform

simulations based on the Discrete Element Method (DEM).

DEM simulation is a powerful tool to study powders consolidation of a large number of particles. In this method each particle moves according to the fundamental principle of mechanics and it interacts with neighbours through their contacts. Based on a dynamic approach, Cundall and Strack resolved the mechanical equilibrium using an explicit numerical scheme [20]. Thornton and Antony have adapted this model to the quasi-static deformation of dense packings [21]. Promising results have been obtained on the study of sintering ceramics and metallic powders using DEM [29, 23]. Discrete simulations on cold isostatic and uniaxial compaction of pure and composite material have been reported previously [28].

Building on previous models [25, 26, 27], the die compaction of silicon germanium nanopowders is studied here using the DEM dp3D code [28]. The starting powder is modelled by clusters of aggregated particles [29, 30] in agreement with microscopic observations. The behaviour during both cold and hot uniaxial pressing (elastoplastic and viscoplastic) and the evolution of the microstructure are studied here. Notwithstanding the above, powder compaction studies based on DEM simulation are limited to densities smaller than 85% [37]. This is because contact laws are generally derived from the study of a single contact without considering its interactions with its neighbours. Harthang et al. presented a new elastoplastic contact law for the DEM, valid at high densities [31, 32, 33]. These authors used the local density around the particle as a geometric hardening parameter. Using the same approach as Harthang et al. [32], we extend the viscoplastic contact law to high densities. In this work, DEM simulations are compared to experimental results obtained for silicon germanium powder. These findings are discussed and perspectives based on FEM simulation of a single sphere are proposed.

4.2 Model description

In this section we describe the implemented equations in the DEM dp3D code³. These models have been used to simulate the behaviour of SiGe powder during uniaxial compaction. For DEM simulations, the contact law of two indenting particles i and j is the basis of the model. Such relation is essential for computing the packing response during densification. The contact law is obtained from fundamental principles of mechanics. By convention, forces are positive in compression.

At room temperature hard ceramic particles interact elastically. The relationship between uniaxial stress Σ and strain ε is given by Hooke's law:

$$\Sigma = E\varepsilon \quad (4.1)$$

Where E is the Young modulus. At temperatures close to the melting ($T > 0.7 T_{melting}$) and when an external pressure is applied to the material, it behaves viscoplastically. A viscoplastic von Mises-type constitutive law is used to represent the mechanical behaviour of the material that constitutes the particles. In this case, the stress-strain relationship in the uniaxial loading case is given by:

$$\Sigma = \Sigma_y + k\varepsilon^{1/m}\dot{\varepsilon}^{1/n} \quad (4.2)$$

Where m , n and Σ_y are material parameters, the stress-strain law can be fitted to:

$$\Sigma = K\varepsilon^M\dot{\varepsilon}^N \quad 0 \leq M \& N \leq 1 \quad (4.3)$$

Here, M is the strain hardening exponent, N is the creep coefficient denoting the sensibility to the strain rate ($\dot{\varepsilon}$). K is a strength parameter that depends on the elastic limit Σ_y and the consistence of the material k . These parameters are temperature dependant [34, 35].

The contact law is the relation that describes the behaviour of the material at the particle scale according to equations (4.1) and (4.3). Thus, it gives the indentation load N_{load} as a function of the indentation overlap h , the indentation rate $\dot{h}$ and the parameters of the material (Figure 4.1):

$$N_{load} = f(h, \dot{h}, M, N, E, K) \quad (4.4)$$

3. dp3D stands for "discrete powder 3D", a in-house code in SIMaP laboratory.

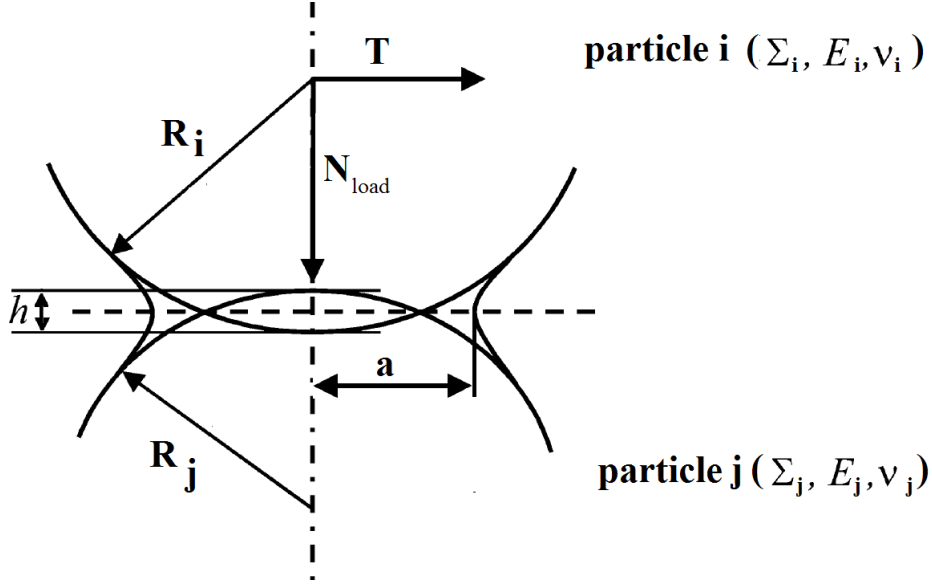


Figure 4.1: 2D sketch of the contact zone of two indenting spherical particles

4.2.1 Elasticity

During powder compaction, forces that govern the general behaviour of the packing should be taken into account (such as friction, adhesion...). These forces are implemented in dp3D code based on physical models from the literature.

4.2.1.1 Normal forces

At the early stage of indentation, particles deformation is elastic (let E^* be the effective Young modulus: $E^* = \frac{E}{2(1-\nu^2)}$). The normal force at the contact is given by the Hertz law [10]. Moreover, adhesive forces (van der Waals, electrostatic forces, bonds) may also be non-negligible for small particles. The work of adhesion w is incorporated using the Johnson-Kendall-Roberts (JKR) model [12] or the Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) model [11] (Typically $w = 2\delta$ with δ the surface energy). Depending on the model, the adhesion force $N_{adhesion}$ is set to N_{JKR} or N_{DMT} . Thus the normal force N_{elast} for an elastic contact is given by:

$$N_{elast} = \frac{4E^*a_e^3}{3R^*} - N_{adhesion} \quad (4.5)$$

$$N_{JKR} = 2\sqrt{2\pi w E^* a_e^3} \quad N_{DMT} = 2\pi w R^* \quad (4.6)$$

where R^* is the equivalent radius:

$$R^* = \frac{R_i R_j}{R_i + R_j} \quad (4.7)$$

a_e is the size of the elastic contact. It is approximated to $a_e \approx \sqrt{hR^*}$ [36].

It has been shown that JKR theory is suitable for soft contact between large particles while the DMT theory is better adapted for hard contact between small particles such as fine ceramic powder [12]. Adhesive forces lead to the formation of agglomerates which are *weakly bonded aggregates*. Debonding of the contact occurs for the pull-off force $N_{adhesion}$. A more elaborated model is proposed for *strongly bonded aggregates* [29].

4.2.1.2 Tangent forces

In the elastic case, the tangential force model in the sticking mode is a simplified version of the Hertz-Mindlin model. The force $\mathbf{T}_{\text{elast}}$ is computed from the increment of tangential force $\Delta\mathbf{T}_{\text{elast}}$ at every time step Δt :

$$\mathbf{T}_{\text{elast}}(t) = \mathbf{T}_{\text{elast}}(t-1) + \Delta\mathbf{T}_{\text{elast}} \quad \Delta\mathbf{T}_{\text{elast}} = -G^* a \Delta t \mathbf{u}_{\text{rel}} \quad (4.8)$$

Where G is the shear modulus, $\mathbf{u}_{\text{rel}}$ is the relative tangential velocity vector between the two particles.

The norm of the tangential vector is limited by a Coulomb type law (friction coefficient μ) :

$$\|\mathbf{T}_{\text{elast}}\| \leq \mu N_{\text{elast}} \quad (4.9)$$

4.2.1.3 Rotations

The introduction of tangential forces implies the resolution of moment equilibrium (torques). Rotations of particles are computed in parallel with displacements.

4.2.2 Visco-plasticity

4.2.2.1 Normal forces

Based on indentation theory and finite element computation, Storakers et al [36] proposed a solution for the contact law between indenting spheres which material behaves according to equation (4.3). Using the so-called similarity analysis [18] these authors provided a relation that gives the indentation load N_{vp} as a function of the indentation overlap h and the indentation rate $\dot{h}$ (Figure 4.1):

$$N_{vp} = \eta h^{\frac{2+M-N}{2}} \dot{h}^N \quad (4.10)$$

Where

$$\eta = K 2^{1-N} 3^{1-M-N} (1 + 2N) \pi c^{2+M+N} 2^{M+N} R^* \frac{2-M-N}{2} \quad (4.11)$$

This contact law is valid for contacts between two spheres of different radii and made of different viscoplastic solids. η is a stiffness dependant parameter. c^2 is given by:

$$c^2 = 1.43 \exp[-0.97(M + N)] \quad (4.12)$$

c^2 depends only on material constant (M and N). It relates the contact radius a_{vp} to the indentation depth through:

$$a_{vp}^2 = 2c^2 R^* h \quad (4.13)$$

The proposed solution (equation (4.10)) was obtained from the study of a unique contact. Using it, we assume that the deformation of one contact does not affect its neighbour. This assumption holds up to $\rho = 0.82$, for the isostatic case [37]. Its validity is limited to the first stage of powder compaction where each contact may be considered independently of neighbouring contacts.

Equation (4.10) can be used in the cold plastic case ($N = 0$) to limit the elastic domain. In that case the normal force N_{load} is given by: $N_{load} = \min(N_{elast}, N_{plast})$.

4.2.2.2 Tangent forces

We make the assumption that tangent force and normal force have the same dependency to material parameters:

$$\|\mathbf{T}_{vp}\| = \chi \gamma^{\frac{2+M-N}{2}} \dot{\gamma}^N \quad (4.14)$$

χ , γ and $\dot{\gamma}$ are a stiffness dependant parameter, the accumulated shear and the shear-rate, respectively. The shearing zone of two contacting particles is assimilated to a cylinder with a section πa_{vp}^2 (Fig 4.2). The maximum shear stress τ_{max} is derived from the von Mises criterion.

$$T_{vp} = \tau_{max} \pi a_{vp}^2 \frac{u_{rel}}{\|u_{rel}\|} \quad (4.15)$$

$$\tau_{max} = K \frac{\gamma^{\frac{2+M-N}{2}} \dot{\gamma}^N}{\sqrt{3}} \quad \dot{\gamma} = \frac{\|\mathbf{u}_{rel}\|}{d_{ij}} \quad (4.16)$$

The tangent force is:

$$T_{vp} = 2\pi c^2 R^* h K \frac{\gamma^{\frac{2+M-N}{2}} \dot{\gamma}^{N-1}}{d_{ij} \sqrt{3}} u_{rel} \quad (4.17)$$

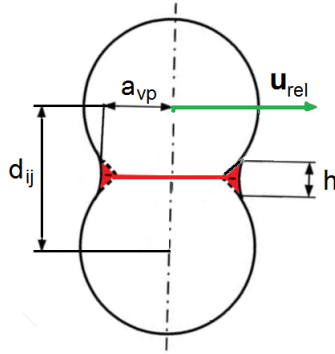


Figure 4.2: Representation of two contacting particles in shear

4.2.2.3 Rotations

For plastic or viscoplastic indentation, flow occurs at the contact region. In that case, contact size is substantially larger than for elastic contacts. This generates resisting moments that should hinder rotations. Thus, for hot pressing modelling, particle rotations are blocked.

4.2.2.4 Contact law for high densities

It has been demonstrated in [37, 31], that equation (4.10) is no more valid after $\rho = 0.82$. Harthong et al. [32] studied the elastoplastic compaction of a sphere in a cubic cell using FEM. From simple compaction, isostatic and uniaxial stress conditions, they derived a contact law that can be incorporated into a DEM code. The specificity of their approach is based on the use of the local density as a geometric hardening parameter to reproduce the incompressibility at high density. In this study, the local density ρ_{local} of a given particle is computed using Voronoi cells⁴ [44, 45]. The volume of the Voronoi cell $V_{Voronoi}$ is computed using an open source code (Voro++, [40]) (figure 4.3).

$$\rho_{local} = \frac{4\pi R^3}{3V_{Voronoi}} \quad (4.18)$$

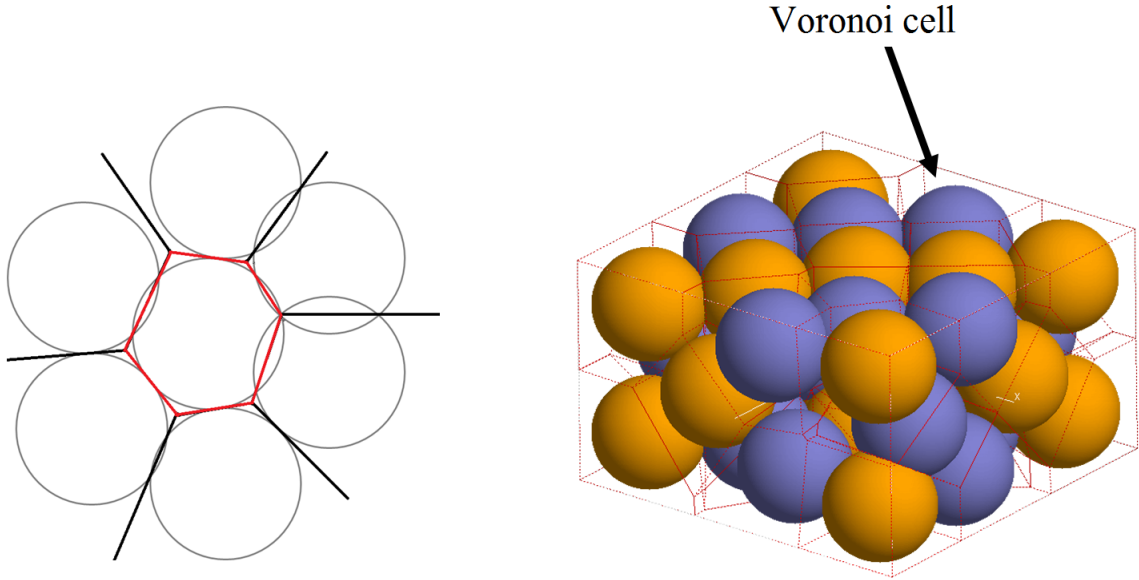


Figure 4.3: 2D and 3D illustrations of the Voronoi cell [44, 45]

We use a similar approach to extend the validity of Storakers et al. model [36] (equation 4.10), with the following limit to reproduce incompressibility: $N_{visco}(\rho = 1) \mapsto \infty$. We propose that the stiffness dependant term (η_{hd}) increases with the local density as :

$$N_{visco} = \eta_{hd} h^{\frac{2+M-N}{2}} \dot{h}^N \quad \text{with} \quad \eta_{hd} = \eta(1 + S) \quad (4.19)$$

$$S = \alpha(M, N) \left[\frac{\max(0, \rho_{ij} - \rho_{0ij})^2}{1 - \rho_{ij}} \right] \quad (4.20)$$

4. Voronoi tessellation involves dividing the space into distinct regions using the semi plan mediator

$$\alpha(M, N) = \left(1 + \frac{M}{2}\right)(1 - N) \quad (4.21)$$

Where $\rho_{ij} = \frac{\rho_i + \rho_j}{2}$ is the arithmetic average of the Voronoi densities of the two particles forming the contact (i, j) at a given time step and $\rho_{0_{ij}}$ is the local density at the first iteration. From the beginning of compaction and till $\rho \sim 0.8$, S remains negligible compared to unity ($\eta_{hd} \simeq \eta$). Above this threshold of 0.8, η_{hd} is increasing and controls the final slope of the compaction curve ($\eta_{hd}(\rho = 1) \mapsto \infty$). We limit the viscoplastic contact force by a Hertzian like term to ensure that stresses under the contact do not reach unrealistic values for very large local densities.

$$N_{visco} = \min \left(\eta(1 + S) h^{\frac{2+M-N}{2}} \dot{h}^N, \pi a_{vp}^2 \frac{2E}{3(1 - \nu^2)} \right) \quad (4.22)$$

Thus, elasticity controls the final slope of the stress density curve when the local density tends to 1.

The computation of the local density at each time step may lead to an increase of the simulation duration due to the computational effort required for the calculation of the Voronoi partition (Voro++, [40]). This drawback has been resolved by performing Voronoi computation only when particles displacement exceeds a fixed criterion.

4.2.3 Bonded aggregates

Processing of powders may lead to the formation of hard aggregates (*strongly bonded aggregates*). For example, during mechanical alloying the temperature increases in the vial due to high energy impacts. This leads to solid bridge formation between particles. In order to reproduce such a microstructure, a model involving two types of contact is incorporated in the DEM code dp3D: (i) bonded contact (ii) contact of two particles with broken bonds (Figure 4.4).

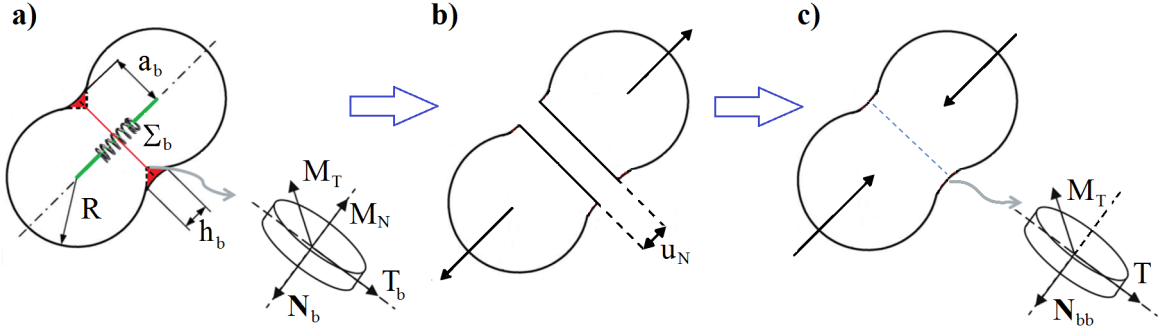


Figure 4.4: Representation of the three stages of a solid bridge forming a strong bond: (a) initial status (unbroken); (b) broken bond; (c) resumed contact after fracture [27].

Jefferson et al. presented a model for the deformation of a cohesive aggregate of two elastic particles [38]. For both normal and tangential relative deformations between pairs of particle, the authors used a finite element model. More details about this model and its implementation in dp3D code are given in previous publications [29, 30, 27]. The normal force can be compressive ($u_N > 0$) or tensile ($u_N < 0$):

$$N_b = \frac{2ER^*}{1 - \nu^2} f_N(a^*) a^* u_N \quad (4.23)$$

Where a^* is the radius of the bond normed by the equivalent radius ($a^* = a_b/2R^*$) and $f_N(a^*)$ is a function that describe the departure from the small contact ($a^* \mapsto 0$) solution. It is calculated from FEM calculations. Note that $f_N(a^*)|_{a^* \mapsto 0} \mapsto 1$ and $f_N(a^*)|_{a^*=0.3} \approx 1.3$ [38].

The tangential contact force T_b , depends linearly on the accumulated tangential displacement u_T :

$$\mathbf{T}_b = \frac{4ER^*}{(2 - \nu)(1 + \nu)} f_T(a^*) a^* \mathbf{u}_T \quad (4.24)$$

Similarly to $f_N(a^*)$, $f_T(a^*)$ depends on the size of the bond a^* [38]. The solid bridge transmit resisting moments in the normal and tangential directions (M_N and M_T respectively):

$$M_N = -\frac{8ER^{*3}}{(2-\nu)(1+\nu)}f_T(a^*)a^*\theta^N \quad M_T = -\frac{2ER^{*3}}{1-\nu^2}f_N(a^*)\theta^T \quad (4.25)$$

Where θ^N and θ^T are the accumulated relative rotations. The maximum tensile (Σ_N) and shear stresses (Σ_T) are computed using beam theory. The bond is approximated to a cylindrical beam of radius a_b . Thus, stresses at its periphery are given by:

$$\Sigma_N = \frac{N_b}{4\pi a^{*2}R^{*2}} - \frac{|M_T|}{2\pi a^{*3}R^{*3}} \quad \Sigma_T = \frac{|T_b|}{4\pi a^{*2}R^{*2}} + \frac{|M_N|}{4\pi a^{*3}R^{*3}} \quad (4.26)$$

It is assumed that the fracture of the bond occurs if $|\Sigma_N|$ or Σ_T exceeds the fracture stress of the dense material forming the bond Σ_b . We assume that a broken contact may be resumed after its failure when the distance between the two particles is again equal to the distance before failure. In this case, the resumed contact has the same compressive stiffness as a normal contact with an added adhesive term:

$$N_{bb} = \frac{2ER^*}{1-\nu^2}f_N(a^*)a^*u_N - N_{DMT} \quad (4.27)$$

In tensile load ($u_N \leq 0$), only the the adhesive term acts as a pull-off force. In tension the contact is broken when the load exceeds N_{DMT} . In this case, resisting moment is transmitted only in the tangential direction (no transmission in the normal direction).

4.3 Preliminary study

In order to define the scale of our simulations, microscopic observations have been performed on the powder at different magnifications (Fig 4.5.a). The studied powder is generated from ball milling. More details are given in the previous chapter. These investigations are in agreement with laser granulometry results that show three entities: particles, aggregates (particles are bonded together forming clusters) and agglomerates (Fig 4.5.b). Particle size ranges from 50nm to 2 μ m (with less than 10% under 100nm). At this range, adhesive forces are much lower compared to bonding forces in clusters^{5 6}. Additionally to particle size distribution, aggregates also exhibit a size distribution. A realistic modelling of the starting powder will lead to complex microstructures such as represented in figure 4.5.c. This representation involves a much longer simulation time and reduces the size of the representative volume element.

In all the following simulations, periodic boundary conditions are used.

5. The atomic bond stress for covalent material is ~ 100 GPa (bonding force: 180 N.m^{-1}). This value decreases when the volume increases due to the presence of crystalline defects. It tends to several GPa when grain/particle size is ~ 100 nm.

6. The characteristic strength of adhesive bond for typical ceramic is approximately lower than 10 MPa when particle size is larger than 100 nm [27].

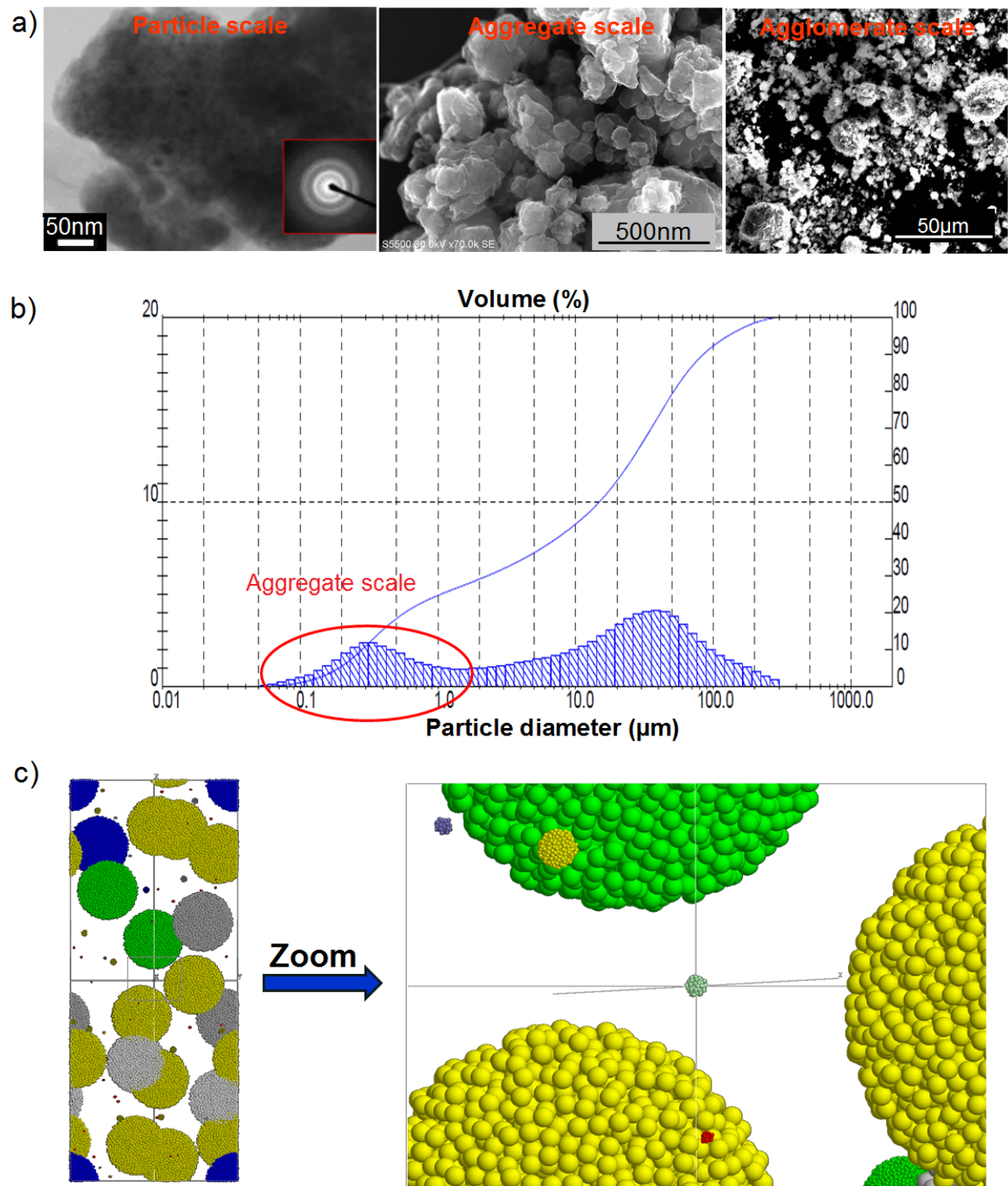


Figure 4.5: Starting powders: a) microscopic observations on SiGe powders b) laser granulometry investigations c) numerical microstructure: particles of the same color pertain to the same initial aggregated cluster.

A good compromise between simulation time and a representative microstructure is to consider only particles and aggregates. Thus, we make the choice to perform our simulation below the agglomerate scale. For this, we chose spheres of size of 200nm⁷ which are aggregated into clusters that have a size distribution in agreement with laser granulometry measurements. Two numerical samples were generated with different particles number (12686 particles and 73669 particles). They correspond to different number of aggregates. The behaviour of such microstructures during cold pressing is compared to the one of a monomodal microstructure without aggregates (Fig 4.6).

