



# Texturation et empilement des céramiques $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ : Anisotropie des propriétés mécaniques et thermoélectriques

D. Kenfai, D. Chateigner, M. Gomina et J.G. Noudem

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux-CRISMAT/ENSICAEN,  
UMR 6508 CNRS  
6, Boulevard Maréchal Juin  
14050 CAEN Cedex 4  
<http://www-crismat.ensicaen.fr>

2<sup>ème</sup> réunion du GDR Thermoélectricité, ENSCP Paris

01 juin 2008

# Plan

## ● Thermoélectricité & Matériaux thermoélectriques

- Oxydes  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
- Elaboration d'empilement  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  par le procédé HP

## ● Caractérisation microstructurale

- Analyses par diffraction X
- Observations MEB

## ● Caractérisations thermoélectriques

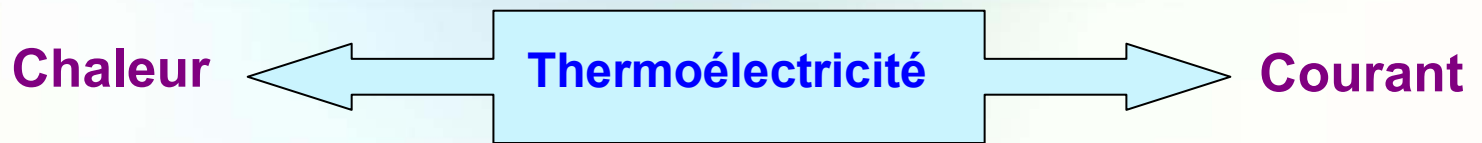
- Résistivité à basses et à hautes températures
- Anisotropie
- Pouvoir thermoélectrique

## ● Caractérisations mécaniques

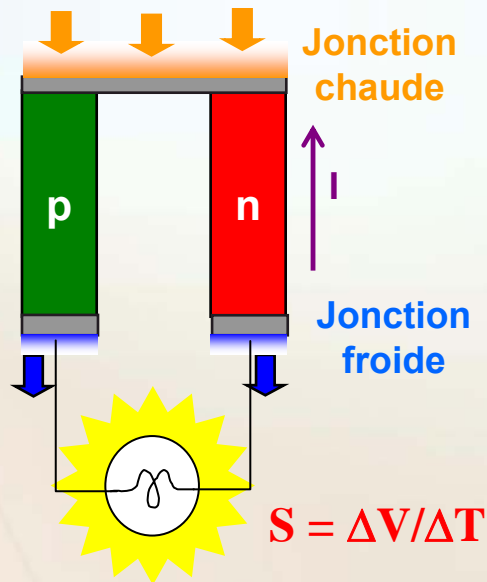
- Module d'Young et dureté
- Anisotropie

## ● Conclusions et perspectives

# Thermoélectricité



## Effet Seebeck

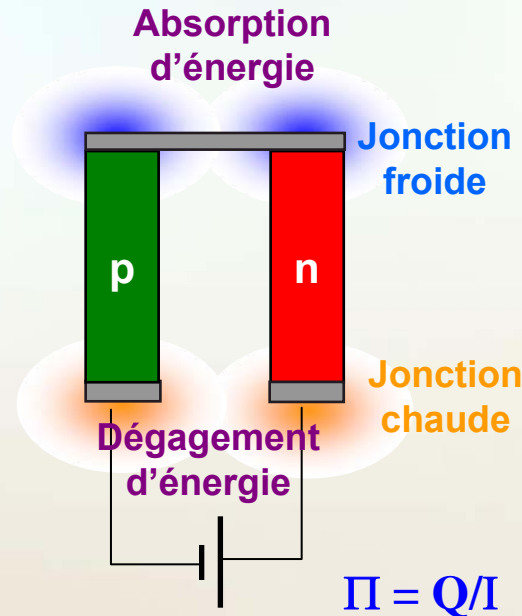


Génération d'électricité



Application : RTG\* dans les sondes spatiales (Galileo et Ulysse)

## Effet Peltier

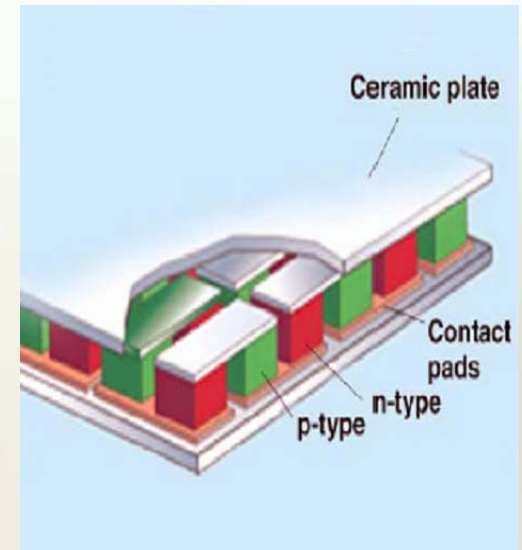


Réfrigération



Application : Systèmes de réfrigération

## Module TE



\* Radio-isotope Thermoelectric Generators

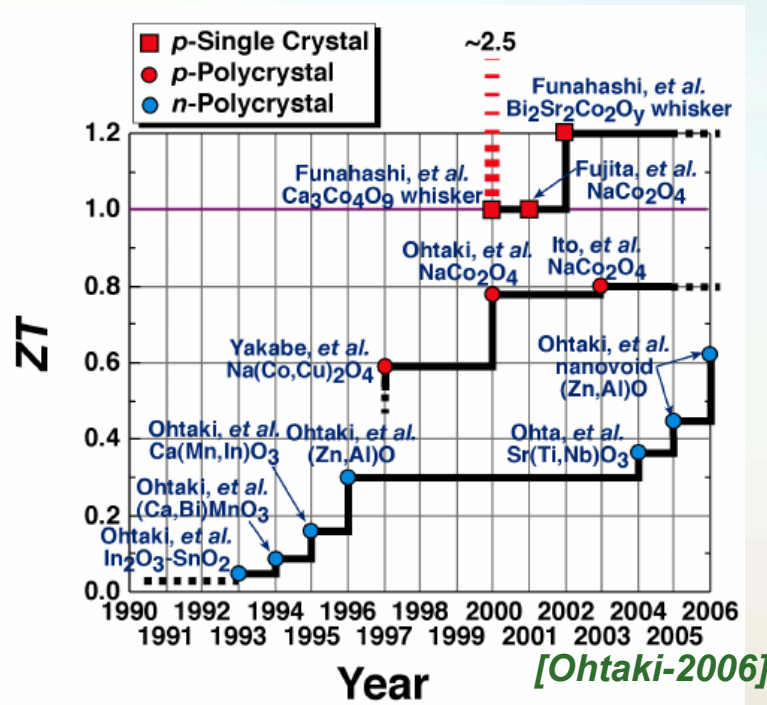
# Matériaux thermoélectriques

## ■ Etat de l'art

→ La figure de mérite, ZT

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

S : coefficient de Seebeck (V/K)  
 T : température absolue (K)  
 $\rho$  : résistivité électrique ( $\Omega \cdot m$ )  
 $\kappa$  : conductivité thermique ( $\Omega/m \cdot K$ )



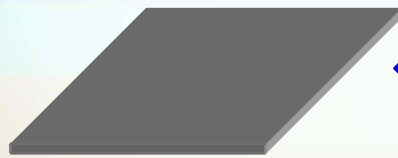
## ■ Objectif

► Surpasser les oxydes Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (349)?

Élaborer des **matériaux texturés** suffisamment **épais** et étudier leur **comportement mécanique** et leurs **propriétés TE** en corrélation avec la **microstructure** → **intégration dans les modules TE.**

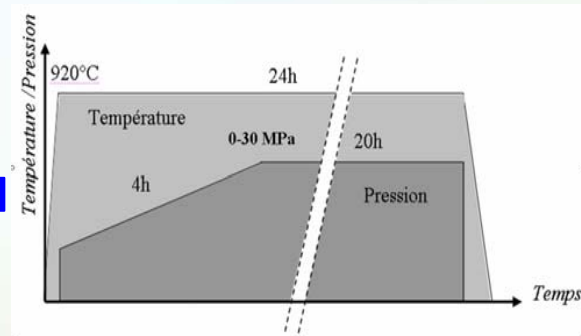
# Élaboration des céramiques $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

- ❑ La poudre  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  est synthétisée par la réaction à l'état solide, ➔ mise en forme à froid de pastilles.
- ❑ Pressage à chaud, HP, des pastilles

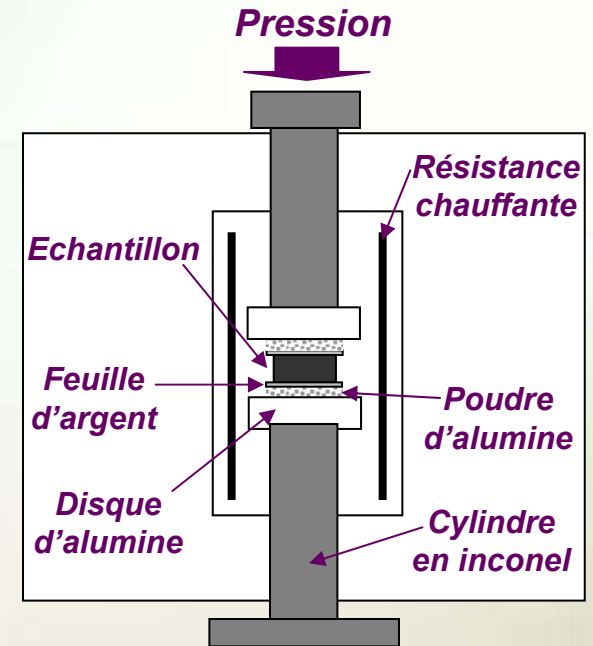


Echantillon simple  
 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Épaisseur : 0.4 - 2 mm



HP (0 - 30 MPa; 920°C; 24 h)

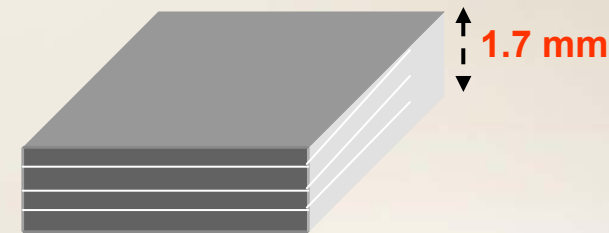


- ❑ Empilement des échantillons pressés à chaud à 30 MPa.



Pressage à chaud

10 MPa; 920°C; 5 h



Empilement  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

# Caractérisation microstructurale

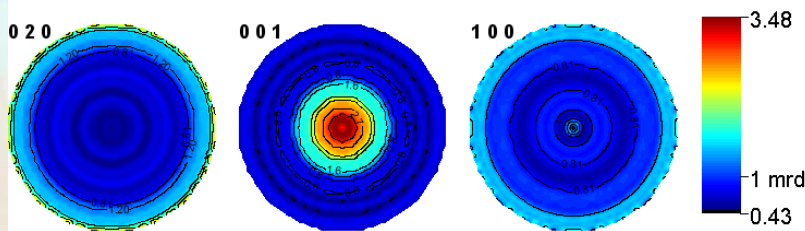
Diffraction des rayons X

Microscope électronique à balayage



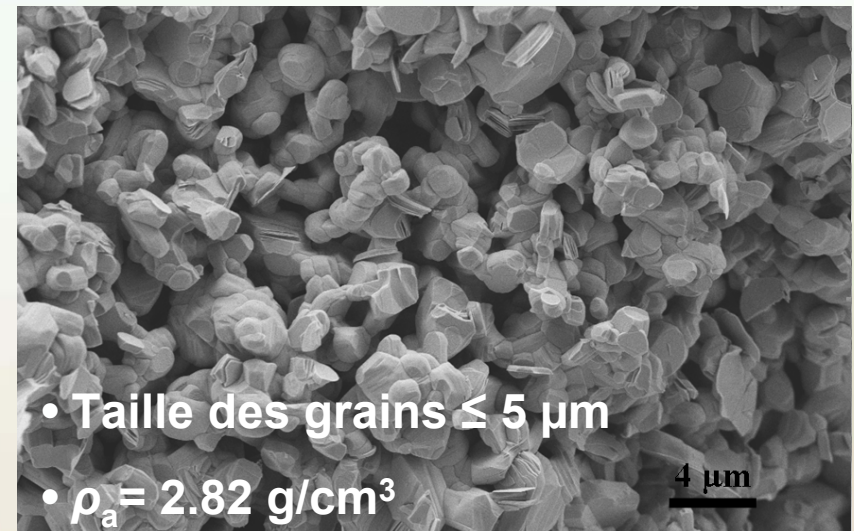
Echantillon préparé à 0 MPa

## ► Figures de pôles



▪ Le max des pôles **{001}** est de **3.5 mrd** (multiples of a random distribution).