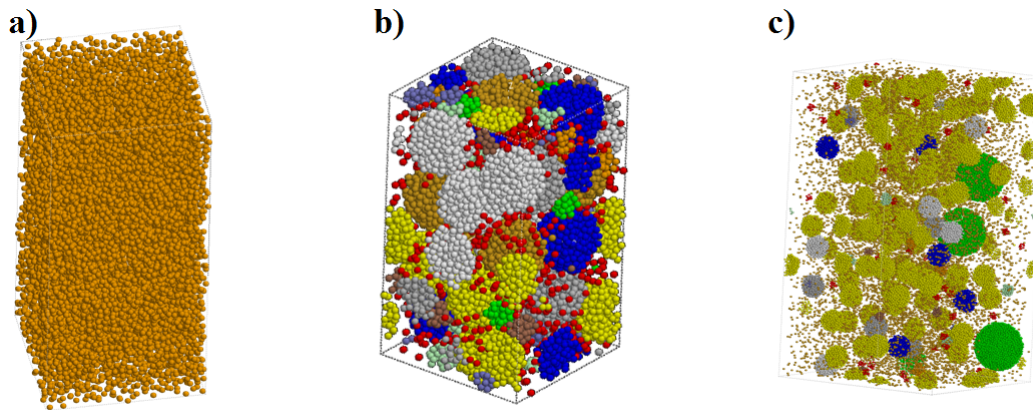


Figure 4.6: Microstructures of the used samples: a) homogeneous b) cluster 1 c) cluster 2

DEM simulations were performed on these three samples (Fig.4.6) using the same material parameters in order to determine the representative volume element size. The purpose here is to obtain a qualitative comparison of the behaviour of these packings during cold compaction. The first step of the simulation consists in jamming the gas of particles till the initial density (30%), assuming elastic interactions. Then, uniaxial pressure is applied and an elastoplastic behaviour is introduced. Simulations were performed with a slow strain rate in order to ensure quasi-static conditions ($\dot{\epsilon} = 10^{-5}.s^{-1}$). Results of the three tested microstructures are shown in figure 4.7.a.

7. This size is approximatively equal to the grain size at the end of the hot pressing stage and this is an important parameter that governs the figure of merit of the bulk. We will use this particle size for all our DEM simulations.

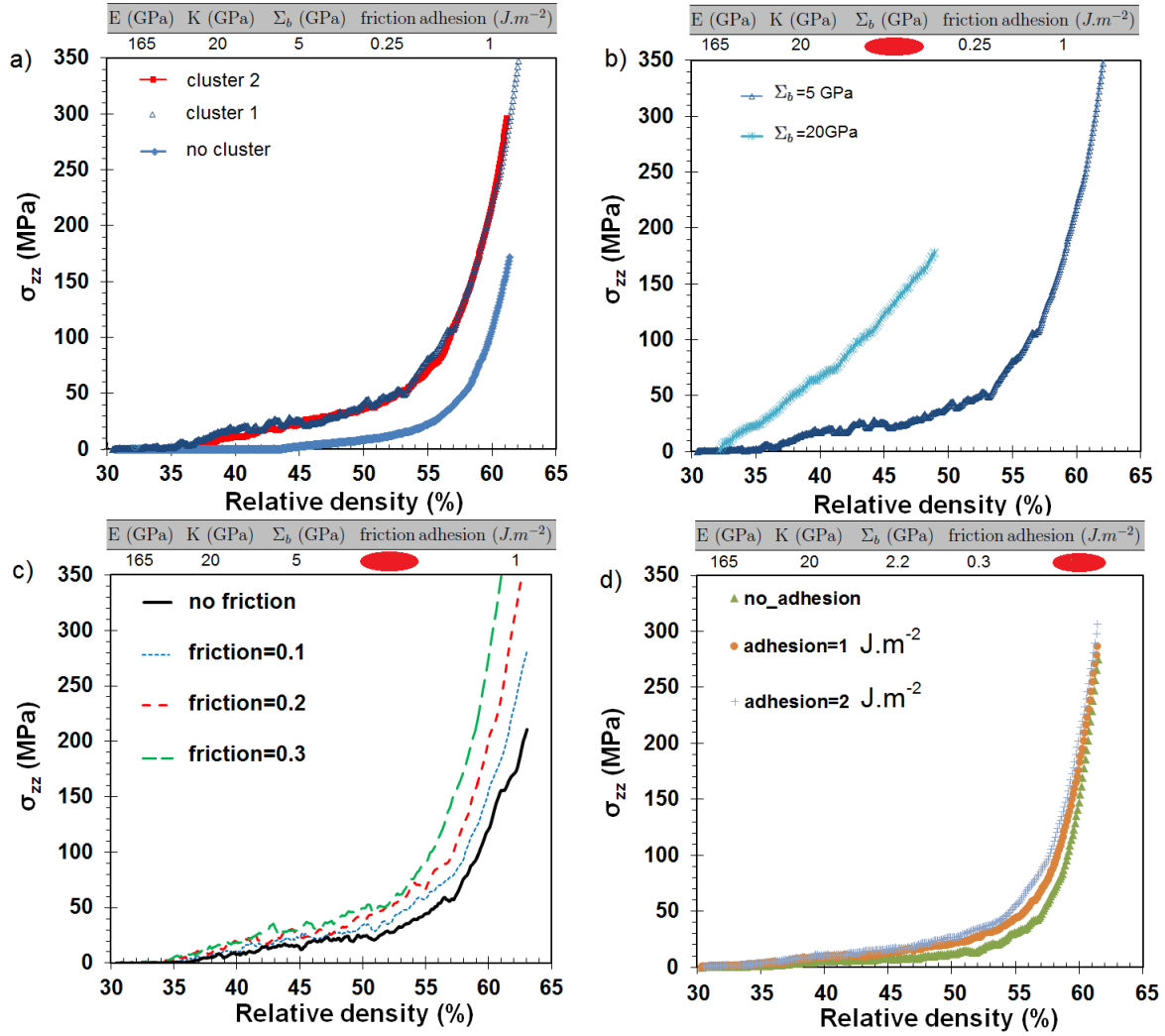


Figure 4.7: a) effect of the initial microstructure on the cold pressing behaviour. b, c, d show the effect of bond strength friction and adhesion, respectively, using microstructure *cluster 1*.

Two types of behaviour have been observed (Fig 4.7.a). For the homogeneous microstructure the axial stress starts increasing only after a density of 45%. This is because rearrangements are only hindered by friction for this microstructure. For aggregated microstructures, the rearrangement is governed by the fracture of bonds and friction till the density of approximately 58%. Above this densities range, increasing bonds strength from 5 to 20GPa leads to an increase of the densification stress (Fig 4.7.b). After the fracture of bonds, the final slope of densification curve is dependent on the elastoplastic properties of the material. As expected, bonding particles affects considerably the resulting behaviour during compaction.

Table 4.3: Microstructure parametres of DEM samples.

Microstructure	particle's number	$\frac{a}{R}$	cluster's number	CPU time
No clusters	12686	-	-	0days 12hours 54mins
Cluster 1	12686	0.1823	12	3days 0hours 37mins
Cluster 2	73669	0.1823	180	6days 20hours 5mins

The microstructures with bonded particles lead to considerable increase of the simulation time (six times) (table 4.3). Comparing CPU time for the two clustered microstructure, we conclude that 12 clusters (12686 particles) are sufficient to have a correct description of the evolution of the compaction stress during cold compaction. Increasing the number of clusters leads to a smoother curve but the general tendency remains almost the same. Thus microstructure *cluster 1* is a good compromise between CPU time and representativeness of the simulated volume. We will use this microstructure for further DEM simulations.

Figure 4.7.c shows that friction coefficient increases considerably the densification stress. Particles motion is hindered by tangential forces which requires a larger stresses for rearrangement.

Figure 4.7.d shows the effect of adhesion on the stress evolution. This parameter affects only slightly the densification curve since most of the contacts are compressive. Still, it shows that adhesive powders, which rearrange less easily, are more difficult to compact.

4.4 Cold pressing

1g of powder was compacted uniaxially in a stainless steel matrix (diameter=10mm) at room temperature till a maximal axial stress of 300MPa to study the behaviour of SiGe alloy. Before filling the matrix, the starting powder was grinded manually to eliminate agglomerates. The piston was lubricated to limit friction with the matrix walls. The test was performed at constant velocity conditions (10 $\mu\text{m/s}$) and the applied load was recorded during loading and unloading.

DEM simulations were performed using a clustered microstructure *cluster 1* as described previously. Simulation parameters are summerized in table 4.4.

Table 4.4: DEM parametres of SiGe at room temperatures.

ν	m	E (GPa)	K (GPa)	Σ_b (GPa)	friction	adhesion (J.m^{-2})
0.23	0.22	142	20	2.2	0.3	1

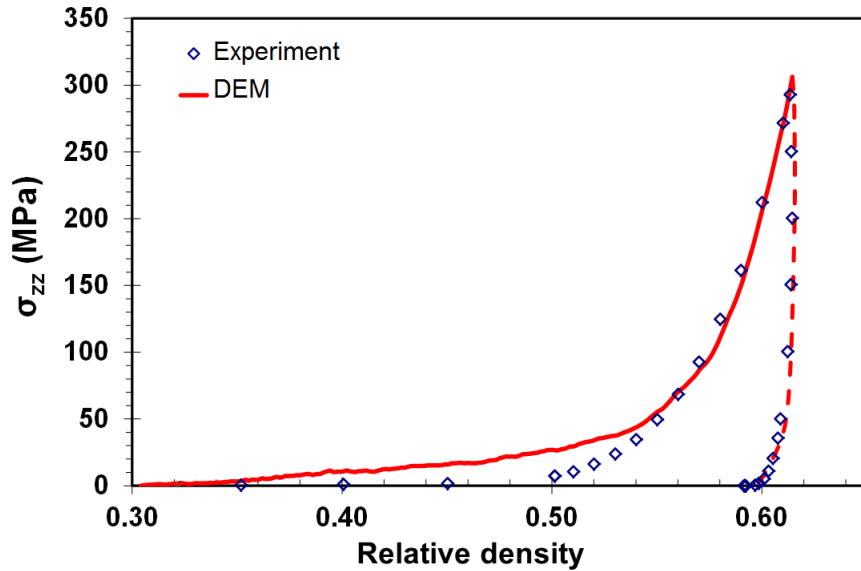


Figure 4.8: Axial stress evolution during uniaxial cold pressing of SiGe powders: lines for DEM simulation and lozenges for experimental data

Elastic properties of the material were identified experimentally (see previous chapter, [40]). Surface energy value was set to 1 J.m^{-2} which is a typical value for covalent/ionic ceramic materials for which it ranges from 0.5 to 1.5 J.m^{-2} [41, 42, 43]. Friction and the fracture stress of the solid bridge were fitted to get a reasonable agreement with experimental data. The value of $\Sigma_b=2.2\text{GPa}$ is typical for ceramics for which the bond volume is nanometric. At this scale, aggregates become more resistant to fracture. This value is consistent with previous publications [27]. We made the hypothesis that particles are spherical which gives them a better ability for rearrangements compared to

their real irregular shape. To offset this assumption, the friction coefficient is set to 0.3. Using these parameters, a good agreement with experimental measurement is achieved during both, loading and unloading (Figure 4.8).

For a better understanding of the microstructure evolution during cold compaction, DEM images at increasing relative densities are shown in figure 4.9. Figure 4.9a indicates that aggregates rearrange and that they retain approximately their initial spherical shape (although a number of them are crushed and loose their spherical shape).

In figure 4.9.b, particles are coloured as a function of the number of their bonded contacts. The internal fracture of aggregates is clearly described. At the end of the cold compaction stage more than 98% of bonds disappear. This means that rearrangement demonstrated in figure 4.9a is accompanied by extensive internal fractures to attain macroscopic relative densities of the order of 60%. For the next stage, we assume that aggregates do not play any role and that a non-clustered microstructure can be used for modelling the hot pressing stage.

At the beginning of compaction, the local density is heterogeneous: inside aggregates it is larger than the average value (Fig 4.9.c). Following the fracture of aggregates, the density distribution becomes more homogeneous. At the end of cold pressing two scales of porosity are observed. In figure 4.9.d small porosity between contacting particles is not taken into account for density computation. These pores should be filled when the amount matter in the overlap region is distributed around the neck⁸. Pores which size is close to particle size are observed between particles that initially belong to different aggregates.

8. More details are given in the next chapter.

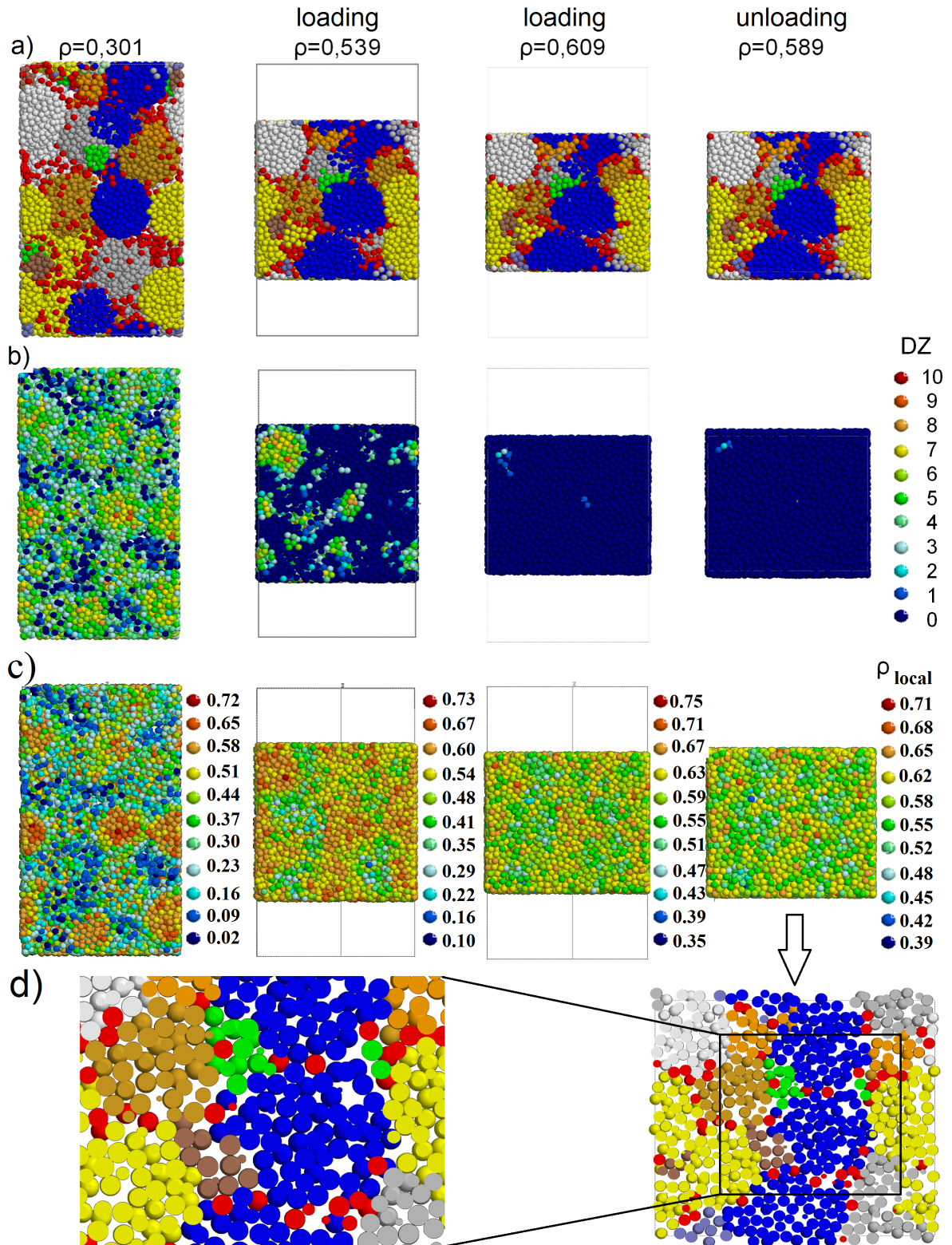


Figure 4.9: Images showing the microstructure evolution during cold compaction of spherical agglomerates: a) particles of the same color pertain to the same initial aggregate b) DZ denote the number of bonded contact of each particle c) particles are colored as a function of their local density d) slice showing residual porosity at the end of cold pressing ($\rho = 0.589$).

4.5 Hot pressing

This section aims to validate the viscoplastic contact law implemented in the DEM code dp3D. Two types of numerical tests have been performed on SiGe green bodies using material parameters identified experimentally: constant displacement velocity tests and constant stress tests.

It is worth noting that in both hot pressing experiments, a maintained pressure of 1.3MPa was applied during heating after which a densification of approximately 3% occurs. This step is not reproduced by the simulation. Experimental conditions are given in details in chapter 2. The measured densification curves are compared to DEM results here.

4.5.1 Starting microstructure

Close die hot compaction of the green compact prepared in section 4.4 (RD near 58%) has been performed at a constant displacement velocity using DEM. The behaviour of this initially aggregated sample (*cluster 1*) is compared to the behaviour of a homogeneous numerical sample containing 5000 non aggregated monomodal particles ($R=100\text{nm}$). Material parameters and loading conditions are identical. Figure 4.10 compares the two tested samples. No significant difference is observed. Thus the 5000 particle microstructure is used here after to reduce simulation duration for viscoplastic compaction.

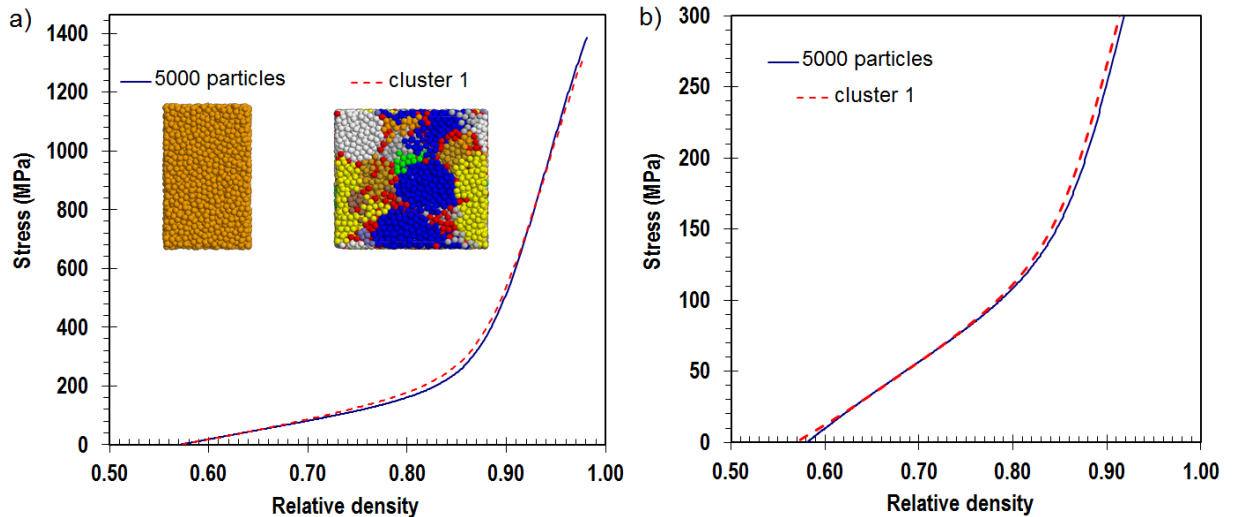


Figure 4.10: Microstructure effect during constant velocity compaction at $V_1=10\mu\text{m.s}^{-1}$: a) $N=0.164$ b) $N=0.287$.

4.5.2 Constant velocity tests

This type of experiment has been performed at three temperatures ($\sim 1050^\circ\text{C}$, $\sim 1100^\circ\text{C}$, $\sim 1145^\circ\text{C}$). At each temperature, three tests at different velocities have been carried out ($V_1=10\mu\text{m.s}^{-1}$, $V_2=1\mu\text{m.s}^{-1}$, $V_3=0.5\mu\text{m.s}^{-1}$). This leads to strain rates in the range of 10^{-3}s^{-1} - 10^{-5}s^{-1} (Fig 4.11a). The maximum applied stress was set to 100MPa.

From these experiments, the sensibility of the studied SiGe alloy to strain-rate (N) has been identified using least squares method as described in [47]. This parameter increases with temperature, which is consistent with the literature [48]. The material becomes more sensitive to strain-rate when the temperature approaches to the melting temperature (around 1280°C). However, the performed experiments were not sufficient to link K to any activation energy or to identify M . Thus, for our DEM simulations, these parameters have simply been fitted to match our experiments.

Viscoplastic simulations have been performed using the implemented contact law extended for high densities (equation (4.19)). Properties of the material are summarized in table 4.5.2.

Table 4.5.2: Viscoplastic parameters of SiGe for DEM simulations.

	1050°C	1100°C	1145°C
N	0.164	0.287	0.371
M	0.22	0.22	0.22
K (MPa.s ^N)	724	1450	1995
E (GPa)	142	142	142
ν	0.23	0.23	0.23

Figure 4.11 (b, c, d) shows that stress increases approximately linearly with the relative density in the first stage of hot pressing. The slope of the densification curve increases when the strain rate increases. Above density 80%, DEM simulations predict a clear departure from linearity due to the modelled incompressibility of the material. This last stage could not be investigated experimentally due to the use of a graphite matrix which can not support more than 100MPa.

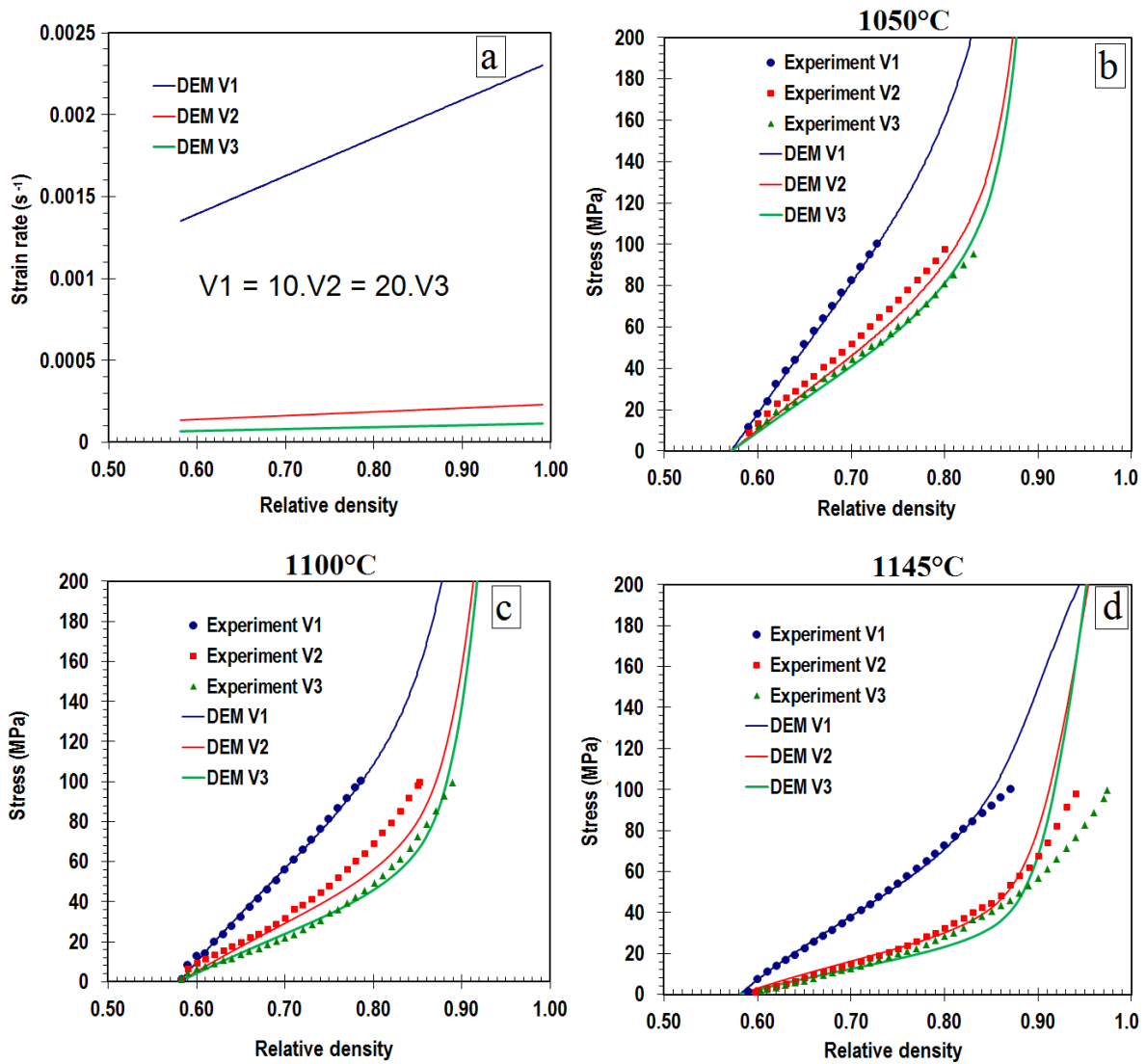


Figure 4.11: a: strain rate evolution during constant velocity tests. b, c, d: SiGe behaviour during uniaxial compaction with a constant displacement velocity at different strain rates and different temperatures

DEM results are in fair agreement with experiments. The sensibility to the strain rate is correctly described in the tested temperature range. In the range of high densities, the added hardening term S starts increasing, leading to non-linear behaviour. It can be observed also that our simulations overestimate the axial stress when the temperature increases. This difference could be decreased by using a Young modulus dependant on the temperature. It was reported that the elastic modulus of SiGe at $1050^{\circ}C$ is at least 15% lower than at room temperature [49] and it continues to decrease substantially above this temperature. As described in equation 4.22, a lower value of E leads to a lower predicted stress and reduces the final slope of the densification curve.

4.5.3 Compaction at a constant stress

This test consists in heating the sample and performing a stress dwell at the required temperature. As compared to the constant strain-rate test described in the preceding section, the constant stress test provides a more severe test of the model. This is because of the viscoplastic nature of the material, which leads to large variation of strain-rate for a small stress change ($\dot{\epsilon} \propto \Sigma^n$, $n \sim 5$).

Densification rate increases with increasing temperature and increasing stress. This type of experiment is more complex to analyse because of three main difficulties:

- 1) at the beginning of the dwell, the PID controller⁹ of the machine follows a ramp to reach the required stress and this step takes approximatively 30 second
- 2) only the density at the end of the test is known, the densification is estimated from this measured point
- 3) temperature fluctuations may affect the quality of the blind test.

These difficulties lead to some uncertainty in the resulting experimental curves.

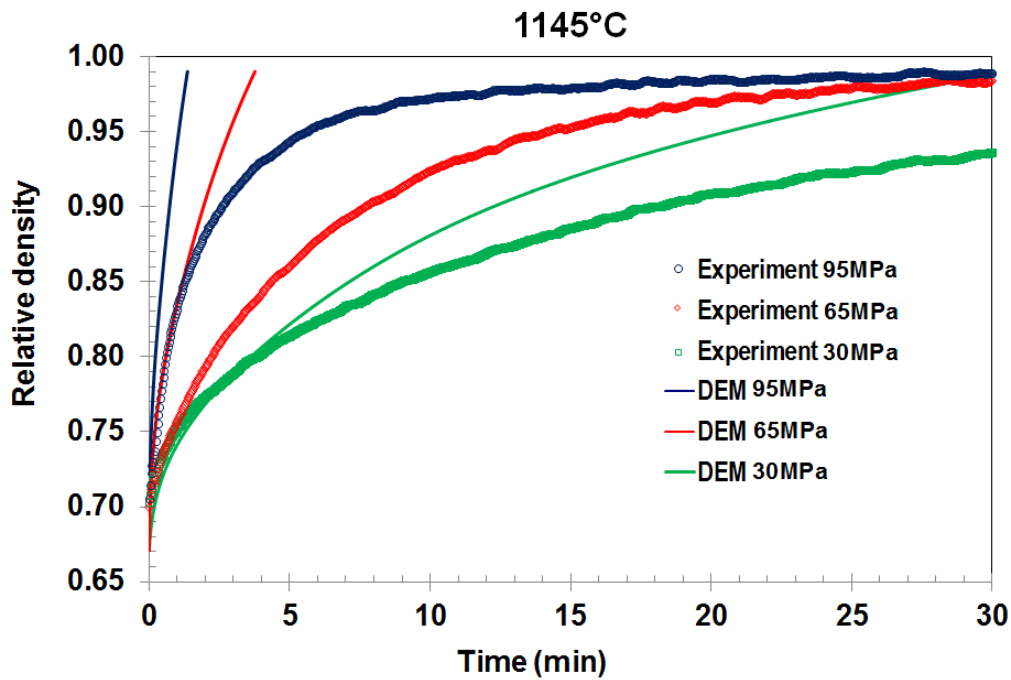


Figure 4.12: SiGe behaviour during uniaxial compaction at 1145°C under different stresses (95MPa, 65MPa, 30MPa): Experimental results are plotted with DEM simulations.