► Cet échantillon ne présente pas de texture



• Taille des grains  $\leq 5 \mu\text{m}$

•  $\rho_a = 2.82 \text{ g/cm}^3$

- Distribution aléatoire des grains
- Porosité élevée → Faible densité (**60%**)  
(densité théorique :  $4.68 \text{ g/cm}^3$ ) [ **Masset -2000** ]



# Caractérisation microstructurale

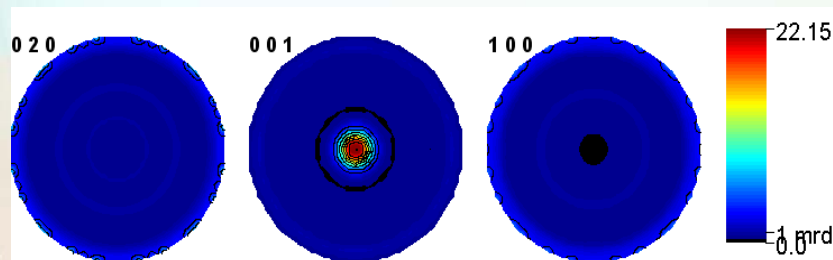
Diffraction des rayons X

Microscope électronique à balayage



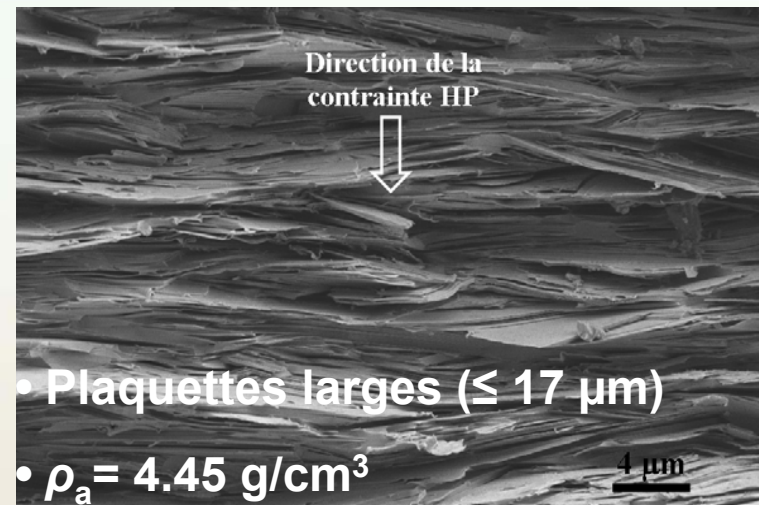
Échantillon préparé à 30 MPa

## > Figures de pôles



- Le max des pôles **{001}** est de **22 mrd.**  
(M. Prevel-[2005])

► Les directions **<001>** sont **fortement alignées parallèlement à l'axe du pressage.**



- Plaquettes larges ( $\leq 17 \mu\text{m}$ )
- $\rho_a = 4.45 \text{ g/cm}^3$

- Plaquettes orientées parallèlement à la direction du pressage.
- Diminution de la porosité  $\rightarrow d = 96\%$

# Caractérisation microstructurale

➤ Densités et maximums de figures de pôles {001} obtenus pour différents niveaux de pression

|                                      |      |      |      |       |       |
|--------------------------------------|------|------|------|-------|-------|
| Pression, (MPa)                      | 0    | 5    | 13   | 21    | 30    |
| Max de figures de pôles {001}, (mrd) | 3.48 | 7.82 | 9.28 | 15.36 | 22.15 |
| Densité (%)                          | 60   | 90.5 | 94.6 | 95.3  | 96    |

➔ Pressage à chaud : 920°C, 24 heures, 30 MPa



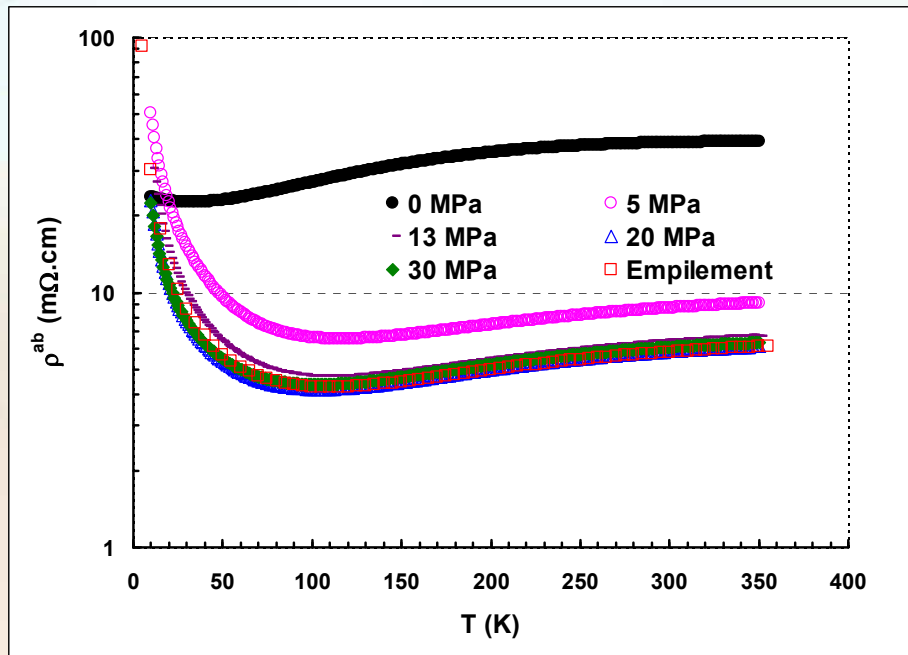
# Caractérisations thermoélectriques

## ■ Basses températures (5 K – 350 K)

→ Méthode standard de quatre contacts DC.

→ Système PPMS (Quantum Design Physical Property Measurement System)

## ■ Mesure de la résistivité dans le plan (ab), $\rho^{ab}(T)$



✓ Forte diminution de  $\rho^{ab}$  avec la pression appliquée.

- densification

- texturation

✓  $\rho^{ab} = 6 m\Omega \cdot cm$  à 300 K pour les échantillons élaborés à 30 MPa.

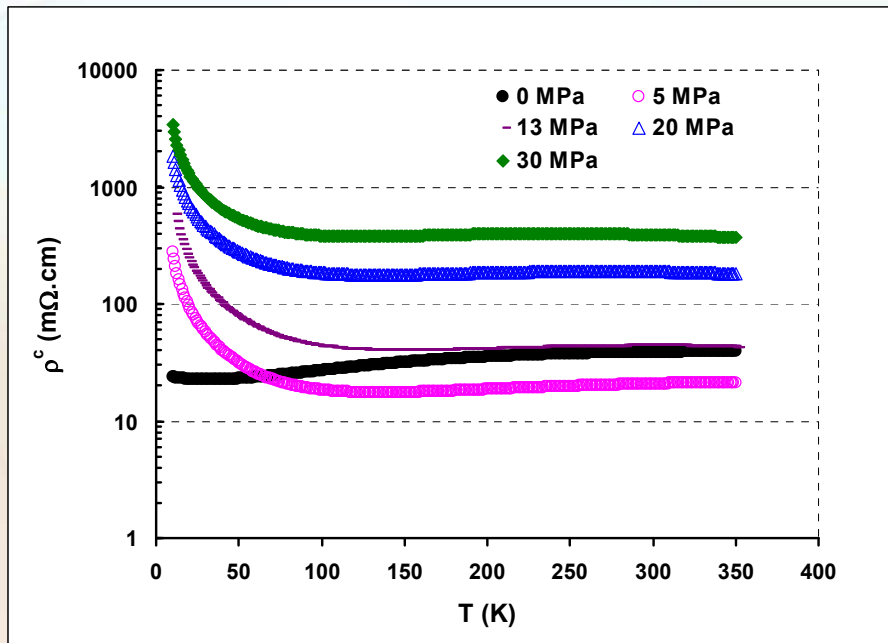
☺ L'empilement a conservé les mêmes valeurs de  $\rho^{ab}$  que celles trouvées pour les échantillons préparés à 30 MPa.

# Caractérisations thermoélectriques

## ■ Basses températures (5 K – 350 K)

### ■ Mesures de la résistivité, $\rho^c$ , suivant l'axe de pressage

→ Méthode de Montgomery (H.C. Montgomery-[1971])



✓ Forte augmentation de  $\rho^c$  avec la pression appliquée

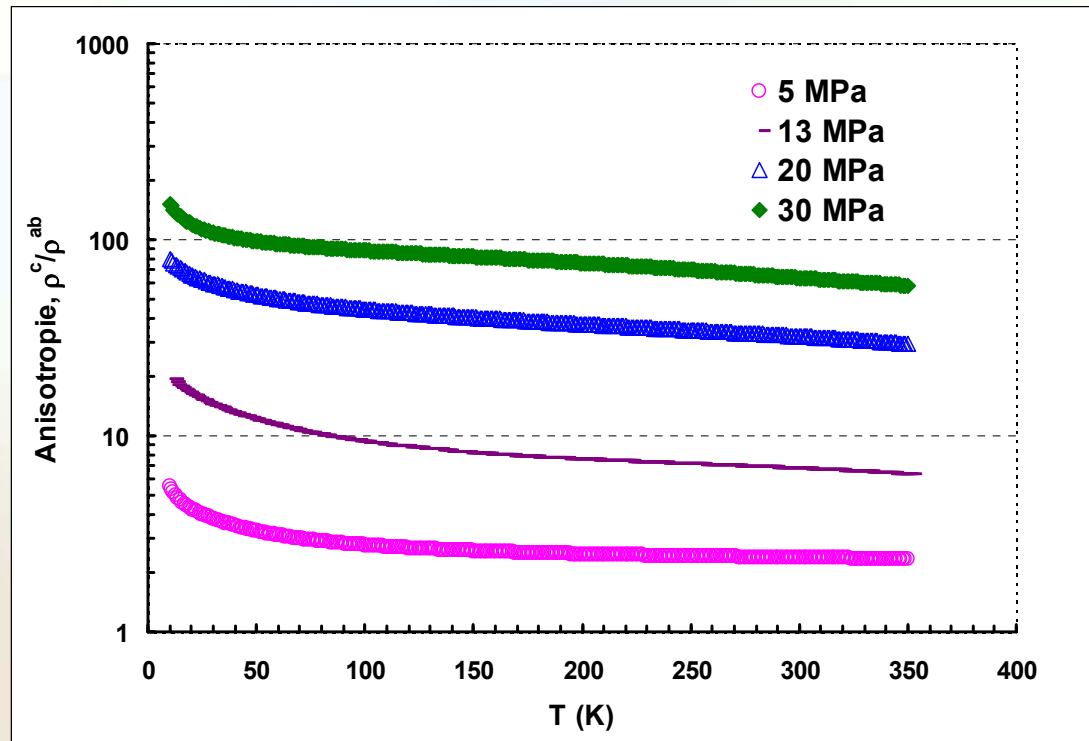
- amélioration de la texture

- Augmentation de barrières intergranulaires

# Caractérisations thermoélectriques

## ■ Basses températures (5 K – 350 K)

### ■ Anisotropie de la résistivité, $\rho^c/\rho^{ab}$



✓  $\rho^c/\rho^{ab}$  augmente remarquablement avec la pression.