9. A proportional-integral-derivative controller

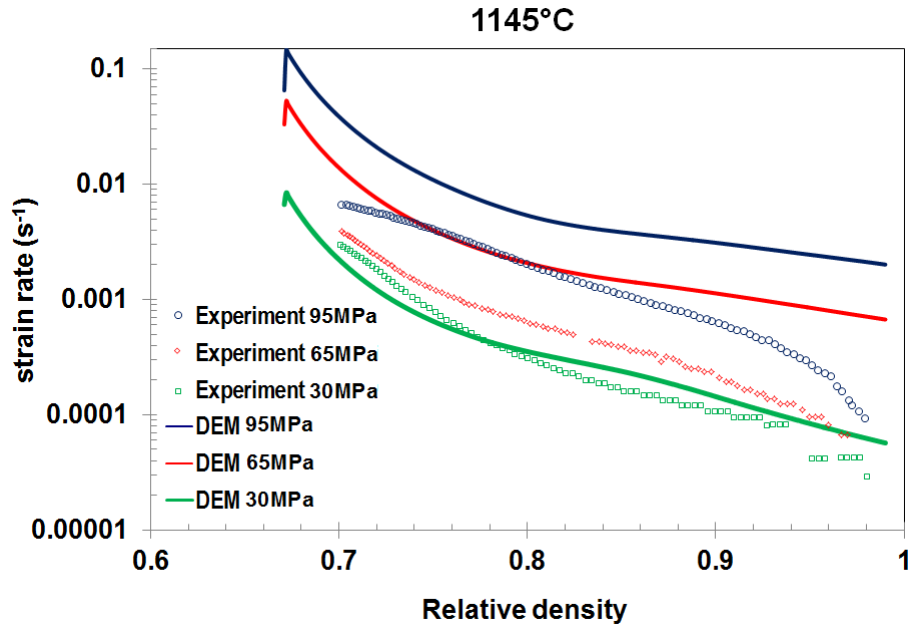


Figure 4.13: Evolution of the strain rate during uniaxial compaction at 1145°C under different stresses (95MPa, 65MPa, 30MPa): Experimental results are plotted with DEM simulations.

Figure 4.12 shows that numerical results at 30MPa are close to the measured stress. This stress leads to strain-rates ($10^{-3}s^{-1}$ - $10^{-5}s^{-1}$) that are close to those that have been used to identify model parameters. For larger stress (65-95MPa), strain-rates are orders of magnitude larger ($10^{-1}s^{-1}$ - $10^{-3}s^{-1}$) than those used for identification (Fig 4.11a). The consequence is that the model overestimates the strain rate at large stresses.

Viot [50] has shown that the sensibility to the strain rate (N) decreases when the strain-rate interval is increased. This was observed on copper (360-730°C) and titanium (750-975°C) at strain rates close to values used in this study. Building on Viot conclusions, we believe that N is overestimated for large strain-rates.

Our choice of keeping a constant value of N for a large range of strain-rates leads to a too large value of N for large values of strain-rates. Consequently, the strain-rates predicted by DEM model in the large stress domain are overestimated.

It is worth noting that this kind of test is also more complex numerically than the constant velocity experiment. Moreover, a simplistic model has been used to compute shear rate. We are still working on these points to improve the implemented model.

4.6 FEM simulations and discussions

The aim of this section is to provide qualitative information on the viscoplastic behaviour of a single particle under large deformation. This allows for a better understanding of the link between the macroscopic parameters describing the strain-stress relation and microscopic parameters of the contact law. Particularly, we investigate the sensibility to the strain rate (N).

Die compaction simulations of one sphere ($R=0.5\text{mm}$) compressed by rigid planes have been performed. Simulations were carried out at three velocities with the code ABAQUS based on finite element method (FEM). This study was conducted with the help of Barthélemy Harthong from 3SR laboratory. The parameters of the simulation are summarized in table 4.6.

Table 4.6: Used parametres for FEM simulations

E (GPa)	K(GPa.s ^N)	M	N	$\dot{\epsilon}_1(\text{s}^{-1})$	$\dot{\epsilon}_2(\text{s}^{-1})$	$\dot{\epsilon}_3(\text{s}^{-1})$
142	2	0.24	0.28	$6.7 - 4.7 \times 10^{-3}$	$6.7 - 4.7 \times 10^{-4}$	$6.7 - 4.7 \times 10^{-5}$

The symmetry of the sphere allows for modelling only one eighth of a sphere. The structure has been meshed using 8000 tetrahedral quadratic elements. This mesh is refined on the surface to ensure a correct description of the evolution at the contact surfaces. The finite element meshes used for this study are shown in figure 4.14.

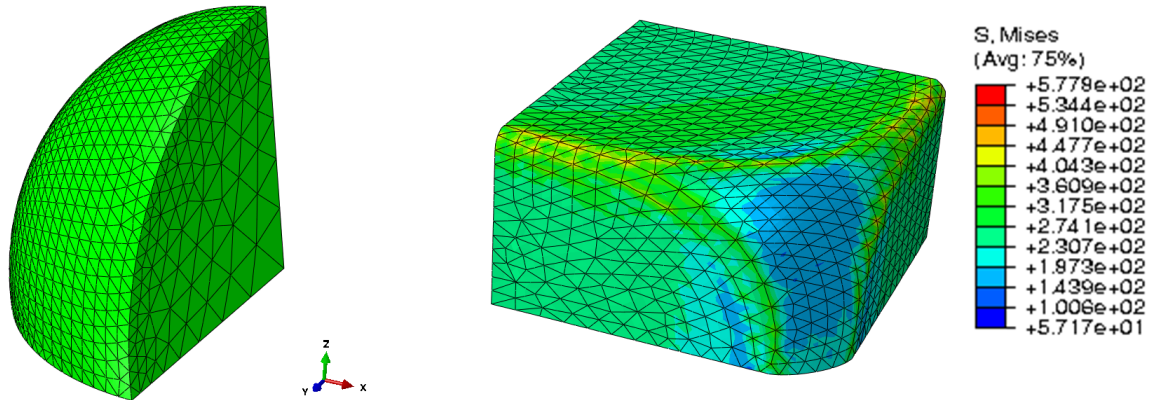


Figure 4.14: Finite element mesh of the portion of sphere: initial shape and deformed shape after die compaction simulation coloured as a function of the von Mises stress.

The relative density of the simulation box is computed using:

$$\rho = \frac{4/3\pi R^3}{(2R - h)(2R)^2} \quad (4.28)$$

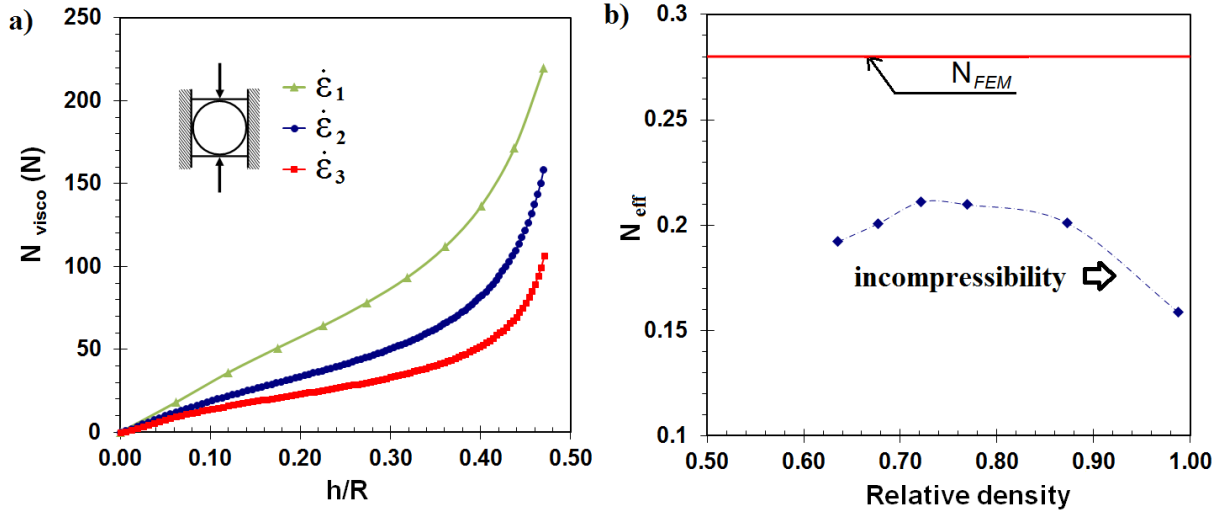


Figure 4.15: a) FEM results of the normal force evolution with the indentation, b) the strain-rate sensibility computed from FEM results.

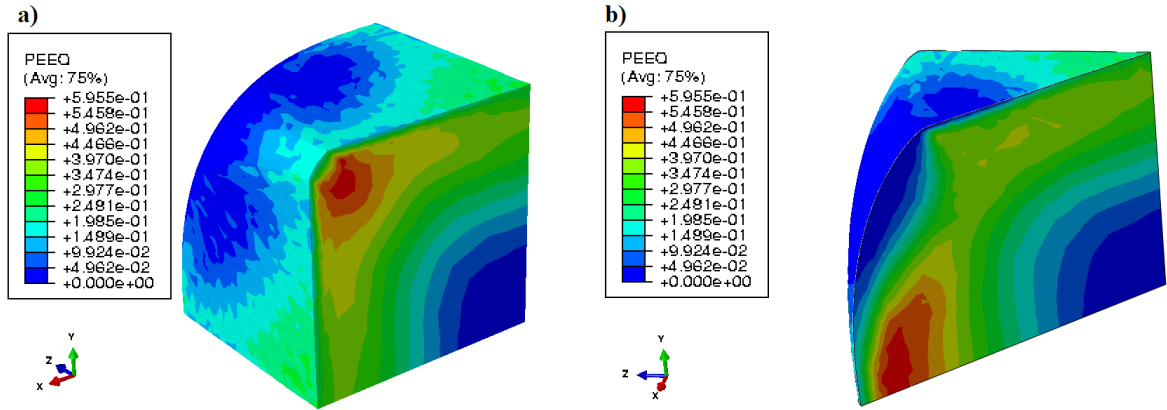


Figure 4.16: a) Heterogeneous strain field during compaction, b) sliced view of the strain field.

The effective sensibility to strain rate (N_{eff}) of the tested structure was computed from FEM results (figure 4.15.a) and equation (4.10). Figure 4.15.b demonstrates that N_{eff} is lower than the value of the bulk material of the sphere (macroscopic parameter: $N = 0.28$). This is due to the heterogeneous strain and strain-rate fields (Fig 4.16). We have observed that the strain field becomes more homogeneous as the deformation of sphere progresses.

N_{eff} varies slightly during compression. At the beginning of compaction N_{eff} has a low value. At this stage the contact surface is limited and the strain field is localized at this zone. As the sphere is deformed, homogeneity of the deformation is extended.

At high densities ($RD \geq 90\%$), the material is constrained into the simulation box and its incompressibility increases. Thus, it becomes less sensible to the strain rate.

This finding highlights that there is a difference between the rate dependency at the contact length scale and at the scale of the bulk material. Nevertheless, to get a correct description at the particle scale, the N value introduced in the contact law may depend on the local density as shown in figure 4.15b. Such model may be more complex but an enhancement of the numerical prediction of compaction curves can be expected.

4.7 Conclusion

In this chapter, the cold and hot pressing stages of the forming of a thermoelectric alloy have been studied experimentally and numerically. Our interest was focused on the die compaction of a SiGe alloy up to high densities by DEM. Some of the important findings are highlighted in this section and the following points could be addressed:

1) The starting powder contains aggregates. At the cold compaction stage the effect of these aggregates on the general behaviour of the powder has been elucidated: clusters rearrange and deform by the gradual breaking of internal bonds.

2) At room temperature the behaviour of SiGe powder was assumed elastoplastic and viscoplastic above 1050°C. We introduced a geometric hardening parameter that depends on the local density, to model the hot pressing stage up to large densities.

3) At high temperature, the behaviour of the powder is correctly predicted for constant velocity condition. However, for dwell experiment, the simulation results are only able to compare favourably with experimental data in the strain-rate domain that was used to fit material parameters.

4) FEM simulations indicate that the strain-rate dependency at the contact between particles differ markedly from the strain-rate of the material that constitutes the particles.

Discrete element simulations allow the evolution of the microstructure to be followed during the process. This approach is used to obtain numerical images and geometrical information that are necessary for the next chapter.

Bibliography

- [1] R. M. Davis and C.C. Koch, *Scripta Metall.* 21,3 (1987).
- [2] P. Mosbah, D. Bouvard, E. Ouedraogo, and P. Stutz. Experimental techniques for analysis of die pressing and ejection of metal powder. *Powder Metallurgy*, 9(4):269–277, 1997.
- [3] M. Belmonte, J. González-Julián, P. Miranzo, M.I. Osendi *J. Eur. Ceram. Soc.* , 30(14) (2010) pp2937–2946.
- [4] Brosnan, Kristen H. and Messing, Gary L. and Agrawal, Dinesh K. *J. Am. Ceram. Soc.*,86 (8) (2003) pp1307-1312.
- [5] In Proceedings of 2004 Powder Metallurgy World Congress *MPIF, Vienna, Austria*, (2004).
- [6] M. Abouaf, *Modélisation de la compaction des poudres métalliques frittés*, PhD thesis, (1985).
- [7] Pamela Mondalek, Luisa Silva, and Michel Bellet. A numerical model for powder densification by sps technique, *Advanced Engineering Materials*, 13(7):587–593, 2011.
- [8] A. Zouaghi, M. Bellet, Y. Bienvenu, G. Perrin, D. Cedat, and M. Bernacki. *CMF*, 207:06904.
- [9] Ala Zouaghi. *Modélisation numérique multi-échelle de la CIC de poudres métalliques à l'échelle d'un VER*. PhD thesis, 2013.
- [10] H. Hertz. Über die berilhrung fester elastischer k6rper. *J. reine angewandte Mathematik*, 92:156–171, 1982.
- [11] Derjaguin BV, Muller VM, and Toporov YP. *J Colloid Interface Sci*, 53, 1975.
- [12] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 324, 301-313 (1971).

-
- [13] E. Arzt, The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders, *Acta Metallurgica*, 29 (1982) pp0772-0789.
- [14] F. Parhami and R. M. McMeeking, A network model for initial stage sintering, *Mech. Mater.*, 27:111-124,(1998).
- [15] D. Bouvard and R. M. McMeeking, The deformation of interparticle necks by diffusion controlled creep, *J. Am. Ceram. Soc.*,79:666-672, 1996 .
- [16] J. Pan, H. Le, S. Kucherenko, and J. A. Yeomans, A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solidstate diffusion. *Acta Mater.*, 46:4671-4690, 1998.
- [17] Mesarovic, S.D., Fleck, N.A., Spherical indentation of elastic-plastic solids, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 455, (1999) pp2707-2728.
- [18] B. Storakers, S. Biwa, and P.-L. Larsson. *Int. J. Solids Structures*, 34(24):3061 – 3083, 1993.
- [19] B. Storakers, N. A. Fleck, and R. M. McMeeking. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 47 (1999) pp785-815.
- [20] P. A. Cundall and O. D. L. Strack, A discrete numerical model for granular assemblies. *Géotechnique*, 29:pp47-65, 1979.
- [21] Thornton, C., Antony, S.J., Quasi-static deformation of particulate media, *Philos.Trans.R.Soc London*, A356:pp2763-2782, 1998.
- [22] C. L. Martin, L. C. R. Schneider, L. Olmos, and D. Bouvard. *Scripta Mater.*, 55:425 – 428, 2006.
- [23] C. L. Martin, H. Camacho-Montes, L. Olmos, D. Bouvard, and R. K. Bordiaz. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1441(25487):1435 – 1441, 2009.
- [24] C. L. Martin, D. Bouvard, Study of the cold compaction of composite powders by the discrete element method, *Acta Materialia*, 53 (2003) pp373-386.
- [25] S. Shima C.L. Martin, D. Bouvard, Study of particle rearrangement during powder compaction by the Discrete Element Method, *J. Mech. Phys. Solids*, 51:667 – 693, 2003.
- [26] C. L. Martin, D. Bouvard, and G. Delette. *J. Am. Ceram. Soc.*, 22(21511):2006, 2006.

- [27] A. Balakrishnan, P. Pizette, C. L. Martin, S. V. Joshi, and B. P. Saha, Effect of particle size in aggregated and agglomerated ceramic powders, *Acta Mater.*, 58(3):802 – 812, 2010.
- [28] C. L. Martin *Short Manual for dp3D* , February 2013.
- [29] C. L. Martin, D. Bouvard, Discrete Element Simulations of the Compaction of Aggregated Ceramic Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*,89 [11] (2006) pp3379–3387 .
- [30] C. L. Martin, R. K. Bordia, Influence of adhesion and friction on the geometry of packings of spherical particles, *PHYSICAL REVIEW E*,77 (2008) pp031307.
- [31] B. Harthong, J.-F. Jérier, P. Dorémus, D. Imbault, and F.-V. Donzé. Modeling of high-density compaction of granular materials by the Discrete Element Method. *International Journal of Solids and Structures*, 46(18 - 19):3357 – 3364, 2009.
- [32] Barthélémy Harthong, *Modélisation du comportement des poudres métalliques à l'échelle du grain* PhD thesis,(2010).
- [33] Barthélémy Harthong, Didier Imbault, and Pierre Dorémus. The study of relations between loading history and yield surfaces in powder materials using discrete finite element simulations, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60(4):784 – 801, 2012.
- [34] O. Bouaziz, C. Dellis, P. Stutz, Creation of a material data file for modelling of an austenitic stainless steel, *Proceedings of the International Workshop on Modelling of Metal Powder Forming Processes, Grenoble*, (1997) pp. 67–75.
- [35] K.T. Kim and Y.C. Jeon, *Materials Science and Engineering A*, 245 (1998) pp. 64-71.
- [36] I. Preechawuttipong, *Modélisation du comportement mécanique de matériaux granulaires cohésifs*, PhD thesis, Université de Montpellier II, (2002).
245 (1998) pp. 64-71. *Materials Science and Engineering A*, 245 (1998) pp. 64-71.
- [37] Mesarovic, S.D., Fleck, N.A. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*37, (2000) pp7071–7091.
- [38] Jefferson G, Haritos GK, McMeeking RM. *J Mech Phys Solids*50, (2002) p2539.
- [39] Sinisa Dj Mesarovic and KL Johnson. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*37,(2000) PP7071–7091.
- [40] A. C. Kallel, G. Roux , C.L. Martin, *Mater. Sci. Eng. A* 564 (2013) pp65–70.

- [41] Nikolopoulos P, Agathopoulos S, Tsoga A. *J Mater Sci* 29 (1994) p4393.
- [42] Hao L, Lawrence J, Chian KS. *J Mater Sci – Mater Med* 12 (2009) p719.
- [43] Skomurski FN, Ewing RC, Rohl AL, Gale JD, Becker U. *Am Mineral* 91 (2006) p1761.
- [44] Gellatly, B. J. et Finney, J. L, Calculation of protein volumes : an alternative to the voronoï procedure, *Journal of Molecular Biology*, 161 (1982) pp305–322.
- [45] Gellatly, B. J. et Finney, J. L, Characterisation of models of multicomponent amorphous metals : the radical alternative to the voronoï polyhedron, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 50 (1982) pp313–329.
- [46] Chris H. Rycroft <http://math.lbl.gov/voro++/about.html>.
- [47] M.A. Jabbari Taleghani, E.M. Ruiz Navas, M. Salehi, J.M. Torralba, *Materials Science and Engineering A* 534 (2012) 624– 631.
- [48] Christian Geindreau *Modélisation du comportement viscoplastique des poudres métalliques* PhD thesis, (1992).
- [49] J. R. Gladden, G. Li, R. Adebisi, S. Firdosy, T. Caillat and V. Ravi *PHYSICAL REVIEW B* 82, (2010)045209.
- [50] Philippe Viot *Modélisation du comportement viscoplastique des poudres métalliques* PhD thesis, (2000).

Chapter 5

Effective conductivities of nano-porous SiGe

Abstract : The effective thermal and electrical conductivities of a densified random packing of spherical particles are investigated at the grain length scale using discrete element simulations coupled to image analysis computation. Grain boundaries are represented by a thermal resistance based on the concept of Kapitza thermal contact resistance [19]. The simulation sensitivity to microstructure parameters is investigated to optimize computation time (image resolution, particles number, grain boundary width). In the context of thermoelectric applications, SiGe properties are used for these simulations. Building on TEM observations, the grain boundary width was estimated to 1nm. The introduction of grain boundaries in the model allows grain size dependence to be taken into account at the nanoscale. Simulation results indicate that a certain amount of nano porosity may be beneficial to maximize the electrical to thermal conductivity ratio. Simulations based on realistic numerical microstructures lead to an optimum at 30-35% porosity. These findings are qualitatively corroborated by a simple analytical model.

Résumé du chapitre

La porosité joue un rôle important sur les transferts thermiques et électriques dans les matériaux thermoélectriques. Elle peut donc offrir une voie prometteuse pour améliorer leur performance thermoélectrique. De plus, il est naturel de s'intéresser à l'effet de la porosité sur les propriétés effectives des matériaux obtenus par métallurgie des poudres. La modélisation du transport des électrons et des phonons s'avère donc nécessaire pour anticiper l'évolution des conductivités effectives en fonction de la porosité. La modélisation devrait aussi permettre d'optimiser la microstructure pour obtenir un matériau architecturé performant.

Plusieurs modèles analytiques basés sur la théorie des milieux effectifs existent dans la littérature^{1 2 3}. Ils résultent généralement de calculs d'homogénéisation qui prennent en compte un certain nombre d'informations sur la microstructure (géométrie des inclusions, fraction volumique, percolation ...). Ces modèles ont l'avantage d'être simples et permettent d'estimer les propriétés effectives macroscopiques. Cependant, les effets de taille ne sont pas pris en compte. Par exemple, pour les polycristaux semi-conducteurs nanométriques, la taille des grains est un paramètre déterminant de la conductivité thermique⁴. A cette échelle, la dispersion des phonons par les joints des grains doit être prise en compte⁵. Pour cela, des modèles basés sur la cinétique des gaz sont mieux adaptés pour considérer les collisions des phonons et étudier la résistance thermique de l'interface. Pour pallier à ce problème d'échelle, la résistance de Kapitza⁶ permet d'introduire un effet de taille nanométrique dans les modèles macroscopiques. Toutefois, l'évolution de la microstructure et le réarrangement des particules lors de la densification ne sont pas correctement reproduits. En particulier, l'effet du processus de fabrication sur la microstructure est difficile à prendre en compte avec ces modèles.

La méthode des éléments discrets (DEM) est un outil puissant qui permet de reproduire de manière réaliste l'évolution d'un empilement de particules pendant le procédé de compaction tout en ayant accès à de nombreuses informations importantes pour les problèmes de transfert (nombre de coordinence, taille des contacts, percolation ...). Les microstructures numériques générées par DEM peuvent servir de données d'entrée pour des méthodes de calcul de propriétés effectives (par volume finis ou éléments finis). Par ce

1. C.-W. Nan *Prog. Mater. Sci.*, 37, 1993.

2. R. Landauer *J. Appl. Phys.*, 23(7) :779, 1952.

3. D. A. G. Bruggeman *Ann. Phys. Leipzig*, 24 :636, 1935.

4. Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, and Z. Ren *Adv. Funct. Mater.*, 20 :357 2010.

5. C.-W. Nan and R. Birringer *Phys. Rev. B*, 57(14) :1, 1998.

6. Défini comme la résistance du joint de grain à un flux thermique

couplage, on peut introduire dans la modélisation des paramètres microstructuraux importants à des échelles différentes (taille des joints de grains, taille des porosités, taille des particules ...). C'est cette démarche de modélisation que nous présentons dans ce chapitre.

La première partie introduit les microstructures issues des simulations discrètes pendant la compaction de la poudre de SiGe. Ces microstructures sont ensuite voxélisées⁷ en prenant en compte l'évolution des contacts interparticulaires. Cette étape permet d'obtenir les images discrétisées nécessaires comme données d'entrée pour le calcul par volume fini qu'on se propose d'utiliser. Les joints de grains sont modélisés comme un matériau particulier avec une conductivité thermique différente de celle de l'alliage SiGe. Un effet de taille est ainsi introduit via le rapport du rayon des particules sur l'épaisseur des joints de grains. Dans cette partie, on présente aussi une étude de sensibilité aux différents paramètres de notre modélisation pour fixer un volume élémentaire représentatif et optimiser le temps de calcul.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on présente les résultats de nos simulations numériques. Pour la conductivité électrique, on considère que les joints de grains ont la même conductivité que SiGe. L'effet de taille des grains n'est donc pas considéré pour la conductivité électrique. La conductivité des pores est supposée nulle. Nous vérifions que l'évolution de la conductivité électrique est en accord avec les valeurs expérimentales de la littérature. Les simulations confirment que la conductivité thermique diminue plus rapidement que la conductivité électrique avec la porosité. Nous proposons un modèle analytique simple qui prend en compte à la fois la taille des grains, la densité et l'évolution de la microstructure pendant la densification.

En conclusion, nous montrons à partir du modèle analytique, que le rapport de la conductivité électrique sur la conductivité thermique optimal correspond à un empilement optimal (réarrangement maximal des particules pendant la compaction) pour une densité relative proche de 65%. Nous proposons de se rapprocher dans la pratique d'une telle microstructure en procédant à une phase de compaction à froid jusqu'à une densité de 60% suivie d'un frittage flash pour assurer la cohésion du comprimé. Une distribution de taille optimisée des particules est aussi souhaitable car elle permet d'atteindre une densité à vert plus élevée qu'une distribution monomodale. Cependant, la tenue mécanique d'un tel matériau partiellement fritté, est faible et constitue une limitation à prendre en compte pour l'application thermoélectrique.

7. Discrétisées en petit éléments de volume appelés voxel: la version 3D du pixel

Computing effective properties of a nanostructured SiGe using 3D numerical microstructures

5.1 Introduction

Heat and electric transfer properties of semiconducting materials are crucial parameters for a number of applications such as microelectronics or energy conversion (photovoltaic, thermoelectrics, ...). For example, to improve the performance of a thermoelectric material, electrical conductivity (σ) must be maximized while thermal conductivity (κ) must be minimized. σ depends essentially on electron transport while κ depends on both electric carriers and lattice vibrations called phonons. κ is the addition of electronic contribution κ_e and phonons contribution κ_l (lattice conductivity). It is expected that both σ and κ_e are linked with the Weidemann and Franz law [1] and vary similarly with porosity. Phonon scattering on the other hand allows for a different link between porosity and thermal conductivity. Indeed, several studies report that porosity can be an effective mean to increase thermoelectric efficiency [2, 3]. For example, it was observed experimentally that porous SiGe [4] has a better figure of merit than bulk SiGe. It has been reported that higher thermoelectric properties can be obtained for porous silicon nanostructured with 31% of porosity as compared to the dense material [5]. Recently, Zhang and co-workers have demonstrated that the figure of merit of nanoporous Bi_2Te_3 can be increased by 60% for 25% of nanoporosity [6]. In this context, information on the electronic state (carrier concentration and mobility) and the microstructure (density, defects and interface density) are required to improve heat and electric transfers. Using this information, modelling allows the influence of such parameters to be studied, with the final goal of optimizing the material properties.