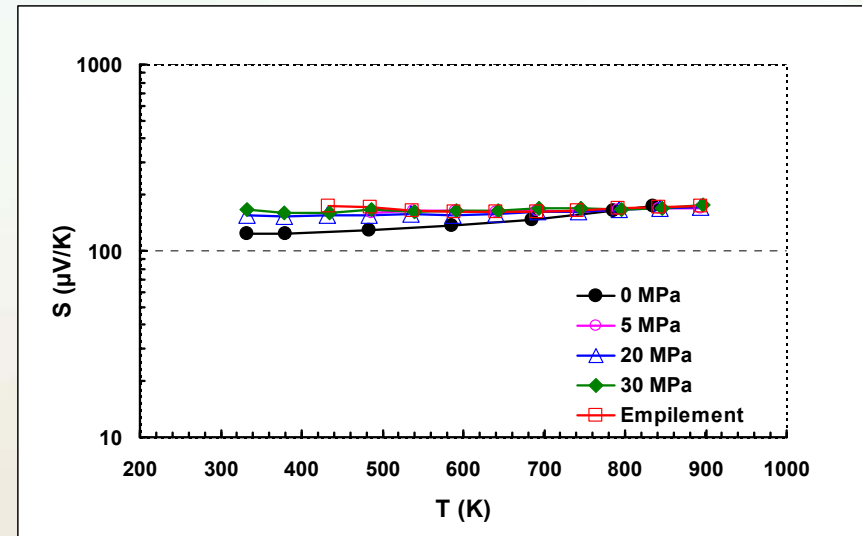
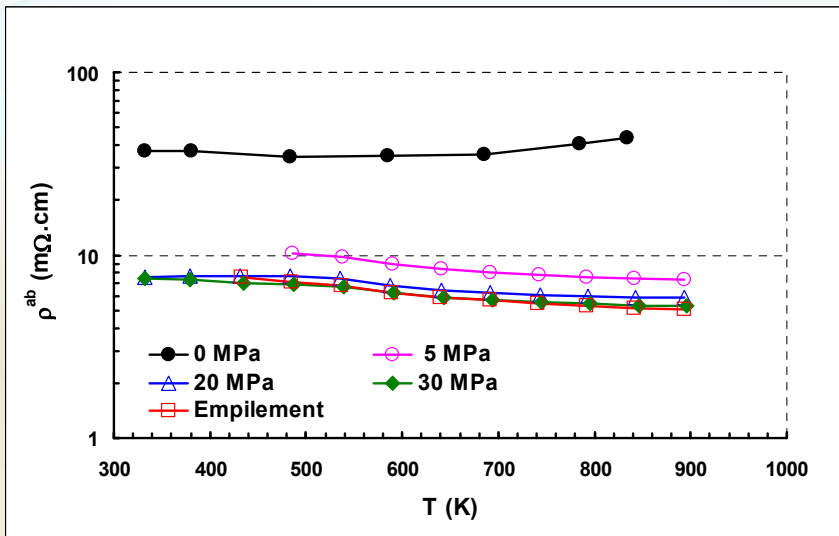
→  $\rho^c/\rho^{ab} = 64$  à 300 K pour l'échantillon préparé à 30 MPa.

# Caractérisations thermoélectriques

## ■ Hautes températures (350 K – 800 K)

- Mesures de la résistivité,  $\rho^{ab}$  et du coefficient de Seebeck,  $S$

→ Utilisation de l'appareil ZEM-3



✓ Forte réduction de  $\rho^{ab}$  avec la pression ( 5.25  $m\Omega \cdot cm$  à 893 K pour 30 MPa)

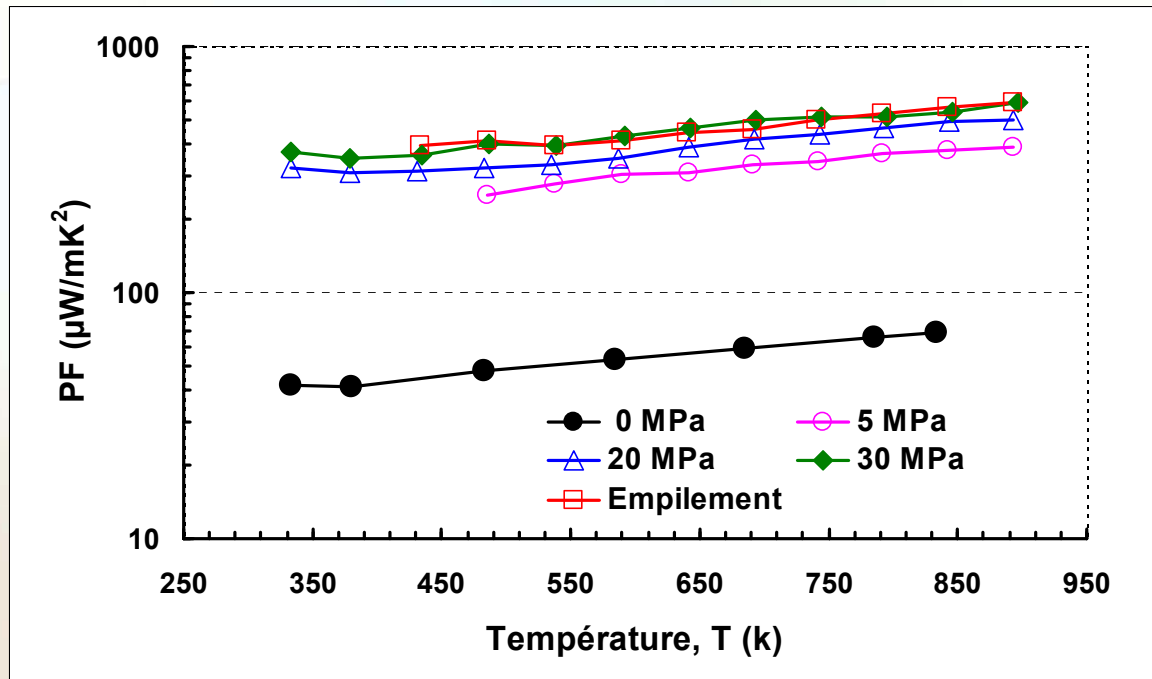
✓ Indépendance du  $S$  de la pression (174  $\mu V/K$  à 896 K pour 30 MPa)

☺ L'empilement a conservé les mêmes valeurs de  $\rho^{ab}$  et de  $S$  que celles obtenues pour les échantillons préparés à 30 MPa.

# Caractérisations thermoélectriques

## ■ Hautes températures (350 K – 800 K)

- Facteur de puissance,  $PF = S^2/\rho$



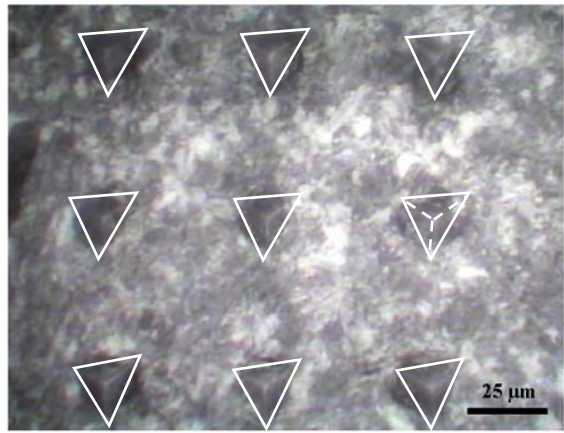
Comparable avec les valeurs publiées [Y. Zhou - 2002].

◆ Forte amélioration du PF avec la pression ( 595  $\mu\text{W}/\text{mK}^2$  à 893 K pour 30 MPa).

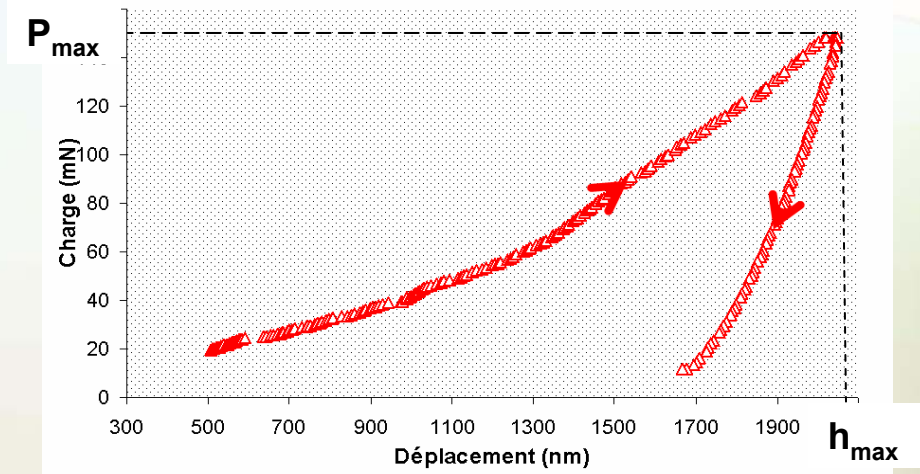
☺ L'empilement affiche les mêmes valeurs du PF que celles trouvées pour les échantillons préparés à 30 MPa.

# Caractérisations mécaniques

- Technique de nanoindentation (Indenteur XP MTS)
- Principe (Exemple de l'échantillon préparé à 30 MPa)



Matrice 3x3 des empreintes introduites sur la surface de l'échantillon préparé à 30 MPa



Courbe charge-déplacement obtenue pour un test de nanoindentation.



# Caractérisations mécaniques

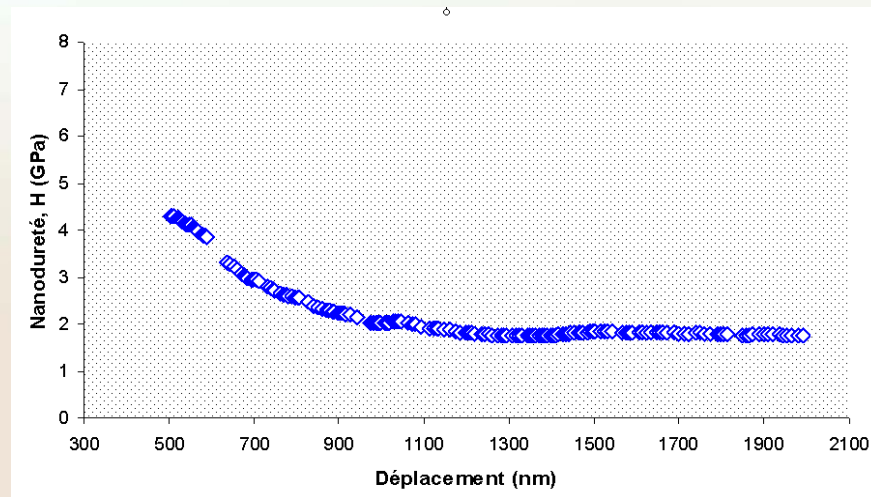
→ Dureté,  $H$ , du matériau pour une profondeur d'indentation,  $h$ .

$$H = P_{\max} / A$$

$P_{\max}$ : Le chargement mesuré à  $h_{\max}$ .

$A$  : La surface du contact projetée entre l'indenteur et le matériau à  $P_{\max}$ .

➤ Courbe dureté-déplacement



Courbe dureté-déplacement obtenue pour un test de nanoindentation effectué sur l'échanillon préparé à 30 MPa

# Caractérisations mécaniques

→ Le module élastique,  $E$

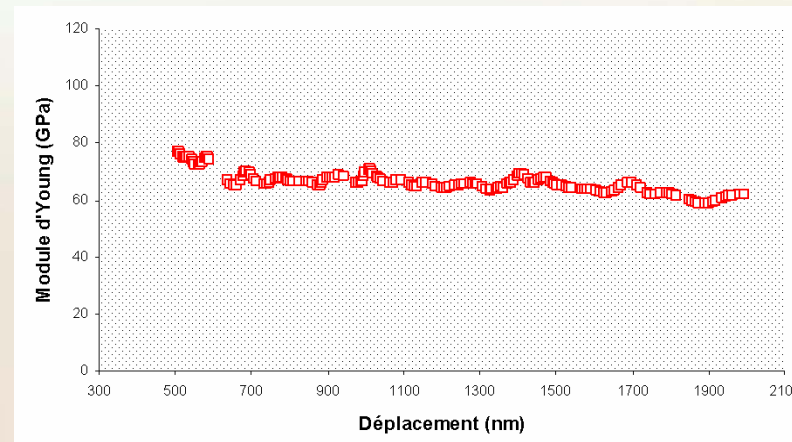
$$E_r = (\pi^{1/2} \cdot S) / (2 \cdot \beta \cdot A^{1/2})$$

- $S = dP/dh$  : la raideur élastique du contact définie comme la pente du début de la courbe de déchargement.
- $\beta = 1.034$  pour une pointe de type Berkovich.