Precursor studies in solid state physics have derived the conductivity of semiconductor crystals from the carriers mean free path using the gas Kinetic Theory [7]. Based on this approach, Klemens [8] and Callaway [9] models have been used to explain the decrease of the thermal conductivity with grain size in polycrystals. In these models, by adding boundary and impurity scattering relaxation times in the Boltzmann transport equation, the thermal conductivity of various bulk semiconductors (Si, Ge, with several dopant concentration) has been successfully predicted. However, the resolution of transport equations requires heavy numerical computation [10, 11]. Semi-analytical models, which are faster and easier to implement, have been proposed with the same formalism [12]. Derivations of these models that are adapted for porous materials have been reported in the literature [13, 14]. However, these models are restricted to

highly porous material and they are expected to fail for moderate porosity (less than 20%).

Analytical models of effective conductivities of porous materials are based mostly on the effective medium theory (EMT) [15, 16, 17]. They are suitable for modelling the macroscopic scale and less adequate for modelling nanostructures since no scattering phenomena are considered. In this later case, adapted EMT models based on the interfacial thermal contact resistance have been proposed [18]. This boundary resistance is defined as the Kapitza resistance following the discovery by Kapitza of a temperature discontinuity at the metal–liquid interface [19, 20]. Incorporating the Kapitza resistance concept is used to introduce a nano scale effect on EMT analytical models. This approach can be considered as a link between microscopic theoretical models such as Klemens-Callaway type [8, 9] and macroscopic EMT models [21]. These models depend on the volumetric fraction and a dependence on the shape of the porosity may be considered [18]. In any case, pore geometry is simplified (spherical or elliptic). In these models, no interaction is considered to describe the realistically evolution of the porosity during compaction, the complex shape of pores and their geometrical distribution.

Most routes for fabricating thermoelectric materials involve powder processing. Modelling of their microstructure needs to acknowledge the particulate nature of the initial powder. Discrete element simulations provide a powerful tool to reproduce complex microstructures obtained by compaction (and/or sintering) of powders. The numerical microstructures generated by DEM (Discrete Element Method) can then be treated as images [22] and processed for computing effective conductivities. The method allows several important microstructural parameters to be accessed such as coordination number and particle contact size. DEM can be coupled to numerical tools to compute the conductivities of granular material. For example, Schneider et al. [23] [24] have calculated the effective conductivity of SOFC (solid oxide fuel cell) electrodes by discretizing the partially sintered material into a resistance network.

In this work, using numerical microstructures generated by DEM, we report on the electrical and the thermal conductivity evolution with porosity. Only solid conduction is considered here (convective transfer and radiation are neglected). N type SiGe alloy is the thermoelectric material chosen for our modelling. The aim of this study is to predict effective conductivities of porous media taking into account the interfacial thermal resistance based on the concept of Kapitza thermal contact resistance [19, 20, 21]. Grain size and porosity effects are investigated. In addition, we present an analytical model which allows important material parameters to be assessed.

5.2 Material and methods

5.2.1 Material properties

The numerical methods presented in this chapter require the knowledge of the grain boundary thickness. The aim of this section is to show how grain boundary width has been obtained from experimental observations. N type $Si_{79.98}Ge_{20}P_{0.02}$ powder was prepared by high energy ball milling and then was hot pressed to obtain bulk material as detailed in chapter 2 and in [25]. By controlling dwell duration, samples with different densities were obtained. STEM observations were performed and revealed the presence of submicronic closed porosity. Pores were distributed around particles due to an incomplete densification. High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) analysis on grain boundary was carried out (Fig 5.1.b). From Fast Fourier Transform (FFT) in figure 5.1.c, the boundary width δ was estimated to two lattices constant l . Using Vegard law, l could be computed from the alloy composition:

$$l_{Si_{1-x}Ge_x} = (1 - x)l_{Si} + xl_{Ge} \quad (5.1)$$

where $l_{Si} = 5.427\text{\AA}$, $l_{Ge} = 5.565\text{\AA}$ and $l_{Si_{1-x}Ge_x}$ are lattice constants of the silicon, the germanium and of their alloy respectively. The value of $x=0.8$ leads to $\delta \simeq 1\text{nm}$.

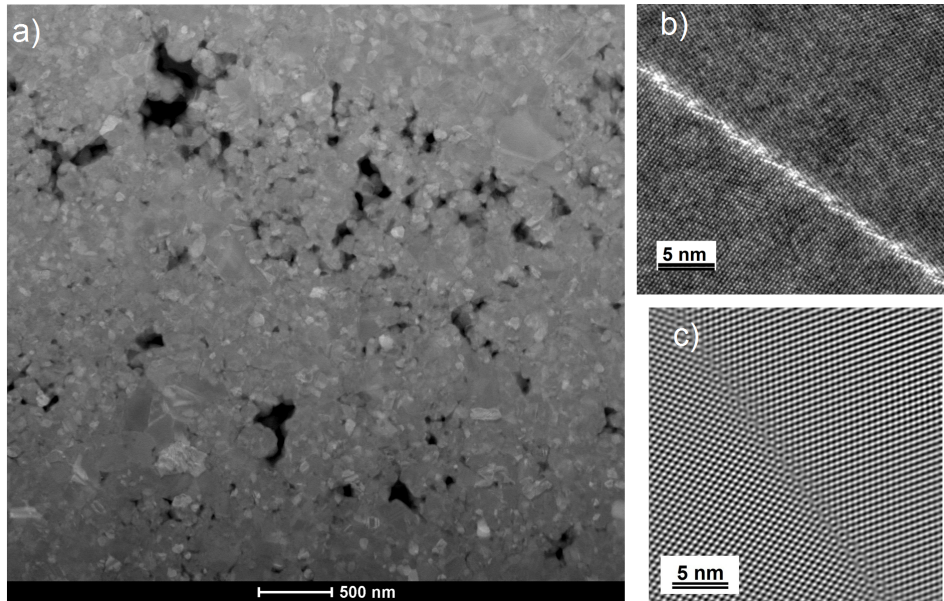


Figure 5.1: a) STEM image of a hot pressed sample: relative density $\simeq 95\%$ and grain size average $\simeq 100\text{nm}$ b) HRTEM image of the grain boundary and c) its FFT.

The thermal and electrical conductivities of a large grained n-type $Si_{80}Ge_{20}$ polycrystal (larger than one micron) at room temperature are $4.67\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ and $1.17 \times 10^5\text{Sm}^{-1}$, respectively [26]. Thus, we consider those values as the transport properties of the monocrystal and use them for our simulations.

5.2.2 Numerical microstructures obtained by DEM

DEM simulations of powder compaction were performed on a random packing of spherical particles to obtain 3D images of microstructures at different densities. Based on mechanical properties of individual particles, this method allows realistic particle rearrangement to be taken into account during processing. We use this method to obtain both densification process parameters (temperature, stress, strain rate...) and microstructure evolution. In addition, DEM gives useful information on microstructure features such as: coordination numbers, percolation thresholds, contact evolution. More details may be found in earlier publications [27, 28, 29].

No grain coarsening was taken into account during DEM simulations and particle size was set equal to the final grain size (200nm). A gas of particles was first created by filling randomly a simulation box with the only constraint that particles do not contact each other. The gas was then rearranged to reach a green density of 30%. The packing was compacted in the z direction assuming elastoplastic interaction as described in [27]. Periodic boundary conditions were adopted on all three axis. Elastic properties of the material used for simulations correspond to those of $Si_{80}Ge_{20}$ as reported previously in chapter 3 and in [25]. Plastic parameters and friction coefficient between particles are equal to those given in the precedent chapter.

Three types of green body were prepared to investigate microstructure effect on effective conductivities: *monomodal* distribution, *poly-disperse* distribution and *clustered* (1, 2, 3): packing of bonded particles into clusters (see Fig 5.2). The resulting numerical microstructures are stored in a file containing the coordinates of the particles together with their radii. The contact between particles, which shape depends on the flow mechanism, is defined in the next section.

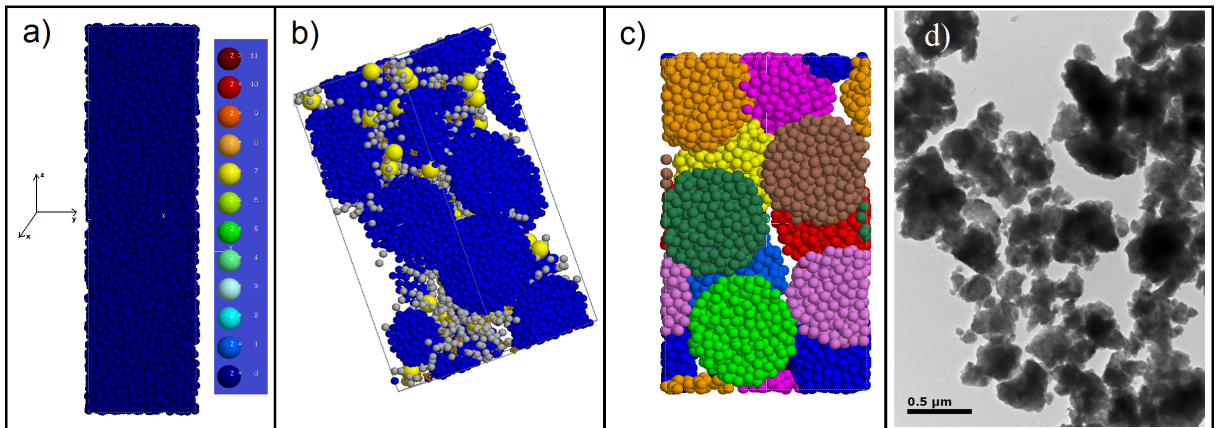


Figure 5.2: Examples of DEM microstructures: a) 10000 monosize particles with density=40% b) 9440 polysize particles: cluster size and particle size in agreement with the measured distribution of particles c) 10 clusters of monosize particles with density=40%. d) TEM image of SiGe powder

5.2.3 Voxelization routine

In this section, we detail the voxelization performed to provide 3D images to a commercial software (GeoDict) for calculating conductivities. Stationary heat equation are solved with periodic conditions using Fast Fourier transform (FFT) and Biconjugate gradient stabilized (BiCGStab) methods. A comprehensive mathematical description of the method involved in computing conductivities is given in [30]. We start from numerical microstructures obtained by DEM which only provides the coordinates of each particles. From this information, we generate voxelized images with realistic contact geometry at the junction between particles. We use the same approach as Sweeney et al [22] to detect contours between particles. In addition to domains inside spheres, the overlapping regions corresponding to the material flow at the contact, are identified. Contact shape is represented by using Coble geometric model [31] which is based on volume conservation. The Coble's model has been generalised for a pair of particles with different radii(Fig 5.3.a).

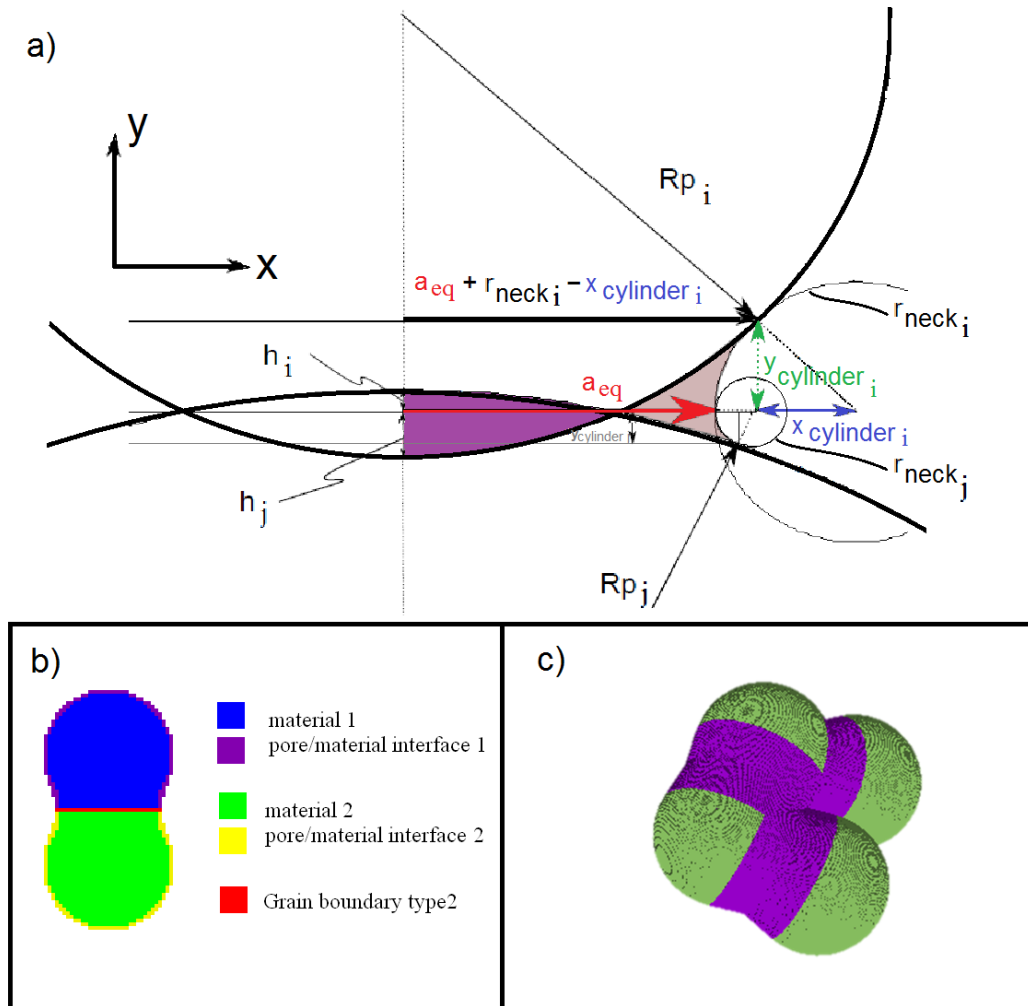


Figure 5.3: a) Neck geometries of two particles with different radii b) 2D voxelisation rendering for two particles of different materials: grain boundary is represented with 1 voxel thickness c) 3D representation of neck distribution.

The contact radius a_{eq} of two indenting particles i and j is described by:

$$a_{eq} = \sqrt{4R_{peq}(h_i + h_j)} \quad (5.2)$$

Where h is the indentation and the equivalent radius R_{peq} is defined by:

$$R_{peq} = \frac{R_{p_i}R_{p_j}}{R_{p_i} + R_{p_j}} \quad (5.3)$$

Each region of the contact is treated separately since neck radii can be different if particles have a different radius. For example, for particle i , we define a ring torus centred at the contact region with a cylindrical tube with radius is equal to the neck radius r_{neck_i} :

$$r_{neck_i} = \frac{a_{eq}^2 - 2R_{p_i}h_j + h_j^2}{2R_{p_i} - 2a_{eq}} \quad (5.4)$$

The distance between the centre of the cylindrical tube and the contact centre is $R_{tor} = a_{eq} + r_{neck_i}$. We define a cylinder $cylinder_i$ centred at the contact region containing the neck. Its radius is $R_{cyl} = a_{eq} + r_{neck_i} - x_{cylinder_i}$, $x_{cylinder_i}$ where is given by:

$$y_{cylinder_i} = \frac{r_{neck_i}}{r_{neck_i} + R_{p_i}} (R_{p_i} - h_j) \quad (5.5)$$

and its height is $y_{cylinder_i}$ given by:

$$x_{cylinder_i} = \frac{r_{neck_i}}{r_{neck_i} + R_{p_i}} (a_{eq} + r_{neck_i}) \quad (5.6)$$

For particle i , the neck region is defined by the volume outside the sphere i and the torus i and inside the cylinder $cylindre_i$ (figure 5.3.a). The implemented algorithm can be summarized by the following four steps:

1) Normalizing and volume creation: we first compute the normalizing factor to determine the voxel size in nm, in agreement with the DEM simulation box. The image size according to the user-defined resolution is then computed.

2) Filling particles: corresponding voxel values for material inside spheres are assigned.

3) Treating contact: for each contact, computations of the neck limiting contours are performed the geometric model described above. Colours are assigned. A rotation matrix is used to switch from the local coordinate system to the global one.

4) Representing interfaces: a cylinder with a radius equal to R_{tor} and a height δ represents the grain boundary with an assigned colour.

Voxelized images are used calculations by assigning proper physical properties for each colour (here conductivities).

5.2.4 Analytical Models for porous media

The thermal and electrical conductions are diffusive phenomena relying on interaction between neighbouring atoms in the considered media. They are well described by Fourier's law :

$$\kappa = -\frac{J_x}{\partial T/\partial x} \quad (1D) \quad (5.7)$$

Where J_x is the heat flux, and $\partial T/\partial x$ is the spatial temperature gradient: ∂T temperature difference at the heat source and the heat sink and x is the conducting length. Resolution of this equation can be performed numerically using finite element method for example or simplified to an analytic expression [33]. For porous media, simple analytical models also exist in the literature and can be used to predict both the electrical and the thermal conductivity. The simplest estimation can be obtained from mixture law which provides an upper bound:

$$\kappa_{eff} = \kappa_{bulk}\rho \quad (5.8)$$

Where κ_{eff} is the effective conductivity of the porous media, κ_{bulk} is the bulk conductivity and ρ is the density. Above the percolation threshold, the Maxwell-Eucken model is suitable for predicting the thermal conductivity of consolidated powders [32]. Similarly, Landauer [16] proposed an equation which takes into account pore percolation. When the solid content of powder is greater than 50% in volume and the conductivity of porosity is neglected, the two models lead to the same analytical relation:

$$\kappa_{eff} = \kappa_{bulk} \left(\frac{2\rho}{3 - \rho} \right) \quad (5.9)$$

An alternative formulation was proposed by Bauer [34]:

$$\kappa_{eff} = \kappa_{bulk}\rho^{3/2} \quad (5.10)$$

Argento and Bouvard [35] derived an analytical expression for a random packing of spheres which agrees well with their simulations:

$$\kappa_{eff} = \kappa_{bulk} \left(\frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} \right)^{t(1-\rho_0)} \quad (5.11)$$

Where ρ_0 is the initial (green) density of the packing and t is the exponent obtained from the slope of the curve of the conductivity as a function of density, this value ($t=3/2$) is taken from Bauer model [34].

5.2.5 Analytical Models considering grain size

In this section we propose an analytic model to understand the role of microstructural parameters on the effective conductivities. The aim of this model is to perform a simple qualitative study on the evolution of conductivity with porosity.

Grain boundary is an interface leading to a temperature discontinuity. Its volume fraction increases with lowering grain size G ($G = 2R_p$ for spherical particles). This discontinuity may be considered as a second phase having a thermal resistance. Kapitza has introduced a thermal resistance ($R_{Kapitza}$) that allows interface effect to be taken into account [19, 20, 21]. Assuming a serial resistance model the effective conductivity (κ_{eff}) can be written:

$$\frac{1}{\kappa_{eff}} = \frac{1}{\kappa_{bulk}} + \frac{R_{Kapitza}}{G} \quad (5.12)$$

Or:

$$\kappa_{eff} = \frac{\kappa_{bulk}}{1 + \kappa_{bulk} \frac{R_{Kapitza}}{G}} \quad (5.13)$$

κ_{bulk} is the thermal conductivity of a single crystal. It can be obtained from literature or fitted to measurements. Yang et al [33] obtained the same expression as equation(5.13) by studying the temperature profile across a polycrystalline system. Nan and Birringer [21] used an effective medium approach to derive a similar relationship. For fully dense n type $Si_{80}Ge_{20}$ polycrystals they identified the $R_{Kapitza}$ to be $4.9 \times 10^{-8} m^2 K/W$ at room temperature.

In this study, we specialize the approach described above to a porous consolidated material during uniaxial pressing. Considering one particle in contact with its Z neighbours (Z is the coordination number), the total resistance can be expressed as a function of the resistance of each contact R_{GB} :

$$R_{Kapitza} = Z R_{GB} \quad (5.14)$$

The grain boundary is approximated to a cylinder with radius $a_{contact}$ and height δ . Its resistance R_{GB} can be obtained from finite element simulation in [35] where $\alpha\delta$ corresponds to the distance between the flat contact zone and the equipotential surface:

$$R_{GB} = \frac{\alpha\delta R_p^2}{\pi a_{contact}^2 \kappa_{GB}} \quad (5.15)$$

Building on equations (5.13) and (5.15), we can consider a composite material made of a porous matrix with a conductivity κ_{matrix} and grain boundaries constituting the second

phase. Equation 5.13 becomes:

$$\kappa_{eff} = \frac{\kappa_{matrix}}{1 + \alpha \frac{ZR_p \delta \kappa_{matrix}}{2\pi a_{contact}^2 \kappa_{GB}}} \quad (5.16)$$

Z and $a_{contact}$ can be expressed as function of the overlap h for a monomodal distribution of particles [36]. Using an affine model for the motion of particles in a densifying packing, h and Z can be related to the ratio of initial to actual densities for isostatic densification:

$$h = 2R_p \left(1 - \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}}\right) \quad (5.17)$$

$$Z = Z_0 + C \left(\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \quad (5.18)$$

Where Z_0 is the initial value of the coordinate number and C is a fitting constant. The best fitting values obtained for the initial density $\rho_0 = 0.64$ are $Z_0=7.3$ and $C=15.5$ [37]. However these values are slightly higher compared to experiment [27]. Other values of Z_0 and ρ_0 can be used to fit experimental data of Fischmeister et al. [38]. These authors, have measured $Z=12$ at the end of isostatic compaction of bronze powder. Additionally, $a_{contact}$ can be expressed as function of h using equation(5.2). More generally, equations for a and Z may be written as:

$$a_{contact} = a_{contact}(\rho, \rho_0) \quad ; \quad Z = Z(\rho, \rho_0) \quad (5.19)$$

Similar expressions as equation (5.17) and (5.18) may be derived for uniaxial compaction. However, they are much more complex than those derived for isostatic compaction [39]. For simplicity, in this study, these expression will be fitted to DEM results on compaction which give more realistic value than equation (5.17) and equation (5.18). The fit is given in figure 5.4.

The parameters Z_0 , C_0 and ρ_0 in equation (5.18) proposed for coordination number evolution with density have been fitted to DEM simulation results (Fig 5.4a) in order to obtain a final value of $Z = 12$ for $\rho = 1$. The final value corresponds to the number of surfaces of a pentagonal dodecahedron (figure 5.4b) which is the theoretical shape that particles adopt at the end of compaction.

The final shape of particles can be reproduced by Voronoi cell. Using Voro++ solver proposed in [40], this finding was verified: cells are dodecahedrons with an average coordination number of twelve. The average total surface of the Voronoi cells is equal to the sphere surface. Thus, the average of the normalized contact surface at the full density is: $\frac{4\pi R^2}{12R^2} = \pi/3$. We have used this final point to fit equation (5.20) with DEM results (figure 5.4c). The exponent of the power law was fitted to reproduce the final slope of the curve but this leads to an overestimation of contact size at the beginning of the compaction.

$$\pi a^2/R^2 = \frac{\pi}{3}\rho^{4.186} \quad (5.20)$$

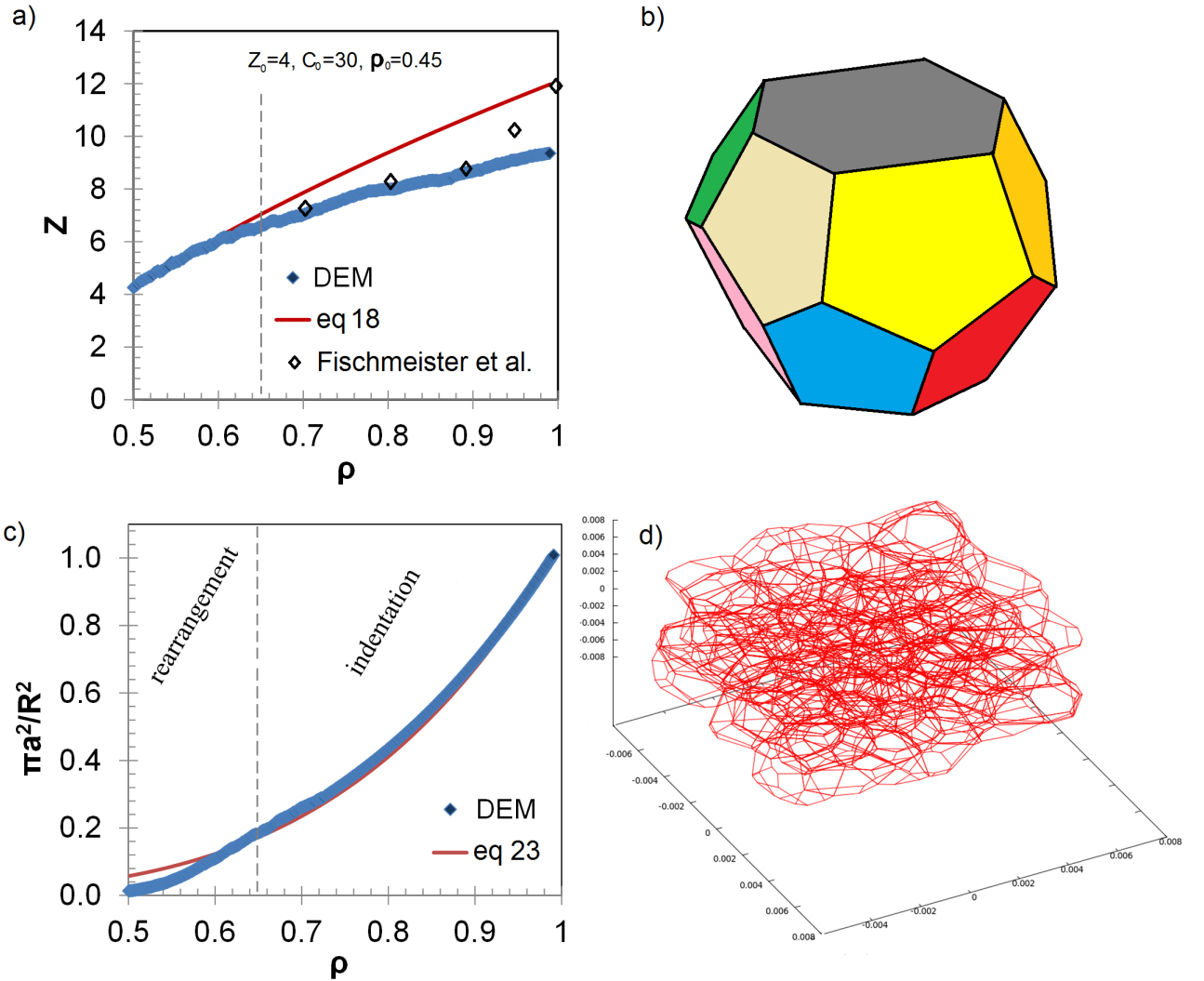


Figure 5.4: (a) Evolution of the average coordination number Z and (c) evolution of the normalised average contact area with the relative density ρ : comparison between DEM results and equation (5.20). (b) Shape of a pentagonal dodecahedron (d) Voronoi representation of a periodic sample of 200 particles at a relative density of 100%.

5.3 Voxelization results

The aim of this part is to determine the sensibility of conductivity calculation to numerical parameters of the voxelized image. Geodict computations were performed in three directions assuming periodic boundaries conditions and using 100Go RAM machine with 24 threads (intel Xeon CPU X5660 2.8Ghz). Pore conductivity ($\kappa_{porosity}$) was assumed negligible and thus set to zero in the computations.