$$E = (1 - \nu^2) [1/E_r - (1 - \nu_i^2) / E_i]^{-1}$$

- $\nu$  et  $\nu_i$  sont les coefficients de Poisson du matériau testé et de l'indenteur, respectivement.
- $E_i$  est le module élastique de l'indenteur

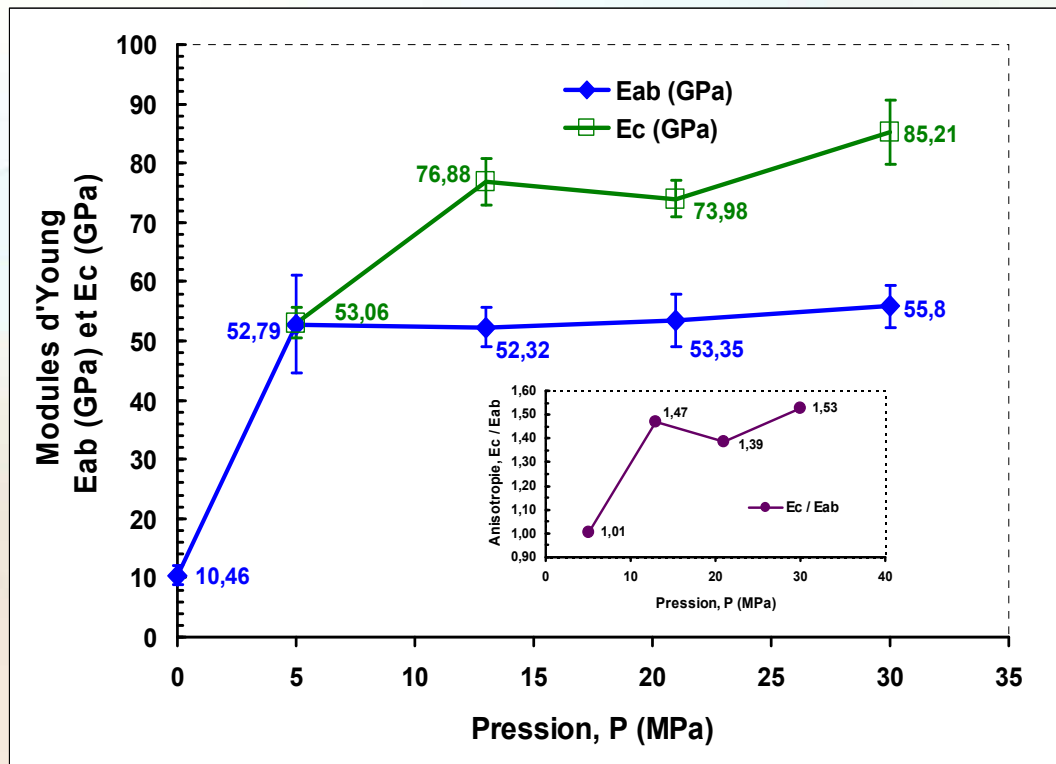
➤ Courbe module d'Young-déplacement



Courbe Module d'Young-déplacement obtenue pour un test de nanoindentation effectué sur l'échantillon préparé à 30 MPa

# Caractérisations mécaniques

➤ Modules d'Young parallèle,  $E_{ab}$ , et perpendiculaire,  $E_c$ , à la direction de pressage.



❑ Forte augmentation du E quand P est passée de 0 à 5 MPa.

- E est amélioré de 10.5 à 52.8 GPa quand la densité est passée de 60 à 90,5% et le max de pôles {001} de 3.48 à 7.82 mrd.

→ Amélioration de E est plus liée à l'augmentation de la densité qu'à celle de la texture.

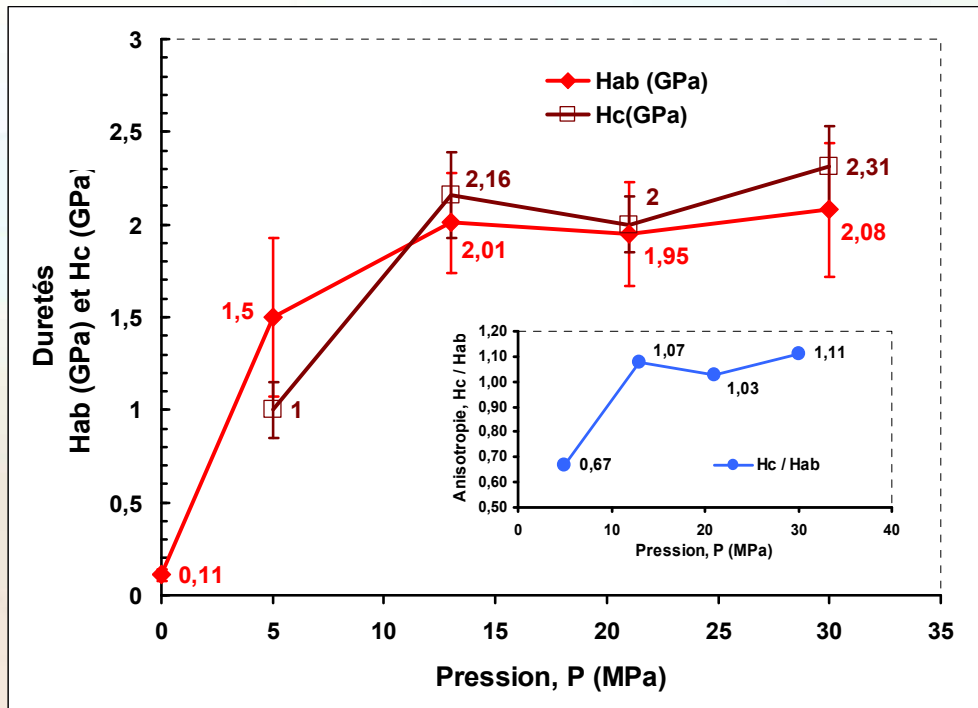
❑ Au-dessus de 5 MPa → Anisotropie du E ( $E_c/E_{ab} = 1.53$  pour 30 MPa).

→ Pour 30 MPa,  $E_{ab}$  et  $E_c$  sont améliorés de 5 et 8 fois, respectivement.

➡ Echantillon empilé :  $E_{ab} = 54 \pm 5$  GPa,  
 $E_c = 71.5 \pm 2.5$  GPa.