5.3.1 Particle resolution

The resolution of a voxelized image depends on the number of voxels per sphere. An increase in resolution results in a smoother contour and a better representation of the microstructure. It comes at a price: the number of elements (voxels) increases accordingly. A numerical microstructure obtained by DEM was voxelized with various resolutions and the effective conductivity was calculated. The error in computing the effective conductivity is dominated by discretization error [30]. The voxelization introduces an error in the corresponding material fractions and this error already occurs in the second or the third digit of the conductivity. Thus, we fixed computation accuracy to the third digit. Figure 5.5 shows that results converge to a single value (with an error smaller than 0.1%) when spheres are represented by 25 voxels per radius. This convergence is linear with the logarithm of voxel numbers. Interestingly, the simulation duration was reduced by approximately five compared to a slightly higher resolution (32 voxel).

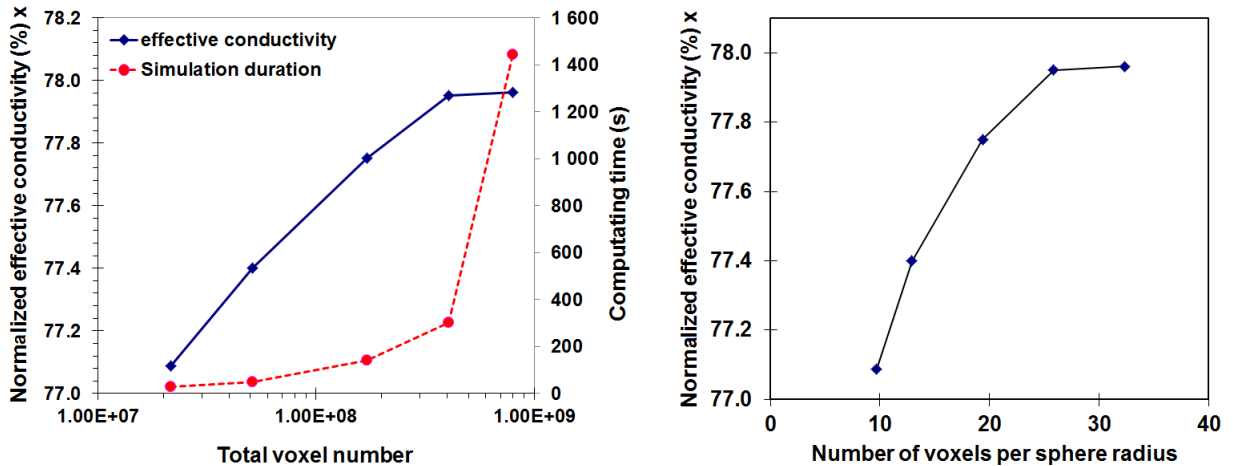


Figure 5.5: Conductivity simulation results as a function of the resolution for 5000 monosize particles (RD=89%): without taking into account grain boundary

A complementary test consisting on comparing the analytical density of two spheres in a tangent box ($\rho_{analytic}=0.5236$) and the density of the discretized image of this volume (ρ_{voxels}) at increasing indentation was performed (Fig 5.6). Three values of rel-

ative indentation (a/R_p) were tested with a constant size box. The equivalent density of two indenting spheres ($\rho_{equivalent}$) is calculated using equations (5.2) and (5.17). The goal was to further validate the chosen resolution of 25 voxels.

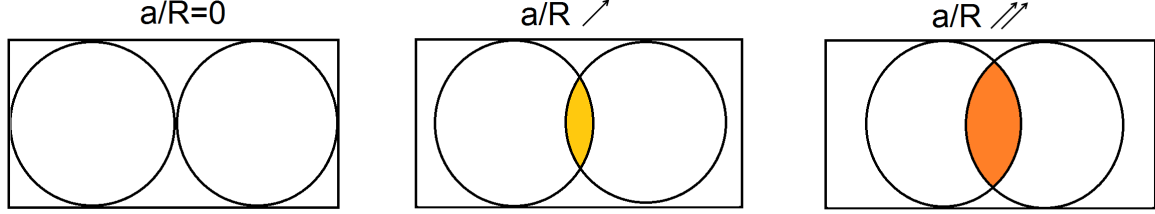


Figure 5.6: Sketch of two identical particles at different indenting stages

Table 5.3.1 Density analysis of voxelized images.

a/R_p	$\rho_{equivalent}$	$\rho_{analytic}$	ρ_{voxels}	Error= $\frac{\rho_{analytic}}{\rho_{voxels}}$
0	0.5236	0.5236	0.52214	-0.28%
0.632456	0.745	0.5236	0.5248	+0.23%
0.848528	0.9	0.5236	0.5352	+2.21%

Results in table 5.3.1 show a small error which may be considered acceptable for the range of studied densities. But it is expected that the geometrical model described in 5.2.3 fails above a density of 90% since neighbouring contact interactions are neglected.

5.3.2 Grain boundary resolution

The effect of the number of voxels attributed to grain boundaries was varied from one to three with respect to microstructure dimensions: the particle radius to the boundary thickness ratio was kept constant. Increasing voxels representing the boundary increases the total number of voxel of the image, and thus increases the computation duration. Figure 5.7 shows that the computation time increases with increasing porosity since image size is larger. Figure 5.7 shows that the effective conductivity evolution does not depend much on the grain boundary resolution. Similar tests have been presented in [30]. These authors have shown that using thick walls (similar to the grain boundary used here) increases the number of iterations (run time) and memory occupation.

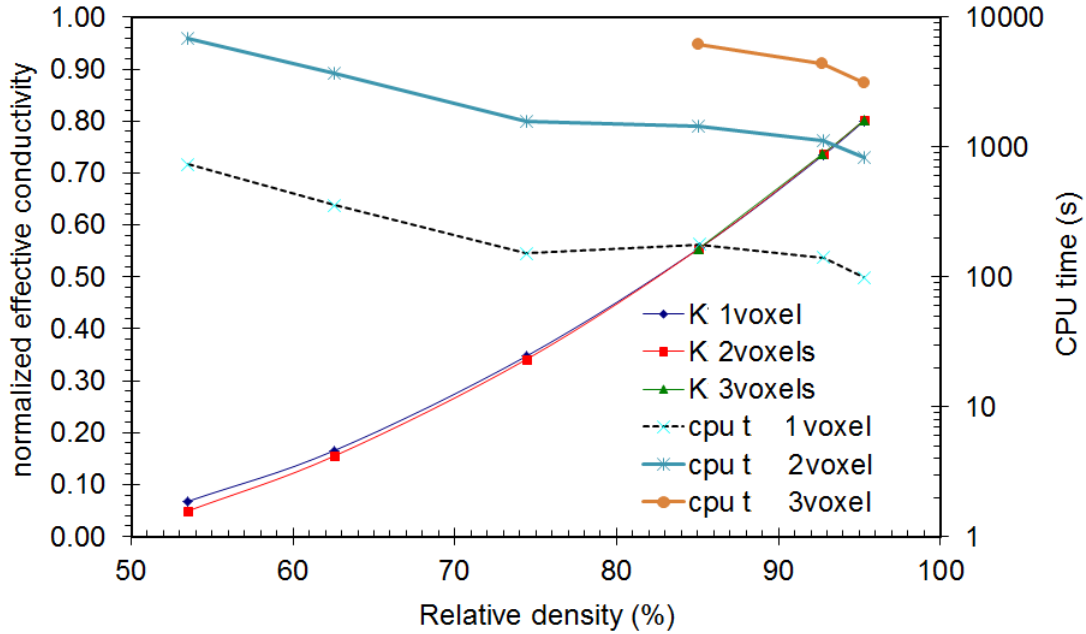


Figure 5.7: Conductivity evolution with the relative density for 1000 monosize particles with a grain size of 50nm: effect of the number of voxels representing the grain boundary $\kappa_{GB} = 0.09\kappa_{SiGe}$. Same computations have been performed for various value of κ_{GB} and similar results have been found ($\kappa_{GB}/\kappa_{SiGe}=0, 0.11, 0.6, 1$).

As stated previously, the grain boundary thickness is set to 1nm. This constant value controls the grain size effect. Representing the grain boundary only by one voxel may lead to low resolution images (non respect of the resolution condition of 25 voxel per sphere radius). Thus, for small grain size lower than 50nm, the boundary should be represented by more voxels to respect this condition (Fig 5.8).

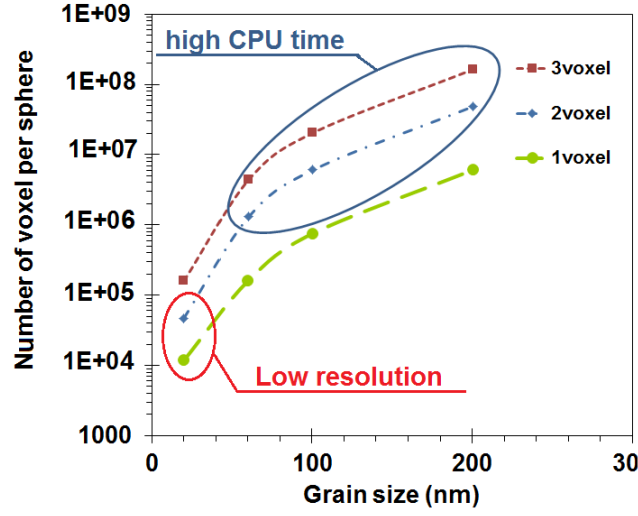


Figure 5.8: Effect of number of voxel at the grain boundary on conductivity simulation at RD=70%. Points requiring a high CPU time and points leading to low resolution were discarded. Remaining points were selected for further computations

5.3.3 Microstructure effect

Various samples were generated to study the effect of the microstructure on the effective electrical conductivity (Fig 5.2). Their relative parameters are summarized in appendix D. *Cluster 1*, *cluster 2* and *cluster 3* are three clustered microstructures with different initial bond sizes ($a/R=0.34, 0.42, 0.49$). All tested samples have approximately the same number of particles (5000 spheres). Evolution of the effective conductivities with the relative density for the tested microstructures are plotted in figure 5.9. No grain boundary effect is considered in these calculations.

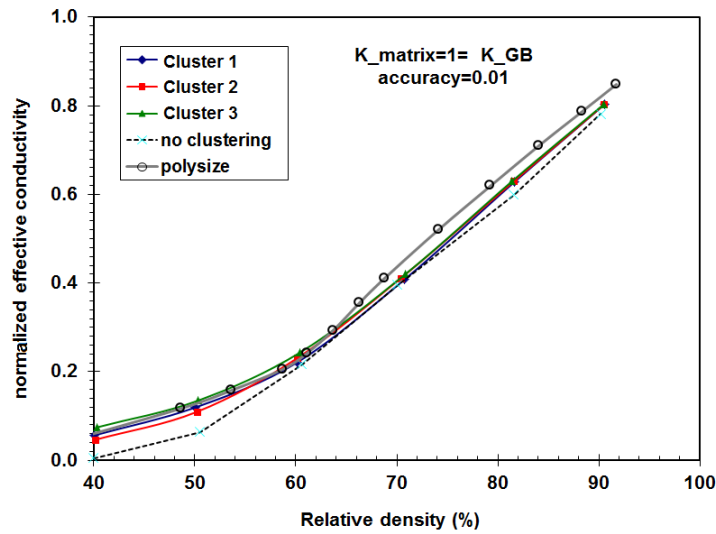


Figure 5.9: Conductivity evolution with the relative density for different microstructures: without taking into account grain boundaries.

Although, incorporating significantly different microstructures, figure 5.9 demonstrates that when grain boundary is not taken into account the effective conductivity depends essentially on the macroscopic density. In particular, no significant difference between clustered samples was observed. For low densities (lower than 60%), the effective conductivity of complex microstructures is slightly higher compared to those of monomodal distribution. This is because for these complex microstructures, percolation arises at lower relative density. More generally, the contact size and the average coordination number differ markedly between monomodal ($a/R=0.09$, $Z=4.24$, $\rho=0.5$) packing and polysize or clustered packings (*cluster 3*: $a/R=0.46$, $Z=5.55$, $\rho=0.5$).

5.3.4 Size of the representative volume element (RVE)

Monomodal microstructures were prepared with different number of particles. All these microstructures had a resolution of 25 voxels per sphere radius. Their effective conductivity was calculated without considering grain boundaries. Computations results show that above a threshold of 200 particles, the conductivity converges to a unique value for the three studied densities. The error is less than 1% as compared to the largest packing (10 000 particles) (Fig 5.10). This finding indicates that 200 particles are sufficient to describe our microstructure, when periodic conditions are used [41]. It is worth noting that this result is limited to a monomodal distribution. A larger number of particles would be required for more complex microstructures. However, image size generated from voxelization limits this study.

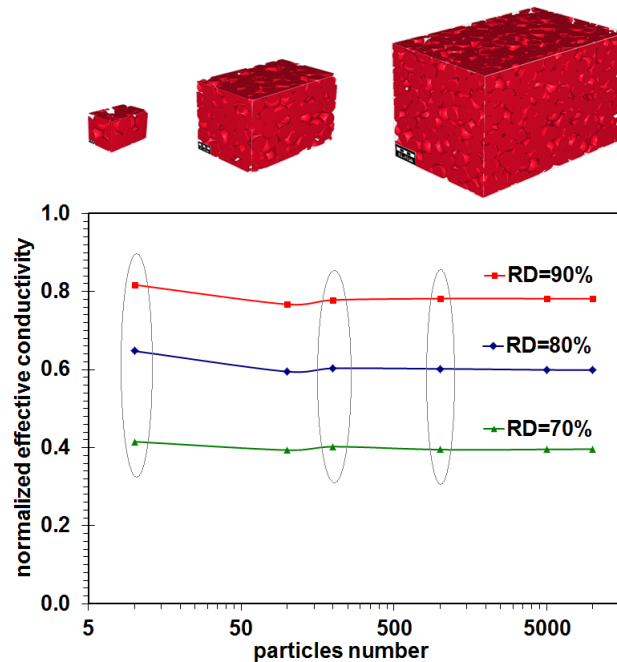


Figure 5.10: Conductivity evolution with particles number for different densities, without taking into account grain boundary.

5.3.5 Selected porous samples

Based on the convergence and microstructure investigation presented in the above sections, we prepared a random packing of 200 spheres with a monomodal distribution to reproduce cold compaction behaviour. Samples at different densities were selected for computing conductivities. The voxelization resolution was set to 25 voxel per sphere radius. Size effect was introduced by changing the voxels ratio of particle radius to grain boundary. Grain boundary was represented by one voxel for samples with grain size larger than 50 nm and by a larger number for smaller particles to respect grain boundary width condition (1nm). Additionally, information on the samples were collected during voxelization (such as the volumetric fraction of grain boundary, the fraction of material distributed on the neck, the contact size and the coordination number).

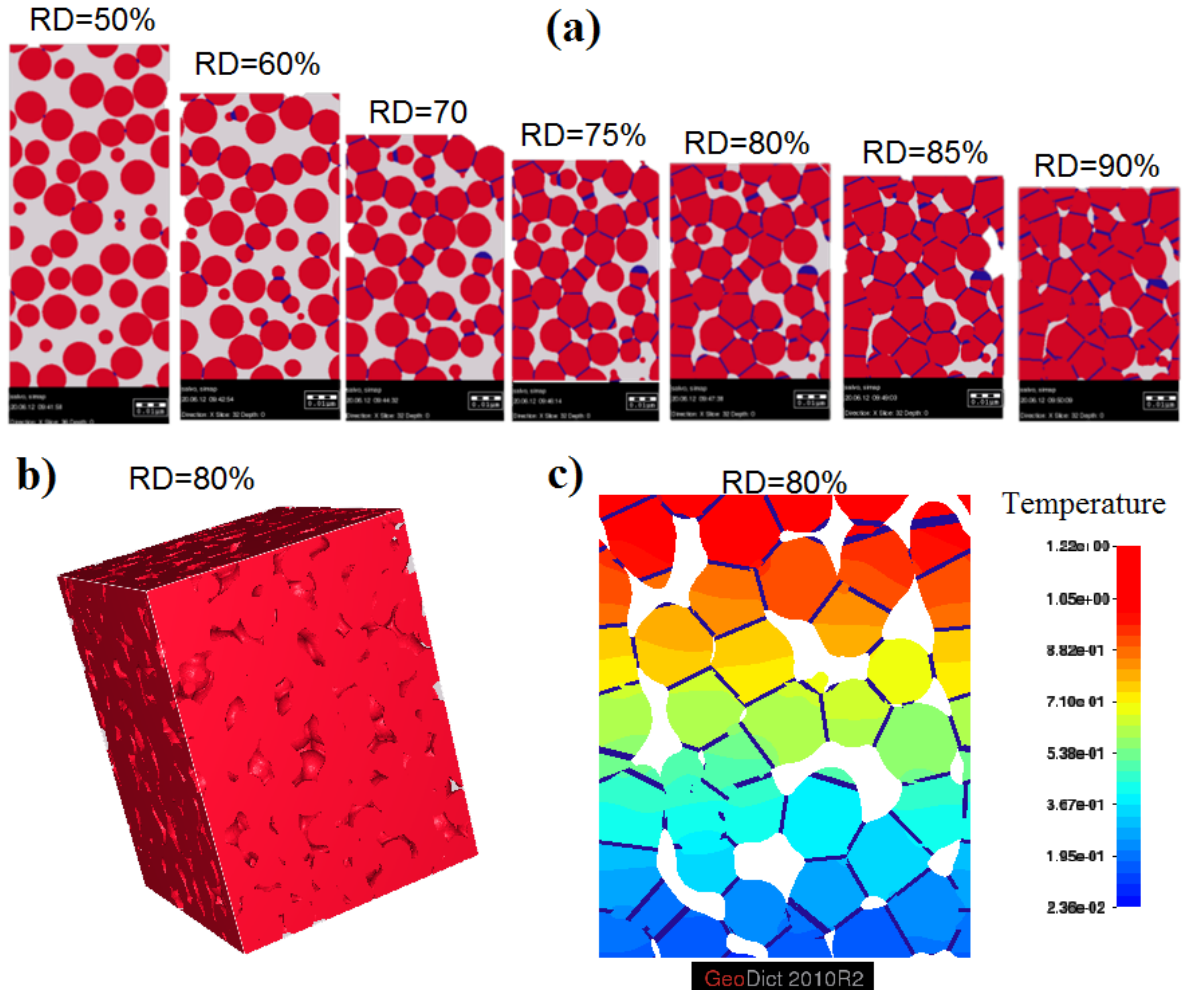


Figure 5.11: a) Numerical microstructures for conductivity computation at different densities. Grain diameter is 20 nm and grain boundary width is 3 voxels. b) 3D view of a 80% sample c) 2D slab showing the details of grain boundaries under an imposed temperature gradient.

5.4 Modelling conductivities

5.4.1 Electrical conductivity results

It has been shown by experimental measurement that the electrical conductivity of SiGe is not much affected when the grain size is decreased to 20-100 nm [42]. These results were obtained for fully dense samples. For sake of simplicity, we assume that the same tendency is expected for a porous material. Additionally, the mean free path of electrons (or holes) is very short for heavily doped material so it is expected that charge carriers are not much affected by boundaries. Thus, carriers are only affected by porosity under this assumption and the grain boundary is not considered for electrical conductivity calculation. These computation results are shown in figure 5.12, together with analytical expressions (eq 5.8, 5.9, 5.10) and experimental results from the literature [4].

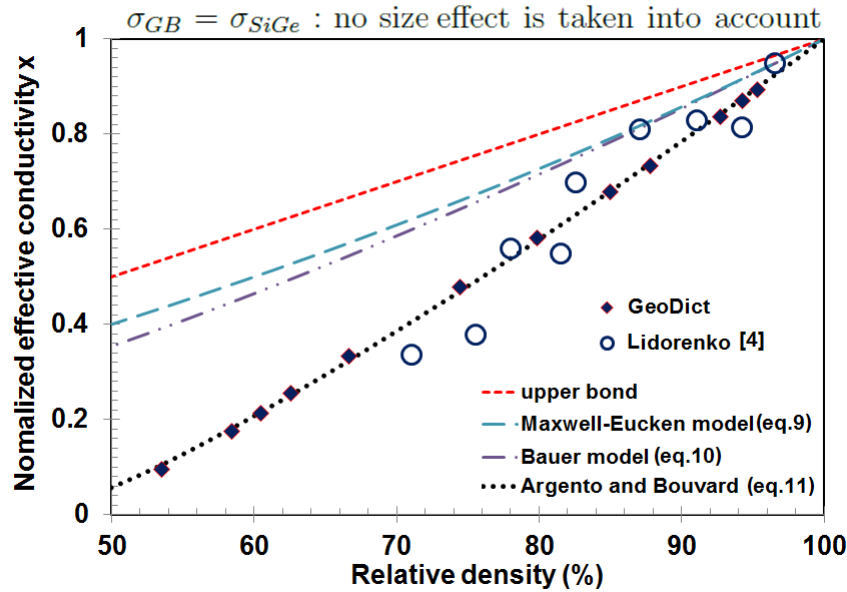


Figure 5.12: GeoDict calculation results of the electrical conductivity evolution with the density: comparison with some analytical models and experimental data [4].

Figure 5.12 indicates that below 55% relative density, the effective conductivity is less than 10% and does not vary much. Above this threshold, the effective conductivity increases approximately linearly with a slope of 2. Figure 5.12 demonstrates that analytical models which do not take into account the particulate nature of the material (percolation, coordination number, contact size...) overestimate the effective conductivity. The model of Argento and Bouvard [35], which introduces a green density compares much better with calculation and experimental data. In addition the final slope is larger than the value of 1.5, value reported in [34, 35]. Using $\rho_0 = 0.45$ and $t = 2.2$ equation 5.11 agrees well with our simulations. Moreover, our modelling work shows good agreement with the previously reported experimental study on the porosity effect on a large grained SiGe [4].

5.4.2 Thermal conductivity results

5.4.2.1 Thermal conductivity of the grain boundary

Numerical microstructures having grain size in agreement with experimental observations on porous samples (presented in chapter 2) were generated. The aim of this section is to identify the thermal conductivity of the grain boundary. Simulations were performed on these samples taking different conductivity values for the grain boundary. Experimental data were normalized by the fully dense conductivity and compared with FFT computation results for the estimation of the grain boundary conductivity.

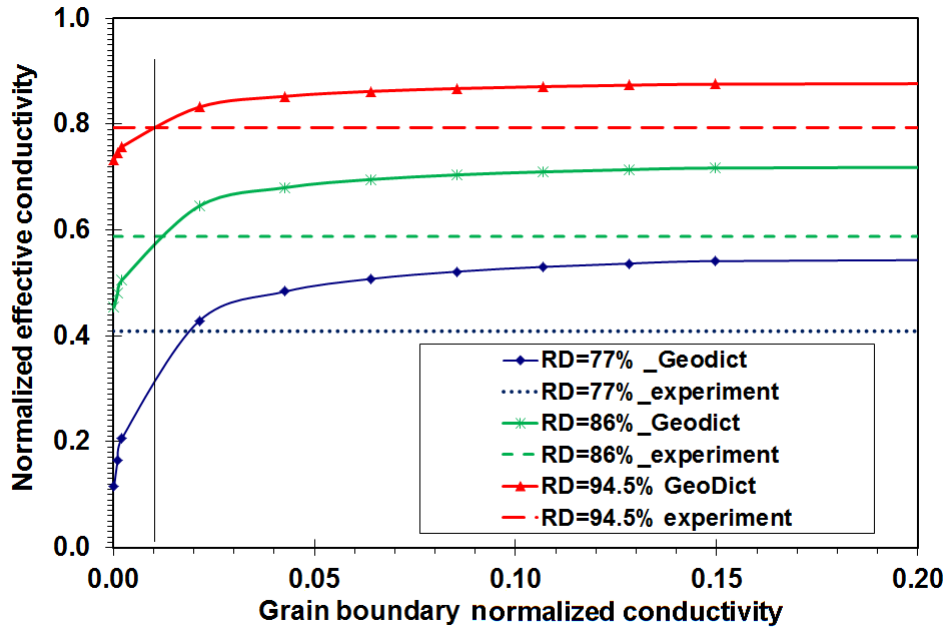


Figure 5.13: Identification of the thermal conductivity of the grain boundary

The best match between experiments and simulations is obtained for $\kappa_{GB} = 0.019\kappa_{SiGe}$ for $RD = 77\%$, $\kappa_{GB} = 0.012\kappa_{SiGe}$ for $RD = 87\%$ and $\kappa_{GB} = 0.01\kappa_{SiGe}$ for $RD = 94.5\%$. It is likely that the variation of κ_{GB} with the relative density reflects in fact the variation of κ_{GB} with grain size. However, in this study we approximate the thermal conductivity of the boundary value to $0.01 \times \kappa_{SiGe}$. This crude choice is mainly dictated by simplicity and by the lack of experimental data. It leads to an under estimation of the effective conductivity for highly porous samples. This value gives a Kapitza resistance of $0.052 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{K/W}$ for a Kapitza length of $243 \mu\text{m}$ consistent with values reported in the literature for SiGe ($4.9 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{K/W}$ in [18] and $0.1 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{K/W}$ [33]).

Table 5.4.2.1: Experimental data of porous samples presented in chapter 2.

Sample	Grain size (nm)	RD ($\pm 1\%$)	κ_{eff} $W(mK)^{-1}$	κ_{GB} %
I	90	77	1.286	1.9
II	140	87	1.849	1.2
III	150	94.5	2.495	1
Bluk	380	99	3.144	-

5.4.2.2 Grain size effect

Computations of the thermal conductivity have been performed on porous samples presented in subsection (5.3.5). Results are plotted in figure 5.14.a and figure 5.14.b and present the effective conductivity evolution with density in the longitudinal (z) and transverse (x) direction. Both figures show same behaviour. In first approximation, numerical samples may be considered isotropic (although their numerical preparation is uniaxial as in the real process). The points for fully dense samples are simply calculated by a linear extrapolation. As expected at this nanometric scale, results show a significant sensibility to grain size. The effective conductivity decreases with particle size. The curve calculated without taking into account any grain boundaries represents an upper bound for very large grain size (∞). The size effect predicted by the calculation is quite strong.

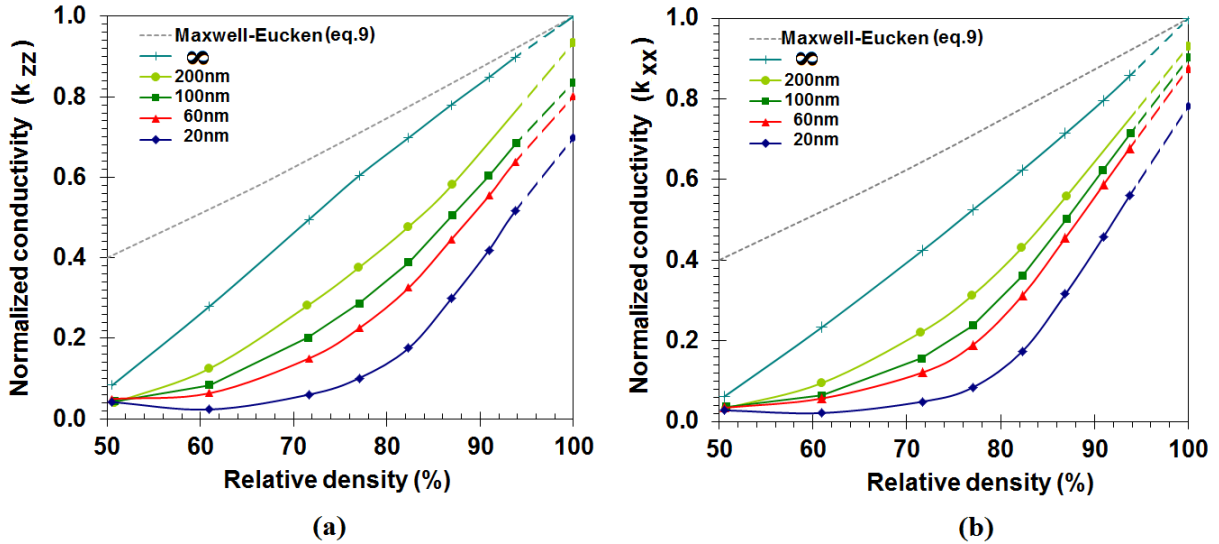


Figure 5.14: Simulation results of the effective thermal conductivity evolution with the density: filled symbols for different particles diameter (20nm, 60nm, 100nm and 200nm) and cross for simulations without considering grains boundary.

5.4.2.3 Comparison of analytical model and FFT computation results

Results of the analytical model proposed in equation 5.16 are compared to FFT computations (Fig 5.15). Note that α was set to 0.043 ($\alpha = \frac{R_{Kapitza}\pi}{36\delta}$, $\kappa_{bulk} = 1$) in order to obtain the Kapitza resistance of a dense silicon-germanium alloy proposed by Nan et al [18]. κ_{matrix} denote the evolution of the effective conductivity with the porosity without any boundary effect. κ_{matrix} is computed using equation (5.11) with the same parameters value as in subsection(5.4.1).

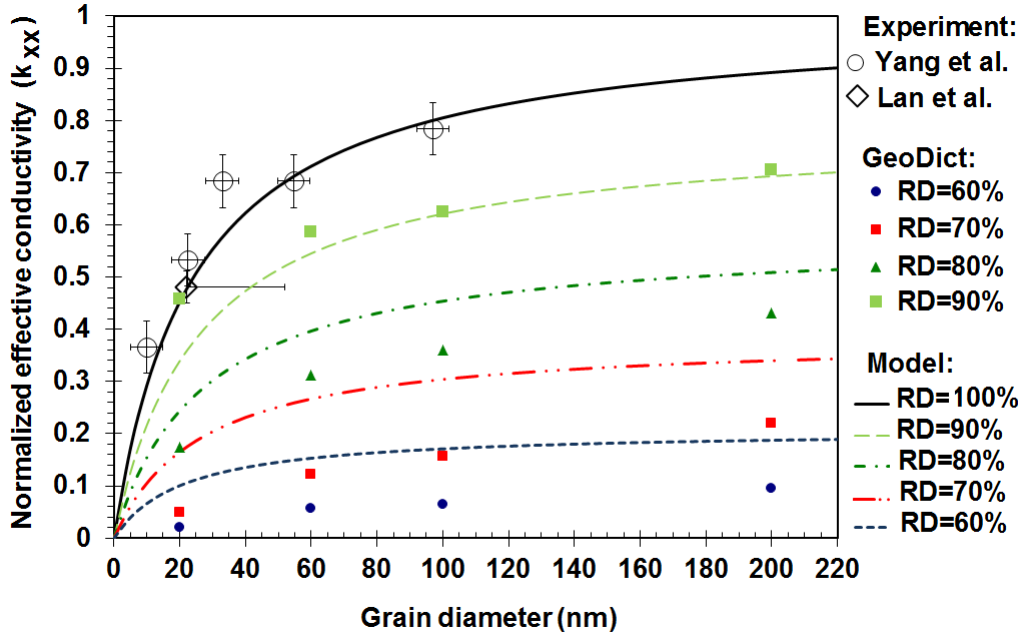


Figure 5.15: The effective thermal conductivity evolution with grain size at different densities: experimental data [33, 42] (empty symbols) and simulation results (filled symbols) and analytical model predictions (lines).

The analytical model provides results which are in broad agreement with Geodict computations. We observe qualitatively the same evolution of the effective conductivity with the density and the grain size. The model reproduces the decrease of κ_{eff} with grain size. Also it converges to Nan et al. [18] model when $\rho = 1$. The model fits well experimental data on dense nanocrystalline yttria-stabilized zirconia [33] and n-type nanostructured SiGe [42].

The nanostructuring effect is particularly effective when grain size is below 100nm. This behaviour is consistent with the literature and it has been observed experimentally [4, 33]. However, quantitatively, predictions of the model are not in agreement with our FFT computation. This is mainly explained by two reasons:

1) The fit of the contact surface (equation 5.20) overestimates the equivalent contact size at low densities in the rearrangement stage (lower than 60%). Nevertheless, it has been shown previously in [27] that the equation used to fit the coordination number leads to an overestimation above 65% relative density (Fig 5.4).

2) It is expected that our results of FFT computations fail at high density (higher than 90%) due the voxelisation routine based on Coble geometrical model for neck distribution. It does not take into account interaction between neighbouring contacts in this range of densification.

Thus, precise fits describing the powder packing evolution while both rearrangement and indentation stages would have to be carefully identified to obtain accurate quantitative estimation of the effective conductivity. Since the aim of this work is to propose a simple model for qualitative comparative study, such complex fits were excluded.

The simplistic analytical model proposed here is unable to reproduce quantitatively the more precise calculations obtained from FFT computation. However, it introduces the necessary material ingredients (grain size and residual porosity) to propose optimization routes for the microstructure.

5.4.3 Optimized conductivities ratio

For thermoelectric application, the material efficiency is directly linked to the ratio β of the electrical to thermal conductivity defined as:

$$\beta = \frac{\sigma_{eff}}{\kappa_{eff}} \quad (5.21)$$

The β evolution with the density calculated from FFT computation is plotted in figure 5.16a. Only the transverse conductivity is presented here. Curves exhibit a maximum value for porosity between 30 and 35%. This finding indicates that porosity is a promising way to enhance thermoelectric materials if the electrical conductivity is not affected by grain boundary. This result is in agreement with experimental work in the literature [4, 5, 6]. In these papers, the authors have reported that an amount of 18% to 31% of porosity (depending on the study) is beneficial.

The position of the maximum for β is not affected by a decrease of the grain size since the geometrical arrangement of the microstructure remains the same. However, the intensity of the peak increases with decreasing grain size.

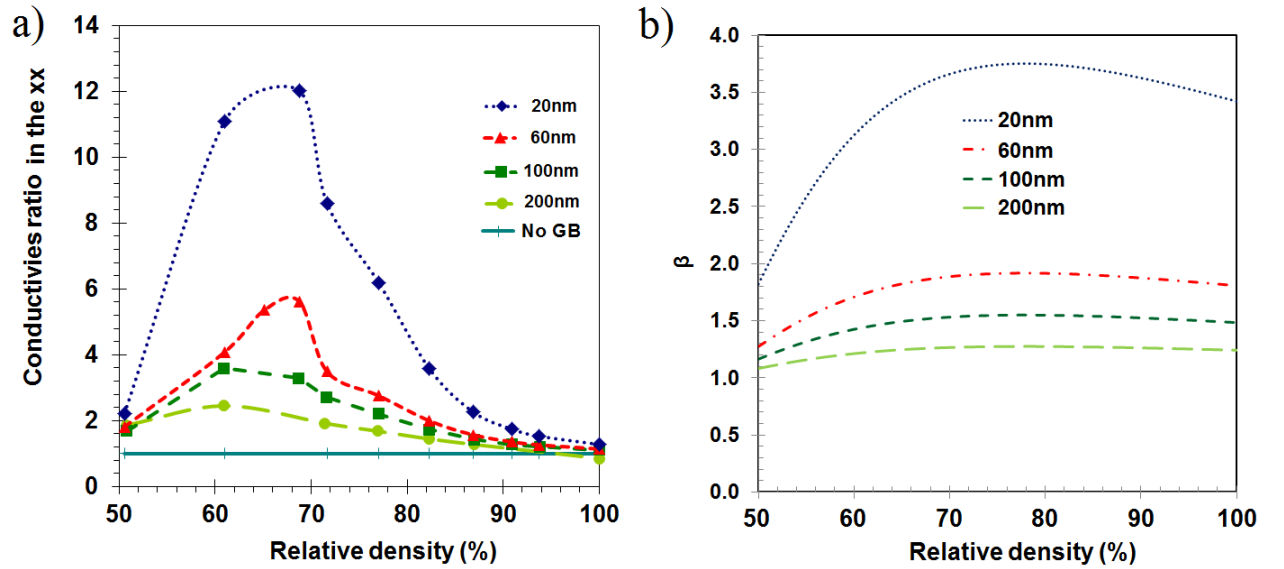


Figure 5.16: The electrical to thermal conductivities ratio evolution with relative density: a) from GeoDict simulations and b) using the analytical model (equation 5.16)

The analytical model predicts also a maximum value for β for a relative density of approximately 75% (Fig 5.16b). Qualitatively the same behaviour observed for FFT computations is reproduced by the model although values of β predicted by the analytical model are much lower and the maximum is much less pronounced.

The variation of β with density may be derived from equation (5.16):

$$\frac{\partial \beta}{\partial \rho} = \frac{\partial \left(\alpha \frac{\delta Z \kappa_{matrix} R_p^2}{\pi G \kappa_{GB} a_{contact}^2} \right)}{\partial \rho} \quad (5.22)$$

Considering a linear evolution of κ_{matrix} , from equation (5.22), we obtain:

$$\frac{\partial \beta}{\partial \rho} \propto \frac{\partial \frac{Z}{a_{contact}^2}}{\partial \rho} \quad (5.23)$$

This, emphasize that the position of the maximal value of β is reached when particles have a maximum number of neighbours with a minimum contact size. Such a packing can be obtained at the end of the rearrangement stage during compaction.

The main finding of this section is that β can be optimized by keeping some residual porosity. The optimized material can be obtained with a cold compaction stage till a maximal density (typically around 60% for ceramic powders). It would then be followed by a flash sintering stage to insure the cohesion of the packing without increasing contact size. A polysize distribution of particles may also help to provide a microstructure with a large number of contacts of small size. Equation (5.23) shows that such a microstructure may prove efficient to increase the value of β .

However, highly porous materials have poor mechanical properties and their nanostructured microstructure may not be kept at high temperature under operating conditions. For example, SiGe alloy operates at $800^\circ C$. At this temperature, diffusion phenomena may lead to pore coalescence, thus modifying porosity size and distribution.

In this study, we took a simple description of the electron contribution to the heat and the electronic transfer for porous media. No grain size was considered for the electrical conductivity. In addition, particles are assumed as perfect sphere, although at the nano-scale the roughness of pore walls and the gas embedded inside them play an important role on phonons and electrons dispersion and on their mobility. Nevertheless, we fixed a constant boundary thickness with unchanged properties. All these simplifying assumptions have to be investigated deeply in order to have a more realistic description of the thermoelectric behaviour.

5.5 Conclusion

In summary, the evolution of the effective thermal and electrical conductivities of nano porous media with the density was investigated. We used the thermoelectric properties of n-type SiGe alloy (Phosphor doped samples). Powder compaction was modelled by DEM to have a realistic description of particles interaction. The numerical microstructures were voxelized for FFT calculations. Neck regions and grain boundaries were taken into account during the voxelization procedure. We computed the electrical conductivity assuming that nano-pores are insulators and that grains boundaries do not affect electric carriers. It should be clear that our choice of having a zero conductivity for open pores is a very crude approximation. It has been shown that when the size of pores approaches the mean free path of electrons ($\sim 5\text{nm}$), the effective electrical conductivity is drastically affected [43]. Considering that grain interfaces have a thermal resistance that follows the Kapitza concept, our results indicate that their thermal conductivity is two order of magnitude lower than the crystal. A grain size effect is introduced in the thermal resistance calculation by keeping a constant thickness for the grain boundary.

Accordingly, the FFT computations based on DEM generated microstructures show that the ratio of electrical to thermal conductivity increases with decreasing grain size. The conductivity ratio exhibits a maximum for approximately 30% of residual porosity. These results emphasize that nanoporosity is a promising way to enhance the power generation efficiency of the studied thermoelectric alloy.

We have proposed an analytical model which takes into account the boundary thermal resistance, the grain size, the contact surface of neighbouring particles and the coordination number between particles. It leads to predictions that are qualitatively consistent with FFT calculations and with the experimental findings reported in the literature. The analytical model indicates that the best microstructure corresponds to a packing with numerous small contacts between particles. The density of the green microstructure should be as high as possible to promote a large number of contacts. Thus, it suggests that it may be advantageous to perform a flash sintering at the end the compaction stage to ensure the cohesion of the material, without creating large contacts.

Bibliography

- [1] G. V. Chester and A. Thellung *Proc. Phys. Soc.*, 77, 1961.
- [2] H. J. Goldsmid. *Materials*, 2:903, 2009.
- [3] W.-S. Cho and K. Park. Thermoelectric properties of porous n-type Fe₀X₉₄Co₀X₀₆PSi₂ compounds prepared by pressureless sintering. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, 11:319, 2000.
- [4] N. S. Lidorenko, O. M. Narva, L. D. Dudkin, and R. S. Erofeev. *Neorg. Mater.*, 6(12):1853 – 1858, 1970.
- [5] A. Yamamoto, H. Takazawa, and T. Ohta. Thermoelectric transport properties of porous silicon nanostructure - Thermoelectrics, 1999. Eighteenth International Conference on. *International Conference on Thermoelectrics*, 1(1 - 1):5451 – 5456, 1999.
- [6] Y. Zhang, R. J. Mehta, M. Belley, L. Han, and G. Ramanath. *Appl. Phys. Lett.*, 100:193113, 2012.
- [7] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Philadelphia, 8th edition edition, 2004.
- [8] P. G. Klemens. *Proc. Phys. Soc.*, 68:1113, 1955.
- [9] J. Callaway. Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. *Phys. Rev.*, 113(4):1046, 1959.
- [10] D. Terris, K. Joulain, D. Lemonnier, D. Lacroix, and P. Chantrenne. Prediction of the thermal conductivity anisotropy of Si nanofilms. Results of several numerical methods. *Int. J. Therm. Sci.*, 48(8):1467 – 1476, 2009.
- [11] J. Randrianalisoa and D. Baillis. Combined Analytical and Phonon-Tracking Approaches to Model Thermal Conductivity of Etched and Annealed Nanoporous Silicon. *Adv. Eng. Mater.*, 1(10):4 – 7, 2009.
- [12] P. Chantrenne and J.-L. Barrat. Analytical model for the thermal conductivity of nanostructures. *Superlattices Microstruct.*, 35:173 – 186, 2004.

-
- [13] V Drach J Fricke G Gesele, J Linsmeier and R Arens-Fisher. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30:2911, 1997.
- [14] V. Lysenko, S. Perichon, B. Remaki, D. Barbier, and B. C. Citation. *J. Appl. Phys.*, 86:6841, 1999.
- [15] C.-W. Nan. *Prog. Mater Sci.*, 37, 1993.
- [16] R. Landauer. *J. Appl. Phys.*, 23(7):779, 1952.
- [17] D. A. G. Bruggeman. *Ann. Phys. Leipzig*, 24:636, 1935.
- [18] C.-W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, and H. Gleiter. *J. Appl. Phys.*, 81(10):15, 1996.
- [19] P. L. Kapitza. *J. Phys. (Moscow)*, 4:181, 1941.
- [20] E. T. Swartz and R. O. Pohl. Thermal boundary resistance. *Rev. Mod. Phys*, 61:605, 1989.
- [21] C.-W. Nan and R. Birringer. *Phys. Rev.B*, 57(14):1, 1998.
- [22] S. M. Sweeney and C. L. Martin. Pore size distributions calculated from 3-D images of DEM-simulated powder compacts. *Acta Mater.*, 51:3635 – 3649, 2003.
- [23] L. C. R. Schneider, C. L. Martin, Y. Bultel, L. Dessemond, and D. Bouvard. Percolation effects in functionally graded SOFC electrodes. *Electrochim. Acta*, 52:3190 – 3198, 2007.
- [24] L. C. R. Schneider, C. L. Martin, Y. Bultel, D. Bouvard, and E. Siebert. Discrete modelling of the electrochemical performance of SOFC electrodes. *Electrochim. Acta*, 52:314 – 324, 2006.
- [25] A. C. Kallel, G. Roux, and C. L. Martin. *Mater. Sci. Eng., A*, 564:65, 2013.
- [26] C. B. Vining, W. Laskow, J. O. Hanson, R. R. Van der Beck, and P. D. Gorsuch. *J. Appl. Phys.*, 69:4333, 1991.
- [27] S. Shima C.L. Martin, D. Bouvard. Study of particle rearrangement during powder compaction by the Discrete Element Method. *J. Mech. Phys. Solids*, 51:667 – 693, 2003.
- [28] C. L. Martin and D. Bouvard. Study of the cold compaction of composite powders by the discrete element method. *Acta Mater.*, 51:373 – 386, 2003.

- [29] C. L. Martin, L. C. R. Schneider, L. Olmos, and D. Bouvard. Discrete element modeling of metallic powder sintering. *Scripta Mater.*, 55:425 – 428, 2006.
- [30] A. Wiegmann and A. Zemitis. *Berichte des Fraunhofer ITWM*, 94, 2006.
- [31] R. L. Coble. *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(2), 1958.
- [32] Z. Hashin and S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *J. Appl. Phys.*, 33:3125, 1962.
- [33] H.-S. Yang, G.-R. Bai, L. J. Thompson, and J. A. Eastman. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *Acta Mater.*, 50:2309 – 2317, 2002.
- [34] T. H. Bauer, A general analytical approach toward the thermal conductivity of porous media, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 36:4181 - 4191, 1993.
- [35] D. Bouvard C. Argento. Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification. *Heat Mass Transfer.*, 39(7):1343, 1996.
- [36] B. Storakers, N. A. Fleck, and R. M. McMeeking. *J. Mech. Phys. Solids*, 36:785, (1999).
- [37] E. Arzt, The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders *Acta Metall.Mater.*, 30 (1982) pp1883–1890.
- [38] H.F. Fischmeister, E. Arzt, L.R. Olsson, Particle deformation and sliding during compaction of spherical powders: a study by quantitative metallography *Powder Metall.*, 21 (1978) pp179–187.
- [39] N. A. Fleck, B. Storakers, and R. M. McMeeking. *IUTAM Symposium on Mechanics of Granular Flow and Powder Compaction Cambridge Kluwer Academic Publishers Amsterdam*, 1997.
- [40] Chris Rycroft : www.math.lbl.gov/voro++ .
- [41] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, D. Jeulin. Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach *Int. J. Solids. Struct.*, 40 (2003) pp3647–3679.
- [42] Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, and Z. Ren. *Adv. Funct. Mater.*, 20:357 – 376, 2010.
- [43] H. Lee, D. Vashaee, D.Z. Wang, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, et G. Chen, Effects of nanoscale porosity on thermoelectric properties of SiGe, *Journal of Applied Physics* 107, 094308, (2010).

Conclusion and perspectives

Main results obtained during this PhD

Powder consolidation has been investigated experimentally and by modelling for silicon-germanium particles. The mechanical and thermoelectric properties of the nanostructured alloy obtained by the powder metallurgy route have been studied. The conclusion is that processing conditions strongly affect the figure of merit. Controlling the process is crucial to achieve architected microstructures for a more effective material.

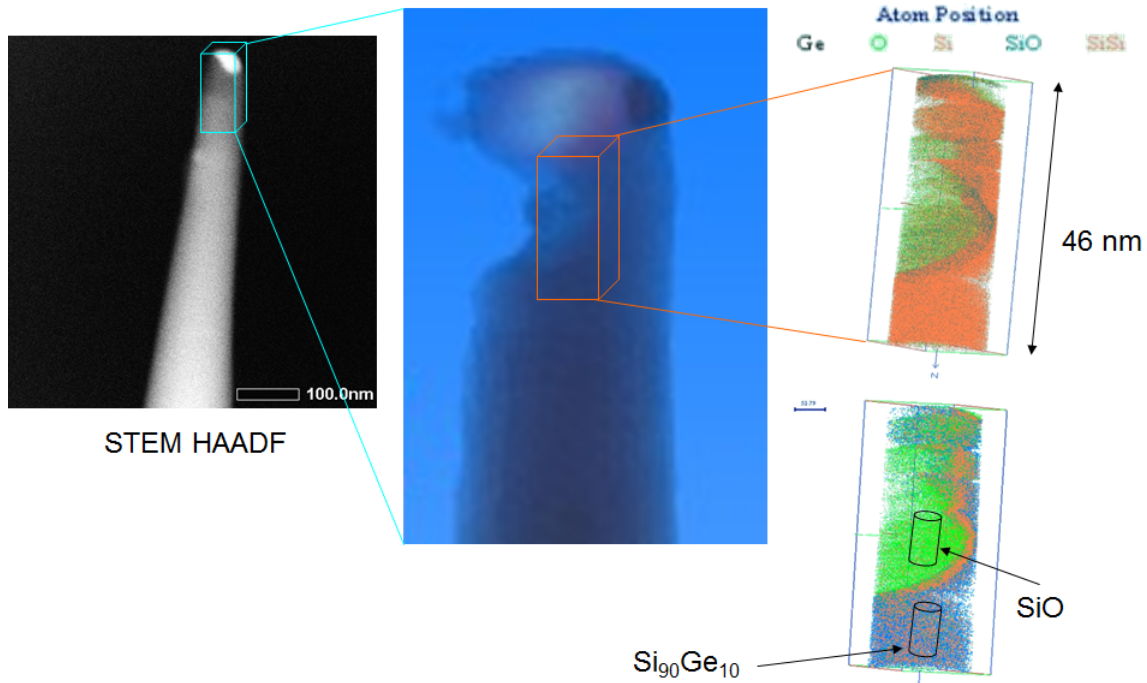
- A homogeneous alloy has been synthesized by high energy ball milling. The obtained powder contains ultra-fine crystallites (10nm). Contamination with oxygen is unavoidable when following the industrial route.
- The formation of a silica layer surrounding SiGe powder highly affects sintering mechanisms and grain coarsening. Pressure-less sintering of such a covalent material is difficult even when controlling the Silicon monoxide pressure. Densification is not complete during sintering (74%) because vapor transport overcomes grain boundary diffusion kinetics. Enhancement of grain boundary diffusion kinetics using pressure assisted methods is required to reach higher densities.
- Hot pressing remains the simplest way to obtain dense samples. Close die compaction experiments have been carried out at room temperature and at high temperature (1050-1220°C). An analytical model has been proposed to predict the densification of SiGe powder during the consolidation stage. This tool should help in tuning the parameters of the process (temperature, compaction pressure, dwell time) to control the final microstructure.
- In this manuscript, we focused our work on studying the effect of the microstructure on thermoelectric properties. Thermoelectric measurements and microscopic investigations have been carried out on samples obtained by hot pressing. The figure of merit of dense samples is close to typical values reported in the literature for n-type SiGe ($ZT_{max} \sim 1.1$). Increasing the density of the interfaces by nanostructuring and/or porosity, reduces considerably the thermal conductivity which may lead to an enhancement of the material efficiency. However, the size of porosities and their distribution should be controlled to preserve the electrical conductivity.
- Mechanical properties of nanostructured hot pressed SiGe, have been identified at room temperature. The Young's modulus, the Poisson ratio, the hardness and the fracture toughness are in agreement with values reported in the literature for large grained SiGe.

-
- Powder compaction was also simulated by DEM. We use a viscoplastic contact law and we extend its validity for high density range. The simulations were compared to experimental tests at constant displacement velocity and at constant stress. Results are encouraging. In addition to macroscopic behaviour, this method allows to predict a realistic evolution of the microstructure during the process.
 - Building on DEM simulations, voxelization tools have been developed to make use of realistic numerical microstructures. The images were then treated for finite volume computations of effective conductivities (based on FFT method). As observed experimentally, decreasing grain size to the nano scale leads to low thermal conductivity. Additionally, the ratio of electrical to thermal conductivity shows a maximum value for 30% of residual porosity. These findings are explained using a simplified analytical model based on microstructural parameters taken from DEM simulations.

Perspectives

The results obtained in this PhD work answer some of the questions crucial for understanding the link between the preparation process and the thermoelectric properties of n -type $\text{Si}_{79.98}\text{Ge}_{20}\text{P}_{0.02}$. Some perspectives are suggested for a better understanding of the addressed problematic. They are proposed into the following items:

- The mechanical alloying preparation could be carried out using smaller ball size (5mm). The starting crystallite size would be smaller than 10nm and also the powder granulometry would be finer. This increases driving forces during sintering and even leads to smaller grain size after hot pressing.
- Free sintering can be a promising process to prepare bulk SiGe. The silica layer may promote grain boundary diffusion of Ge in silica. Preliminary observations using atom probe are consistent with these findings. The figure below shows a larger germanium concentration around the silicon oxide. This point has to be investigated deeply for a better understanding of the effect of oxygen on sintering kinetics.



Atom probe image of hot pressed sample of SiGe

- The mechanical characterization was carried out at room temperature. It is essential to extend this study for high temperatures for modelling purposes. Additionally, ageing study is required since thermoelectric devices are designed to operate for a long time.

-
- Our modelling work suggests that the best thermoelectric performances may be obtained for microstructures with a larger number of small contacts. Thus, the cold compaction stage should be pushed to its limits to obtain a maximum green density. Besides, Spark Plasma Sintering or microwave sintering are promising ways to control grain coarsening due to their fast heating capability. These technologies can be used to perform a flash sintering to ensure the cohesion of the material.
 - Concerning modelling the densification behaviour, finite element simulation could be performed to get more accurate contact laws for normal and tangent forces. Besides, a real initial microstructure could be obtained from Focused Ion Beam or nanotomography and grain coarsening could be taken into account. This should enrich greatly our basic understanding of these microstructures and the comparison between experiment and simulation. We remind that DEM simulation was pushed out of its limits ($RD > 85\%$). Above this limit, it would be more reasonable to couple DEM results to a FEM model to obtain a more realistic description of the microstructure.
 - Crude approximations were made for computing the effective conductivities. The thermal resistance of grain boundary was fitted to experimental data. This value could be identified more realistically by using molecular dynamics simulation performed on atom probe image of a real grain boundary.
 - Voxelisation limitation has reduced our study of effective conductivity to 200 particles. A better optimization of the discretization algorithm and the use of more powerful computers should allow modelling of a larger volume size. This offers new investigation axes such as the effect of particles size distribution, porosity repartition, composite and/or coated materials.

Annexe A

.1 Propriétés mécaniques du SiGe

La figure 1 rapporte des propriétés mécaniques de matériaux thermoélectriques conventionnels. Ces résultats sont obtenus par l'équipe du professeur Thierry Caillat⁸. Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse (voir le chapitre 3) sont en accord avec ceux de la figure 1 pour le SiGe type n nanostructuré.

	Melting or Decomposition Temperature (C)	Density (g/cm3)	Dynamic Young's Modulus, E (GPa)	Dynamic Shear Modulus, G (GPa)	Poisson's Ratio	RUS Young's Modulus, E (GPa)	RUS Shear Modulus, G (GPa)	RUS Poisson's Ratio
P-SKD	825	7,92	133	54	0.22 - 0.29			
N-SKD	876	7,61	136*	60*	0.25***			
P-Zintl	1100	8,36	66***	26***	0.27***	68	27	0,24
LaTe1.43	1500	6,68	62***	25***	0.24**			
N-SiGe (ATEC)	1280	2,93	145	60	0,21	151	62	0,22
Pnano-SiGe (ATEC)	1280					143	68	0,22
Nnano-SiGe (ATEC)	1280					141	58	0,23
N-SiGe (RTG)	1280	2,99						
P-SiGe (RTG)	1280	2,99						
This study		2,9664				143		0,235

	RUS Poisson's Ratio	Modulus In Compression (GPa)	Compressive Strength (MPa)	Flexural Modulus (GPa)	Flexural Strength (MPa)	Fracture Toughness (Mpa√m)	Average CTE (ppm/K)	
P-SKD		115	657	93	37	2.9*	13.3****	in the 50-600 C range
N-SKD		92	766	102	86	1.6*	11.3****	in the 50-600 C range
P-Zintl	0,24	55*	218*	39*	34*	1**	20.2****	in the 30-800 C range
LaTe1.43				100**	75**	1**	19****	in the 30-950 C range
N-SiGe (ATEC)	0.22			179	146	2.7*	5.1****	in the 30-1000 range
Pnano-SiGe (ATEC)	0,22			101	193		4.7****	in the 30-1000 range
Nnano-SiGe (ATEC)	0,23			99	222		5.2****	in the 30-1000 range
N-SiGe (RTG)		129	473	145	129	0.8	5,1	927 C
P-SiGe (RTG)		154	653	137	201	1	4,8	927 C
This study	0,235					1		

Key:

* Preliminary or Limited Data Set ** Estimated, Not Measured *** Calculated from speed of sound data **** Assumption of linearity

FIGURE 1 – Propriétés mécaniques de quelques matériaux thermoélectriques

8. Thierry Caillat, JPL, California Institute of Technology

.2 Modules élastiques en fonction de la température

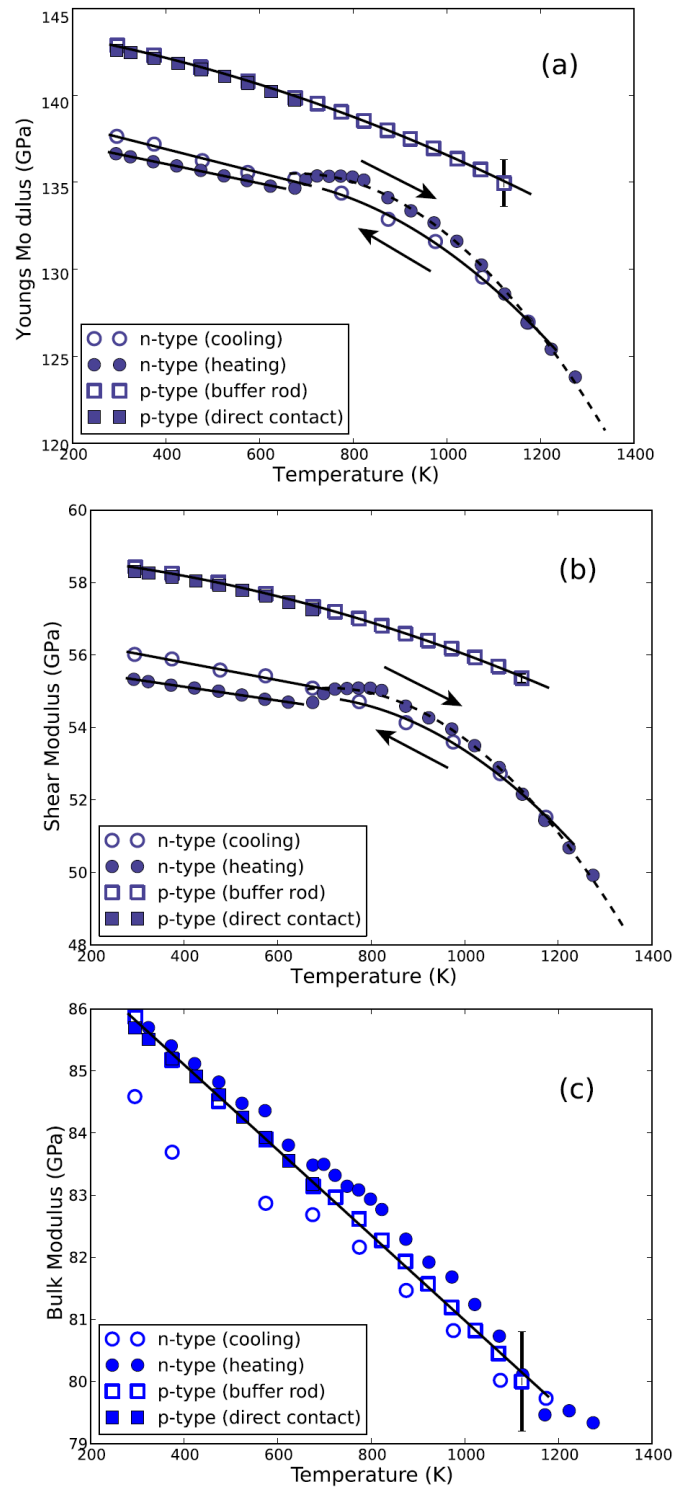


FIGURE 2 – Modules élastiques du SiGe nanostructuré mesurés par spectroscopie ultrasonore.

Source :J. R. Gladden, G. Li, R. Adebisi, S. Firdosy, T. Caillat, and V. Ravi, High-temperature elastic moduli of bulk nanostructured n- and p-type silicon germanium, PHYSICAL REVIEW B 82, (2010).

Annexe B

.1 Préparation des échantillons

Les plots de CUC

Les plots élaborés par compaction uniaxiale à chaud, présentés au chapitre III, sont issus du même lot de poudre à savoir le lot N-2010-05 (700g de billes de 10mm à une vitesse de 400rpm pendant 10h + 20g de poudre). Ils ont été élaborés dans les mêmes conditions. La taille des cristallites de cette poudre, mesurée par DRX, est de 10nm. Les comprimés à vert ont été compactés directement dans la matrice en graphite à 0,8 tonnes (≈ 100 MPa) : c'est la charge maximale que peut supporter la matrice graphite. Les essais de densification à chaud ont été réalisés à un palier de contrainte et de température.

En plus des échantillons présentés au chapitre III, nous avons préparé six plots supplémentaires. Les températures de compaction choisies (1050°C et 1220°C) correspondent aux limites de notre intervalle d'étude : en dessous de 1050°C notre alliage ne se densifie presque pas tandis qu'au dessus de 1220°C des zones en fusion commencent à apparaître. Les conditions de densification sont détaillées dans le tableau (.1). Seul l'échantillon XI a subi une pression de 100MPa dès le début de l'essai.

Tableau.1 : Les conditions des cycles de CUC, la densité et la taille des grains des plots

Échantillon	Température (°C)	Pression (MPa)	temps de palier (min)	Densité relative $\pm 0.5\%$	Taille des grains (nm)
X	1050	100	120	94	110
XI	1050	100	240	97	180
XII	1050	100	300	99.5	150
XIII	1220	30	10	99.5	350
XIV	1220	30	10	99.5	350
XV	1220	100	10	99.5	400

Les plots de CIC

La CIC a été envisagée pour obtenir des éprouvettes de SiGe de longueur 46mm pour réaliser des essais de flexion 4 points normalisés. Pour éviter d'obtenir des lopins SiGe de forme irrégulière (patatoïde), la poudre a été pré-compactée en pastilles (de 2g chacune) avant sa mise en conteneur. Cette solution a permis d'obtenir des barres de forme 'cylindrique'⁹.

9. Thomas Derycke, Optimisation du broyage mécanique et de la compaction de matériaux thermoélectriques SiGe, Référence PRODEM 08-02371

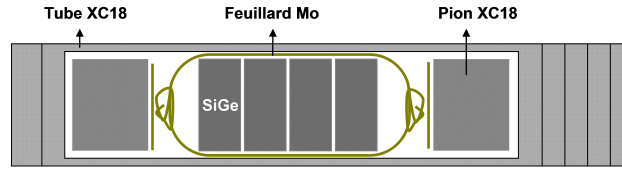


FIGURE 3 – Schéma du conteneur de CIC

La découpe des plots

Les plots issus de la compaction à chaud ont été découpés à la scie à fil (Fig.4a). L'échantillon est collé sur une plaquette de verre à l'aide d'une cire de fixation. La découpe se fait à une faible vitesse et charge, pour obtenir une coupe droite. Toutefois, après cette étape, une rectification de l'état de surface par polissage est nécessaire. Après la découpe du plot de CUC, on obtient : un barreau pour les mesures de conductivité électrique et le coefficient Seebeck, un disque pour la mesure de diffusivité et les chutes sont utilisées pour la caractérisation au DRX et les observations microscopiques (Fig.4b).

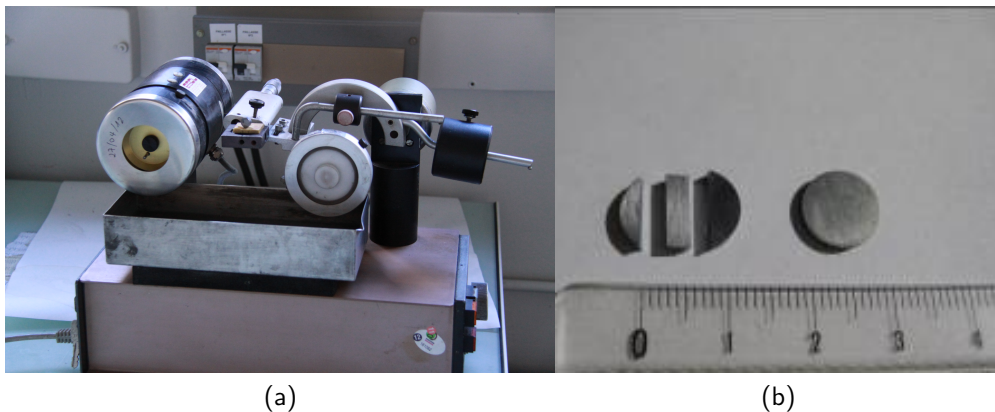


FIGURE 4 – Découpe des plots de CUC pour la caractérisation

Pour les lopins issus de la CIC, l'extraction du SiGe de son conteneur se fait par attaque chimique au Procap Nifer principalement composé d'acide nitrique. Cette étape est délicate car la libération des contraintes exercées par le conteneur sur le matériau risque d'engendrer la fissuration de ce dernier. La découpe des éprouvettes normalisées pour les essais de flexion a été sous-traitée à la société MICROCERTEC.

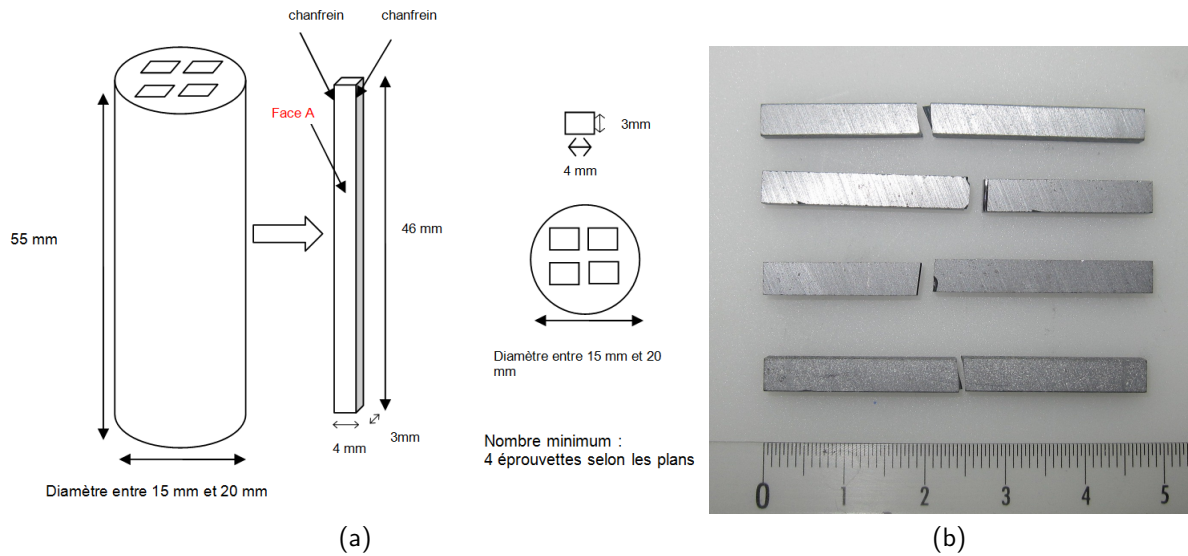


FIGURE 5 – Les barreaux de SiGe issues de CIC pour les essais de flexion

La gamme de polissage

Lors de la préparation expérimentale, le polissage des échantillons constitue une étape essentielle. Il permet de finir l'usinage de nos plots de SiGe après la phase de découpe et aussi d'obtenir un bon état de surface pour les observations microscopiques.

Pour minimiser les erreurs de mesures des propriétés TE, il est nécessaire d'avoir des surfaces planes et des faces parallèles. Cela permet une estimation correcte de la section des barreaux destinés au ZEM3. Aussi, l'épaisseur des disques préparés pour les mesures de diffusivité doit être constante. A cet effet, nous avons conçu un dispositif de polissage sur lequel on vient coller l'échantillon à l'aide de cire (Fig.6). La vis sur laquelle se fixe le matériau est en laiton. Ce dernier a une haute conductivité thermique pour assurer une fusion rapide de la cire. Le corps du porte échantillon est en alliage de nickel-chrome-cobalt-molybdène (Inco617) très dure et résistant à l'oxydation. Les deux faces de cette pièce ont une planéité de 0.02mm. Ayant la même restriction de planéité, les rondelles de différentes épaisseurs (0.5mm, 1mm et 2mm) permettent de contrôler l'épaisseur des échantillons à polir. Pour cette phase de préparation pour les mesures TE, les plots sont polis avec une polisseuse automatique pendant une minute sur du papier abrasif (du P320 : grain de $46.2\mu\text{m}$ au P1200 : grain de $15.3\mu\text{m}$).

Pour les observations microscopiques et les essais d'indentation, il est impératif d'avoir un état de surface dit miroir. Après plusieurs essais, nous avons fixé une gamme de polissage qui se compose essentiellement de deux phases. La première consiste à un polissage manuel au papier de verre avec des tailles de grains de $40,5\mu\text{m}$ à $8,4\mu\text{m}$. Avant le passage au calibre suivant, l'état de surface est vérifié au microscope optique. Ensuite, nous avons utilisé du papier feutre (de taille $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$) avec une suspension diamant de taille

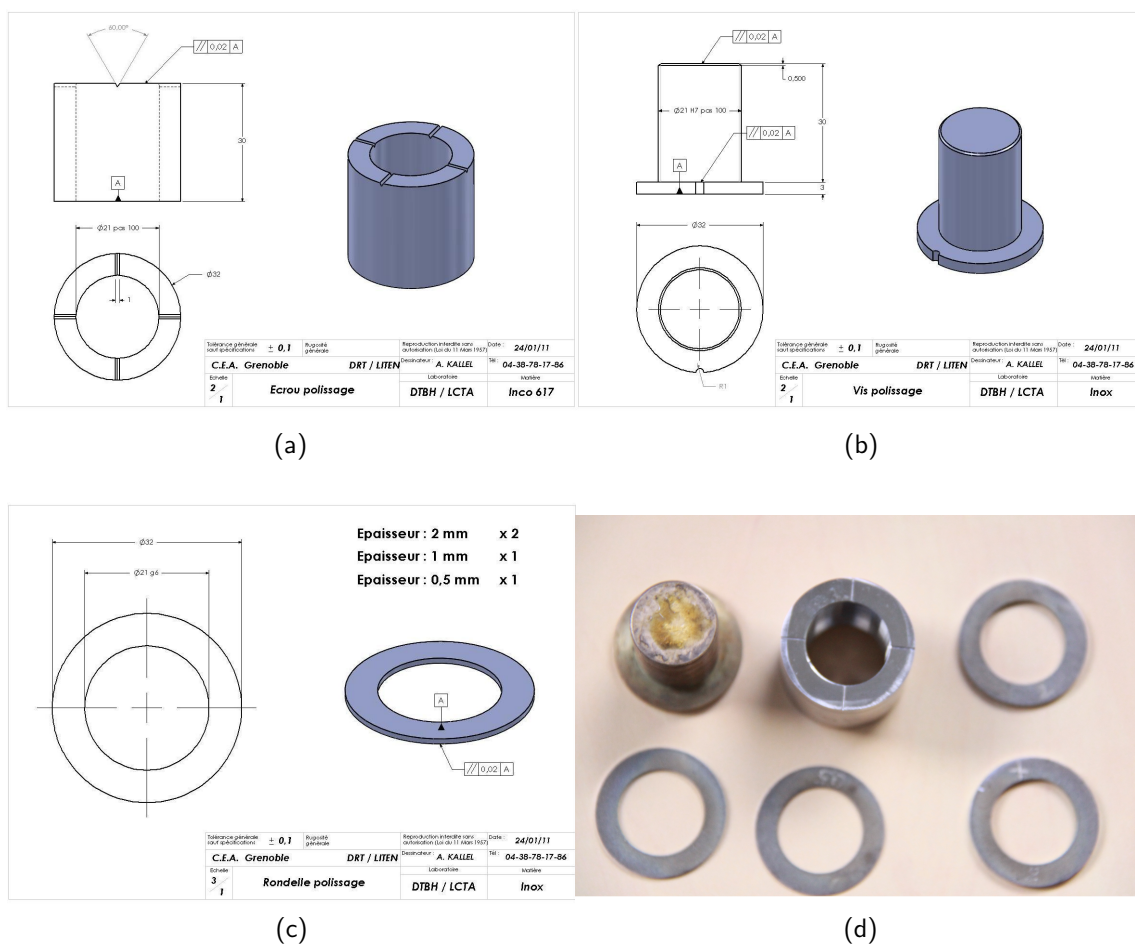


FIGURE 6 – a, b, c : dessins de définition du dispositif de polissage et d :vue d'ensemble du porte échantillon de polissage

250 μ m (Neodia). La seconde phase consiste à un passage à la table vibrante pendant deux heures à une fréquence de 20Hz avec une suspension de taille inférieure à 100 μ m (Buehler sans attaque). La durée de deux heures est importante car un séjour prolongé affecte l'état de surface. Par ailleurs, nous avons essayé plusieurs types d'attaque chimique pour révéler les joints de grains mais nous n'avons pas pu retenir une attaque particulière.

.2 Mesures acoustiques

Nous avons réalisé des mesures acoustiques pour déterminer le module de Young et le coefficient de Poisson de quelques échantillons. Cette technique consiste à mesurer le temps de parcours d'une onde ultrason en compression et en cisaillement. Cela permet de remonter aux vitesses de propagation longitudinale (V_l) et transversale (V_t). La longueur de l'onde doit être supérieure à la taille des porosités résiduelles pour éviter toutes interférences. Le module de Young et le coefficient de Poisson sont calculés à partir des équations suivantes :

$$\nu = \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{2V_l^2 - 2V_t^2} \quad (24)$$

$$E = 2\rho V_t^2(1 + \nu) \quad (25)$$

La présence de macro-porosité au sein des échantillons de densité relative inférieure à 80 % a légèrement altéré la qualité des mesures induisant une erreur plus importante. Toutefois, cette technique, simple et rapide, nous a permis d'avoir une première estimation des propriétés élastiques de nos plots de SiGe.

.3 Propriétés thermoélectriques

Comparaison avec l'état de l'art

Ce paragraphe a pour objectif de décrire la chaîne de mesure qui conduit à une mesure du facteur de mérite. En particulier, on mettra la lumière sur les éventuelles erreurs de mesures qui peuvent affecter le calcul du facteur de mérite. On tient à souligner qu'une mesure n'est validée que si elle est reproductible vu que le facteur de mérite est calculé à partir de plusieurs mesures. Pour quantifier cette erreur, plusieurs Round Robin ¹⁰ ont été réalisés par différentes communautés. Le dernier test à notre connaissance est celui du Groupement de Recherche Thermoélectricité dirigé par Eric Alleno dont les résultats seront bientôt publiés (fin 2013). Il est admis que l'erreur de mesure sur la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique est de l'ordre de 10% ce qui induit une erreur de 25% sur le calcul ZT ¹¹.

La détermination de la conductivité thermique est la plus critique car elle découle de trois mesures. Lors de nos mesures, nous avons négligé la variation de densité en fonction de la température. En effet, la densité décroît lorsque la température augmente ce qui conduit à une surestimation de la conductivité thermique. De plus, les moyens expérimentaux ne sont pas disponibles pour mesurer la capacité calorifique molaire à pression constante (C_p) dans notre laboratoire. Cette mesure a donc été sous-traitée. Les premiers résultats de C_p obtenus n'étaient pas en accord avec la littérature (un C_p qui diminue lorsque la température augmente). Alors nous avons utilisé les données de Meddins et Parrot pour nos calculs de conductivité thermique. On propose l'équation suivante comme fit des données de la bibliographie :

$$C_p = 0.1952(T + 273)^{0.1889} \quad (26)$$

Par ailleurs nous avons sollicité un autre laboratoire pour la mesure de C_p . Toutefois ces mesures appuient notre estimation basée sur la bibliographie mais montrent une légère surestimation de cette grandeur, surtout aux hautes températures (Fig.7). Seules ces deux erreurs cumulées peuvent conduire à une sous-estimation du facteur de mérite de l'ordre de 5%.

10. Un test qui consiste à faire la mesure d'une propriété donnée (ici il s'agit des propriétés TE) du même échantillon par plusieurs établissements et en déduire l'erreur de mesure

11. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 114, 37-55 (2009)

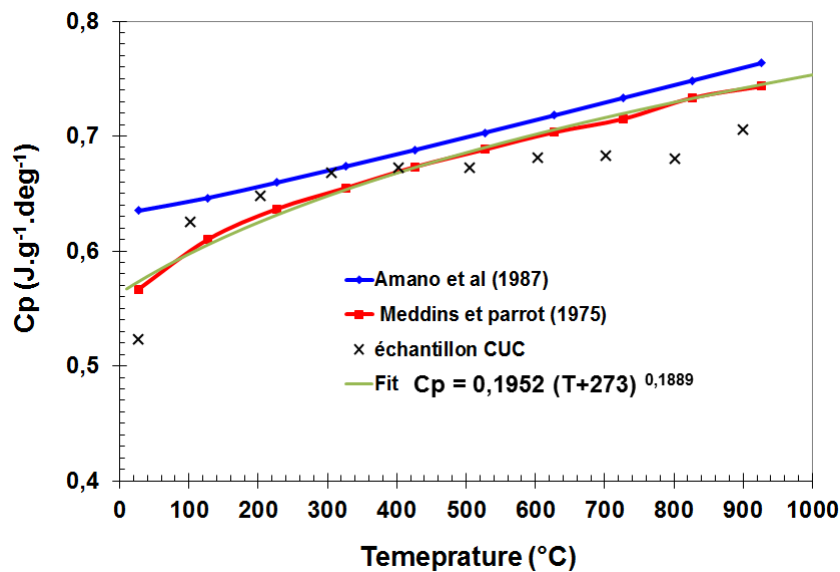


FIGURE 7 – Comparaison des mesures de C_p d'un échantillon élaboré par CUC avec les données de la littérature

Les plots densifiés à 1050°C

La figure 8a montre que plus la microstructure est fine plus la conductivité thermique diminue. A cette échelle, lorsque la taille des grains est de l'ordre de 120nm, la conductivité thermique est réduite à sa moitié comparée à la valeur de la référence RTG (N.B. pour les mesures RTG les grains sont de taille micrométrique).

La figure 8b montre que la conductivité électrique de nos échantillon est très faible. De plus, sur la figure 8c nos mesures de Seebeck sont supérieures à la valeur attendue (celle des RTG). Ces résultats permettent de conclure que nos échantillons sont sous-dopés en comparaison avec la référence RTG. Cette conclusions a été vérifiée par la mesure des porteurs de charge. Cela affecte drastiquement les propriétés de transport électronique.

Sur la courbe du ZT (Fig8c), c'est l'échantillon V qui a le meilleur facteur de mérite. Il a à la fois la conductivité thermique la plus faible et la conductivité électrique la plus élevée.

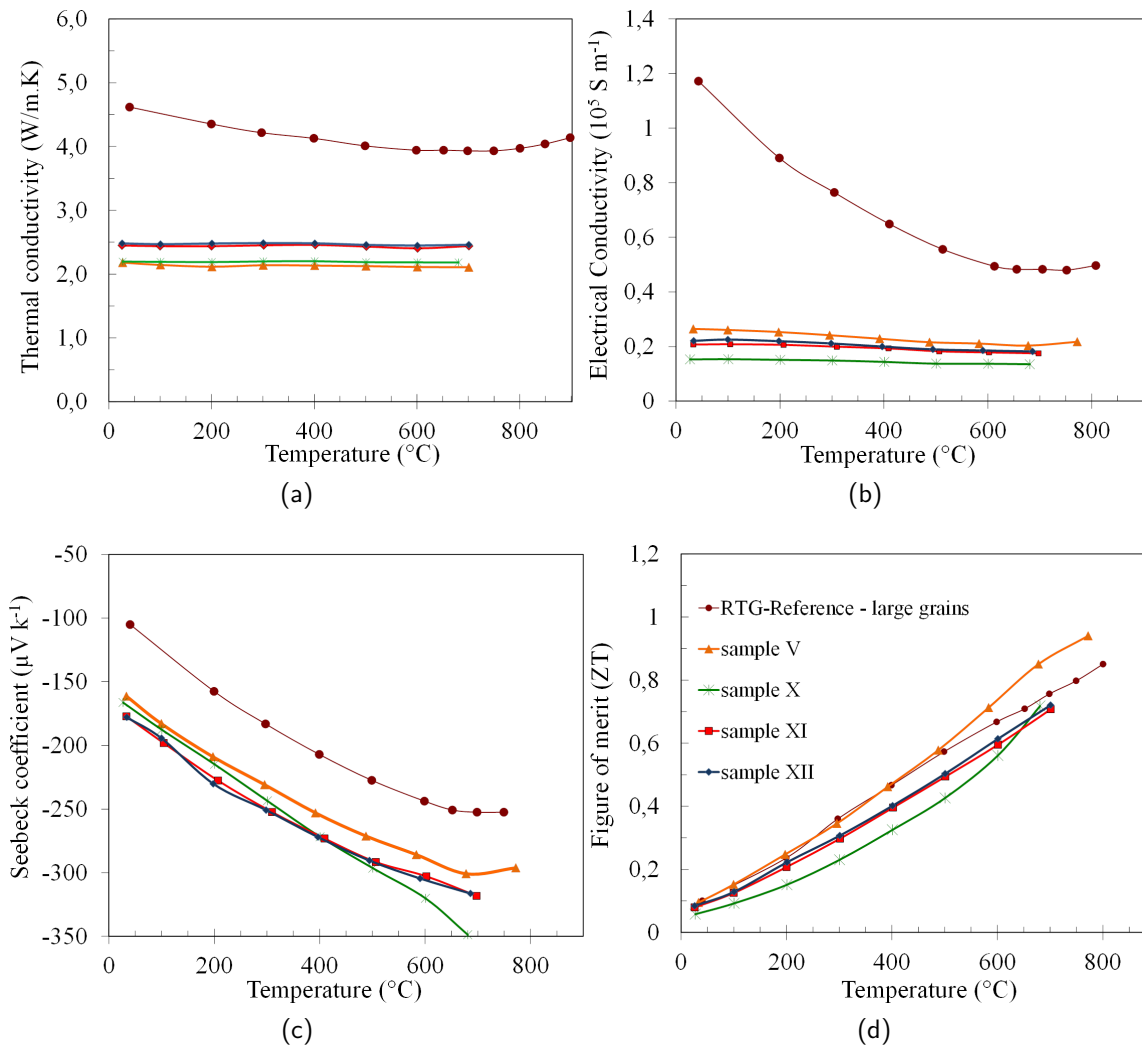


FIGURE 8 – Propriétés TE des plots densifiés à 1050°C

Les plots densifiés à 1220°C

La figure 9a montre le même effet de la taille des grains sur la conductivité thermique. Cette courbe confirme que plus la microstructure est fine plus la conductivité thermique diminue.

La figure 9c montre qu'à densité égale, les plots issus d'un même lot de poudre ont la même valeur du coefficient Seebeck. Ce qui prouve qu'on a une bonne reproductibilité des mesures.

Sur la courbe du ZT (Fig9c), c'est l'échantillon X qui a le meilleur facteur de mérite. Sa valeur maximale est de l'ordre de 1 à 770 °C. Les plots élaborés à haute température ont une taille de grain supérieure au libre parcours moyen des phonons. Malgré cela, leurs conductivités thermiques sont plus faibles que celle de l'éprouvette de référence (RTG), ce qui améliore le ZT final. Ce résultats s'explique par la présence d'une haute densité de macles qui agissent comme des disperseurs de phonons. De plus, la présence de

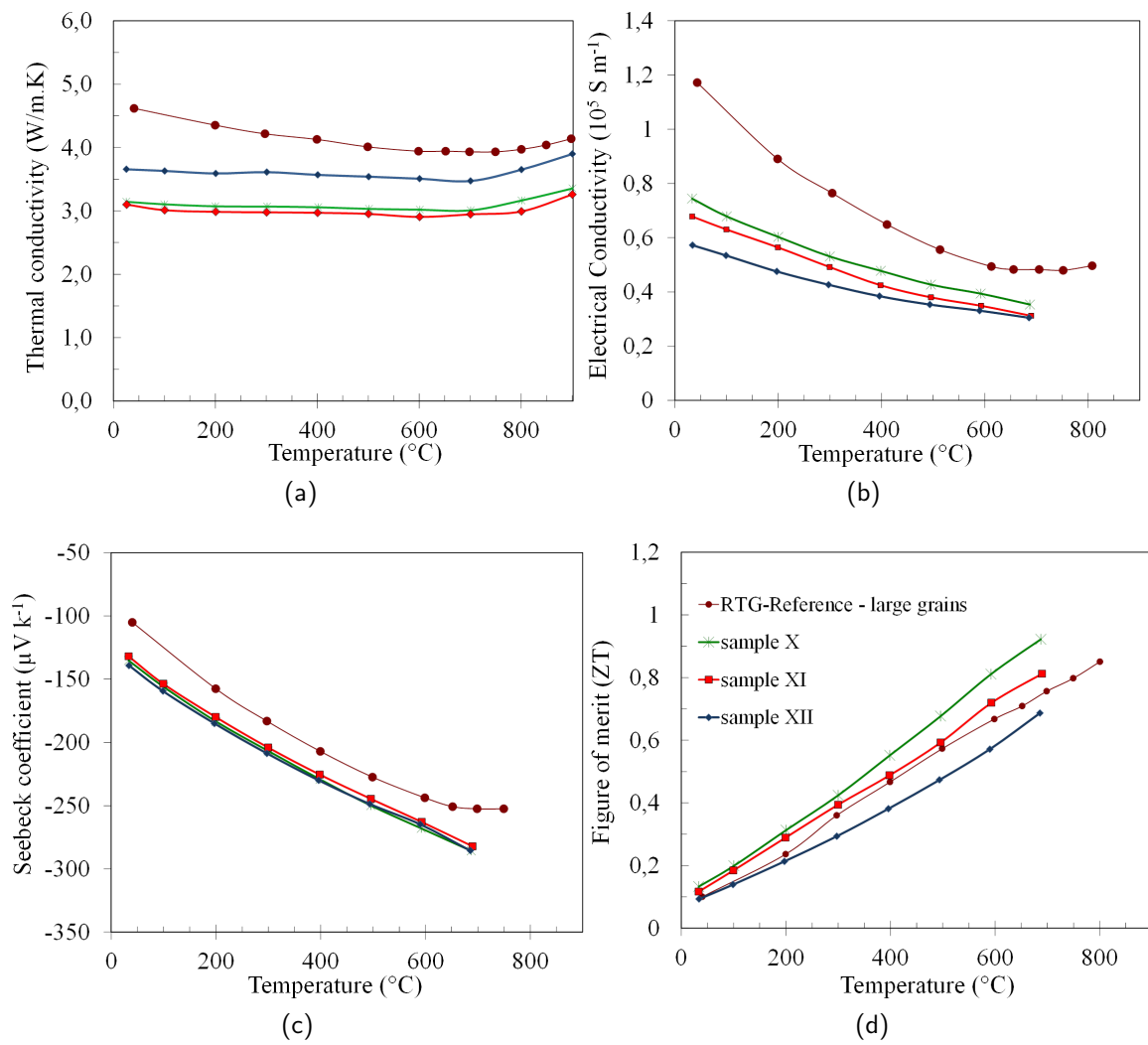


FIGURE 9 – Propriétés TE des plots densifiés à 1220°C

nanoparticules de SiO_2 acte aussi comme obstacle diffusant les phonons.

.4 Essais de flexion

Le SiGe est un matériau fragile. L'extraction du barreau densifié de son conteneur est donc une étape délicate à cause du relâchement des contraintes internes lorsque la matière métallique est ôtée. L'usinage des éprouvettes est aussi difficile. Dix éprouvettes ont pu être usinées au total. Le banc d'essai que nous avons utilisé est représenté dans la

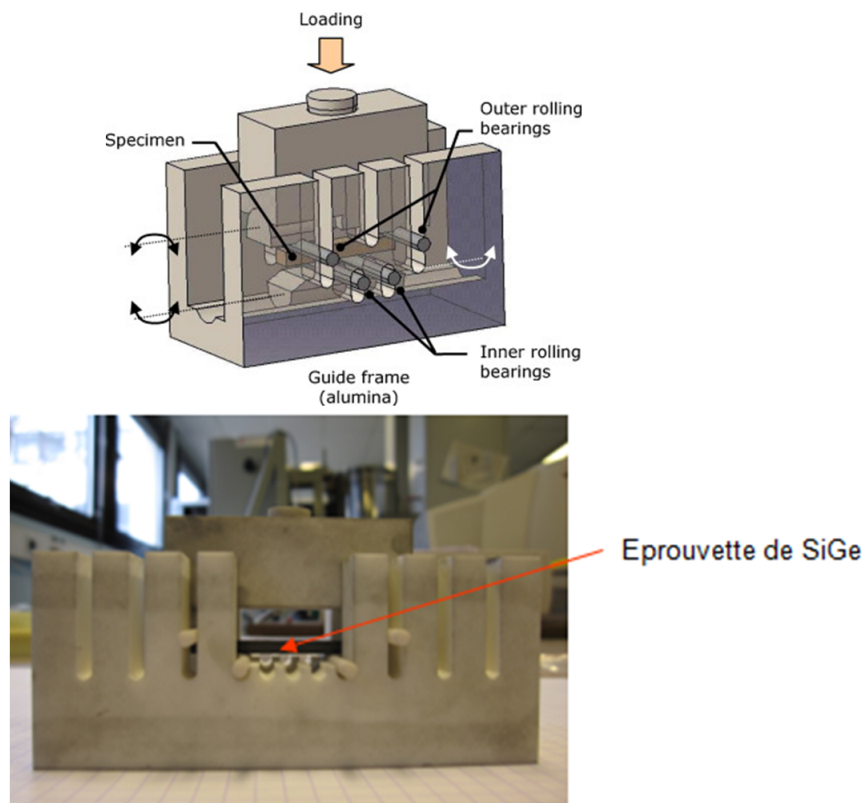


FIGURE 10 – Montage des essais de flexion 4 points

figure 10. L'éprouvette est soumise à une charge et on mesure sa déflexion par corrélation d'image ce qui permet de calculer le module de Young. La contrainte à rupture mesurée par corrélation d'images numériques est de 70MPa. Cette valeur est typique des céramiques classiques. Nos calculs sont déduits à partir de l'équation suivantes :

$$E = \frac{3L^3 \frac{dF}{dt}}{64hb^4 \frac{dw}{dt}} \quad (27)$$

Avec F est la force appliquée et w la déflexion mesurée. Leurs dérivées respectives par rapport au temps ont été 1.75914N/s et 0,00038 mm/s. L'équation 27 nous a permis de calculer le module de Young qu'on estime à 128GPa pour des échantillons ayant une densité relative de proche de 95

.5 Essais d'indentation

Les tests d'indentation Vickers

Nous avons mis en évidence des tests d'indentation Vickers pour calculer la dureté de notre SiGe densifié. Cette pointe n'est pas vraiment adaptée pour les matériaux fragiles. Cependant, elle permet d'avoir une première estimation de la dureté. Une dizaine d'empreintes ont été réalisées pour chaque charge d'indentation (Fig. 11). Les indentations sont espacées de $100\mu\text{m}$ pour éviter toutes interférences entre elles. La dureté baisse en augmentant la charge. Elle est égale à $13,5\text{GPa}$ pour une charge de 50g.

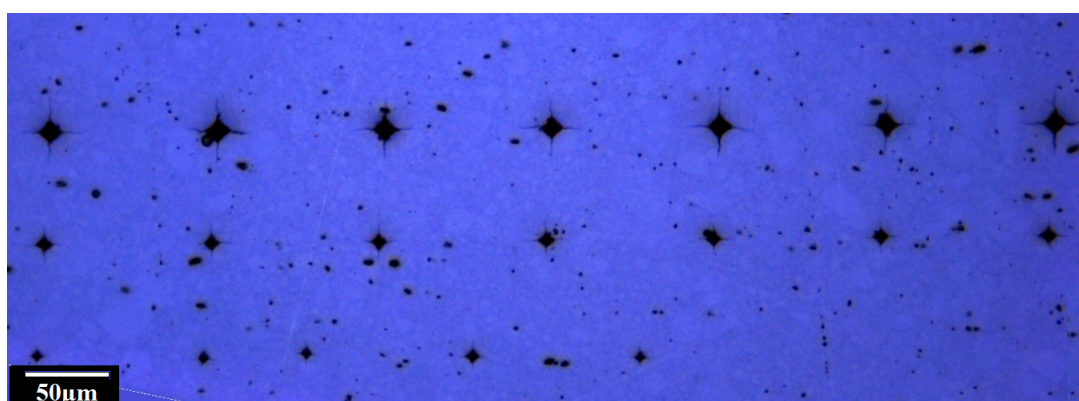


FIGURE 11 – Différentes empreintes d'indentation de l'échantillon III à 25g, 50g et 100g

Ces indentations ont été utilisées par la suite pour les calculs de ténacité par mesures de longueur des fissures. Le choix de la charge est important pour assurer une mesure correcte de la longueur de fissure. La charge a été fixée à 50g. Au dessus de cette valeur notre matériau s'écaille (Fig. 11) et en dessous de 25g on n'observe pas toujours l'apparition de fissures.

Les tests de nanoindentation

Les tests de nanoindentation ont été réalisés à l'aide d'un système d'indentation instrumentée (MTS) équipé d'une tête de mesure (XP) et d'une pointe Berkovich. Nous avons envisagé ces tests pour accéder aux propriétés locales de notre matériau vu la finesse de microstructure de notre alliage nanostructuré.

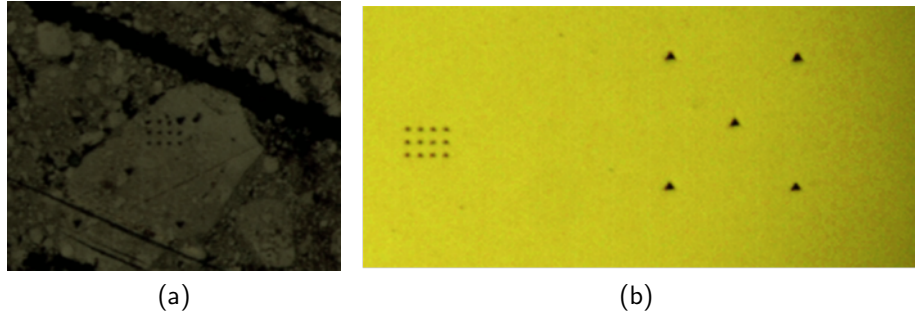


FIGURE 12 – Empreintes de nanoindentation : (a) éprouvette III et (b) éprouvette IV

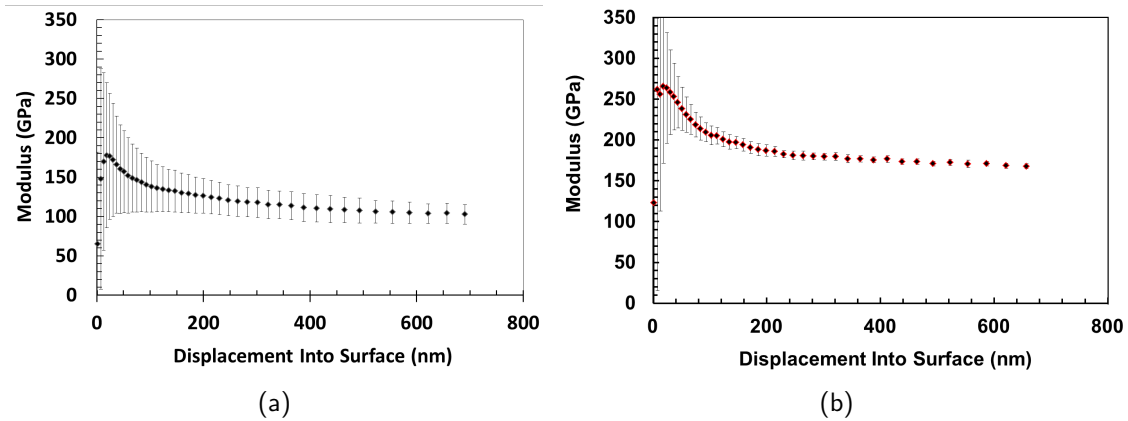


FIGURE 13 – Évolution du module de Young en fonction de la profondeur de pénétration : (a) éprouvette III et (b) éprouvette IV

En plus de la dureté, la nanoindentation permet aussi de calculer le module de Young à partir de la pente de la décharge (Fig.13). On remarque que pour l'éprouvette III, l'erreur de mesure est importante car l'état de surface était mauvais. Ces mesures de E n'ont pas été prises en compte mais permettent d'avoir une estimation du premier ordre.

.6 Mesures de ténacité

Les essais de flexion sur éprouvette entaillée par exemple, sont difficiles à réaliser et nécessitent des éprouvette de grande taille. Nous avons choisi de faire des essais d'indentation sur surface polie. Une méthode plus facile à mettre en œuvre pour les matériaux fragiles. Cette section présente la démarche utilisée pour déterminer la ténacité de notre matériau d'étude. La difficulté de cette méthode réside dans la détermination du système de fissuration.

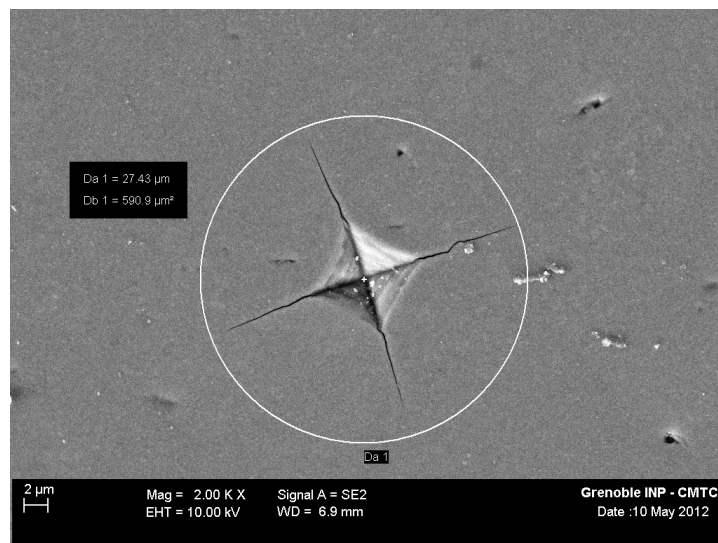


FIGURE 14 – Image MEB d'une indentation sous 50g

Identification du système de fissuration

Dans la littérature, il existe plusieurs équations pour calculer la ténacité. Dans le but de déterminer le système de fissuration, il est nécessaire d'identifier le profil des fissures. Pour cela nous avons procédé à des observations microscopiques d'échantillons indentés. Les images prises après dix et vingt minutes de polissage à la table vibrante (Fig.15), révèlent le profil des fissures. Il en résulte que le système de fissuration Palmquist a été retenu.

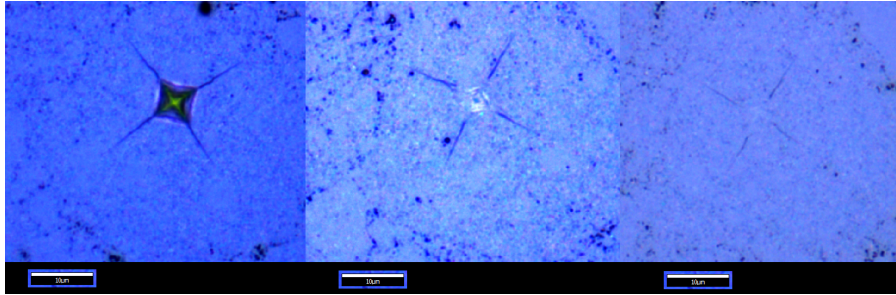


FIGURE 15 – Images de microscopie optique de l'éprouvette IV après indentation sous 50g à des différents stades de polissage

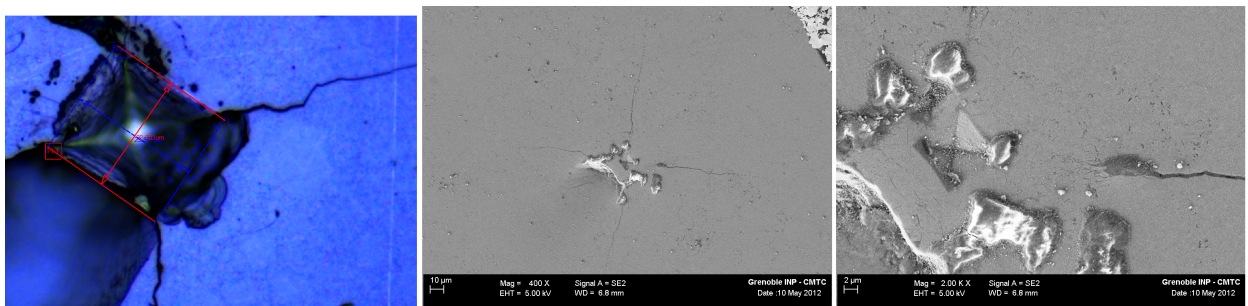


FIGURE 16 – Images de microscopie optique de l'éprouvette IV après indentation sous 250g à des différents stades de polissage

Annexe C

Le modèle viscoplastique aux hautes densités

La loi de contact viscoplastique proposée au chapitre 4 a été utilisée pour simuler des essais de compaction de poudres de cuivre et de titane (TA6V). Pour ces deux matériaux on compare les résultats des simulations DEM aux courbes de densification expérimentales réalisées par Viot ¹². Les propriétés matériaux utilisées comme paramètres d'entrée sont issues des travaux de Viot sans aucun fit.

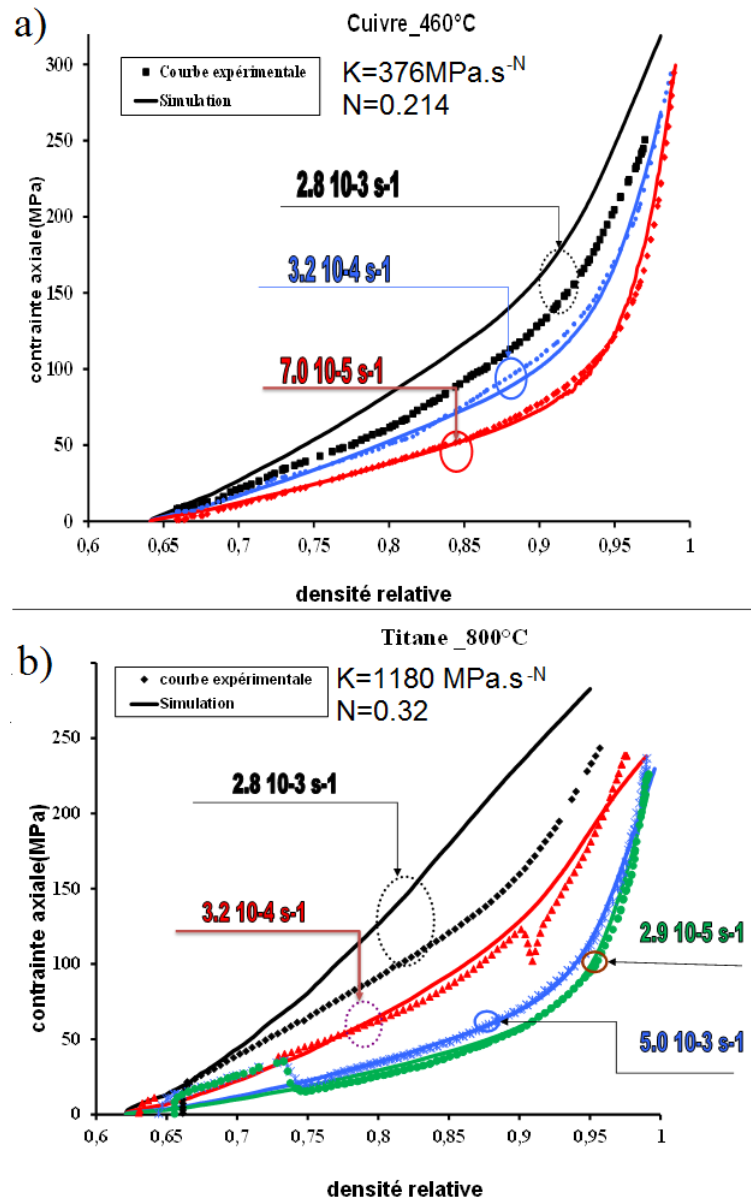


FIGURE 17 – Comparaison entre les simulations dp3D et les essais pour des tests à vitesses de déformation constantes : a) pour le cuivre et b) pour le titane.

Les résultats des simulations DEM sont en accord avec les essais pour les vitesses de déformation inférieures à $10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

12. Philippe VIOT *Modélisation du comportement viscoplastique des poudres métalliques*, PhD thesis, (2000).

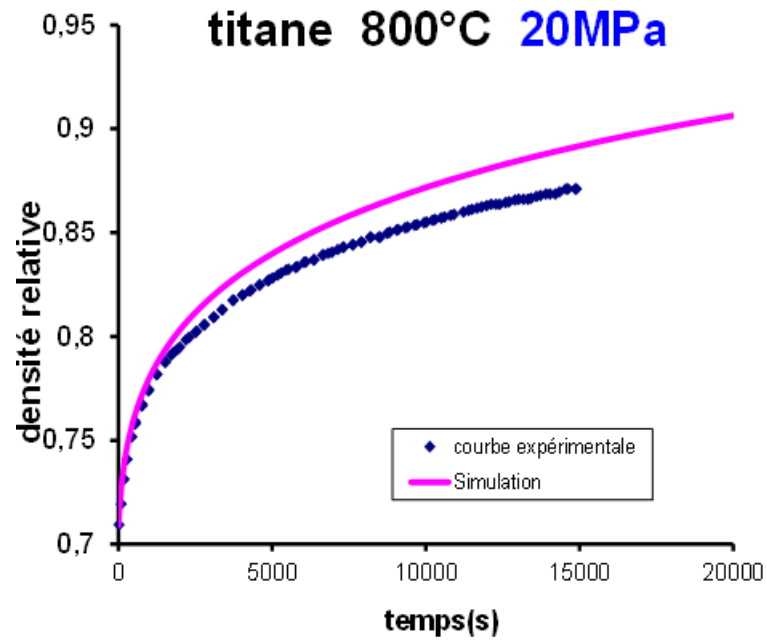


FIGURE 18 – Courbe de compaction à contrainte constante d’une poudre de titane.

Pour une faible contrainte de densification (ici 20MPa), les vitesses de déformation sont du même ordre de grandeur que celles utilisées pour identifier les paramètres de la loi de comportement (K , N). Dans cette plage de vitesses, la simulation DEM reproduit correctement la courbe de densification expérimentale.

Annexe D

L'évolution des paramètres microstructuraux des échantillons numériques utilisés pour les calculs de conductivité représentés sur la figure 4.9 sont donnés dans le tableau 1.A5 :

Table 1.A5 : Microstructural parameters of used images.

Image size in voxel X Y Z	particles number	coordination number (Z)	RD	(a/R) Coble
Monosize : no clustring				
673 673 1803	5000	1,8652	0,40018	0,011982632
673 673 1429	5000	4,2484	0,50479	0,099345674
673 673 1192	5000	5,9552	0,60509	0,276665428
673 673 1038	5000	7,7652	0,70067	0,327196692
673 673 907	5000	9,0110	0,81572	0,463140801
673 673 806	5000	10,024	0,90168	0,556985183
Cluster 1 :				
891 891 1100	5338	5,289621	0,40015	0,349339034
891 891 880	5338	5,272761	0,50026	0,326532012
891 891 733	5338	5,860997	0,60035	0,312739187
891 891 624	5338	7,515924	0,70544	0,379948273
891 891 545	5338	8,950543	0,80754	0,480658663
891 891 489	5338	9,893968	0,90068	0,557924221
Cluster 2 :				
860 860 1116	5049	5,432759	0,40022	0,427892941
860 860 893	5049	5,457715	0,50033	0,407843635
860 860 744	5049	5,873242	0,60042	0,376743665
860 860 637	5049	7,320261	0,70152	0,402985811
860 860 554	5049	8,774807	0,80653	0,493826405
860 860 496	5049	9,788473	0,90047	0,565003774
Cluster 3 :				
827 827 1136	4752	5,611532	0,40021	0,492796858
827 827 909	4752	5,558081	0,50032	0,463490110
827 827 757	4752	5,880051	0,60040	0,435979414
827 827 646	4752	7,104798	0,70347	0,433467771
827 827 565	4752	8,595960	0,80463	0,504922325
827 827 505	4752	9,685185	0,90071	0,572791848

La figure 19 donne l'évolution de la fraction volumique des joints de grain pour différentes tailles de particules. Ces courbes sont obtenues de la voxélisation de la microstructure de 200 particules utilisée pour les calculs des conductivités effectives.

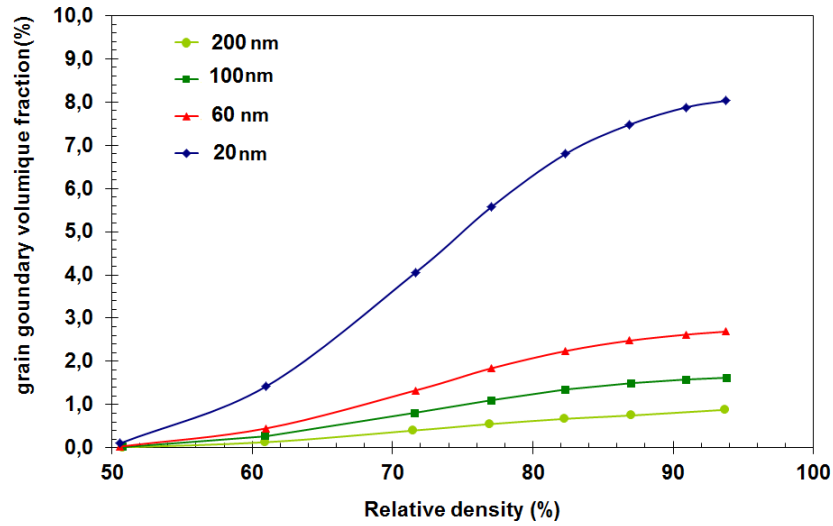


FIGURE 19 – Grain boundaries volume fraction evolution with the density for different particles radii.