# Caractérisations mécaniques

➤ Duretés parallèle,  $H_{ab}$ , et perpendiculaire,  $H_c$ , à la direction de pressage.



□ La dureté,  $H$ , présente une évolution similaire que  $E$ .

□ Au-dessus de 13 MPa → Anisotropie de  $H$  ( $H_c/H_{ab} = 1.11$  pour 30 MPa).

→ Pour 30 MPa,  $H_{ab}$  et  $H_c$  sont améliorés de 19 et 21 fois, respectivement.

➡ Echantillon empilé :  $H_{ab} = 1.93 \pm 0.3$  GPa

$H_c = 1.8 \pm 0.1$  GPa.

# Caractéristiques dans les plans-ab

| Pression, (MPa)  | 0    | 5    | 13   | 21    | 30    |
|--|------|------|------|-------|-------|
| Max de pôles {001}, (mrd)                                    | 3.48 | 7.82 | 9.28 | 15.36 | 22.15 |
| Densité (%)  | 60   | 90.5 | 94.6 | 95.3  | 96    |
| $E_{ab}$ (GPa)   | 10.5 | 52.8 | 52.3 | 53.3  | 55.8  |
| $H_{ab}$ (GPa)   | 0.11 | 1.5  | 2.01 | 1.95  | 2.08  |
| $\rho_{300K}^{ab}$ (m $\Omega$ .cm)                          | 38.8 | 8.7  | 6.5  | 6     | 6.1   |
| $\rho_{893K}^{ab}$ (m $\Omega$ .cm)                          |      | 7.31 |      | 5.88  | 5.25  |
| $PF_{893}^{ab}$ ( $\mu$ W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup> ) |      | 390  |      | 501   | 595   |

[Y. Zhou-2002].

# Conclusions

- ➡ **Élaboration des céramiques 349 denses (96%), hautement texturées (22 mrd) et avec des grains larges ( $\leq 17 \mu\text{m}$ ) à 30 MPa.**
- ➡ **Amélioration des modules d'Young,  $E_{ab}$  et  $E_c$ , et des duretés,  $H_{ab}$  et  $H_c$ , avec la pression.**  
**(A 30 MPa,  $E_c$  est amélioré de 8 fois,  $E_{ab}$  de 5 fois,  $H_c$  de 21 fois et  $H_{ab}$  de 19 fois).**
- ➡ **Forte réduction de  $\rho^{ab}$  à basses et à hautes températures avec la pression (6.1 mW.cm à 300 K et 5.3 mW.cm à 893 K pour 30 MPa).**
- ➡ **Augmentation du pouvoir thermoélectrique, PF (595  $\mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$  à 893 K)**
- ➡ **Anisotropies de E, H et  $\rho$  augmentent avec la pression.**  
**( $E_c/E_{ab}$ ) = 1.53; ( $H_c/H_{ab}$ ) = 1.11 et ( $\rho^c/\rho^{ab}$ )<sub>300K</sub> = 64 à 30 MPa**
- ➡ **Élaboration des échantillons texturés suffisamment épais pour envisager leur intégration dans les modules TE**



# Travaux en cours et perspectives

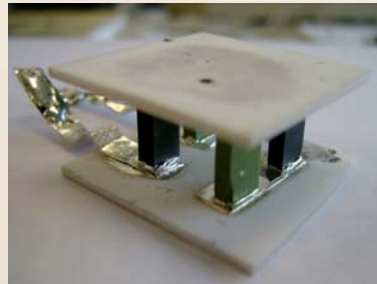
## ■ Élaboration des céramiques $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

- Optimisation des cycles thermomécaniques **HP** et **SPS**
- Empilement des échantillons **HP**

## ■ Caractérisations mécaniques et thermoélectriques

- Compléter la caractérisation mécanique
- Mesurer le coefficient de Seebeck,  $S_c$ ,
- Conductivité thermique,  $\kappa$
- Déterminer la figure de mérite,  $ZT$

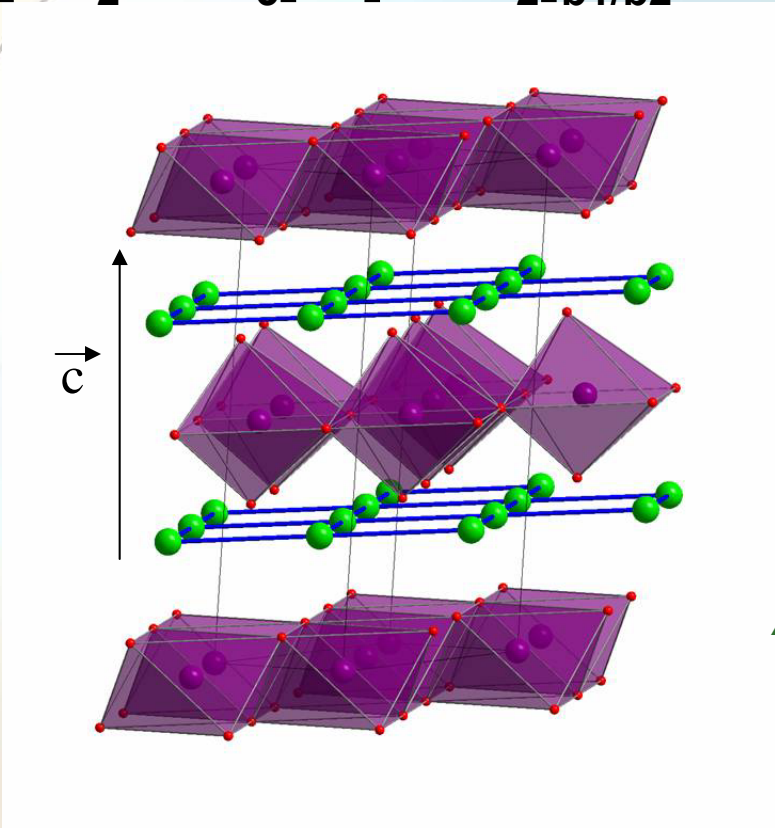
## ■ Comportement thermomécanique et électrique des modules TE



*Thèse de Sébastien Lemonnier  
(en cours au laboratoire CRISMAT)*

**Merci de votre attention!**



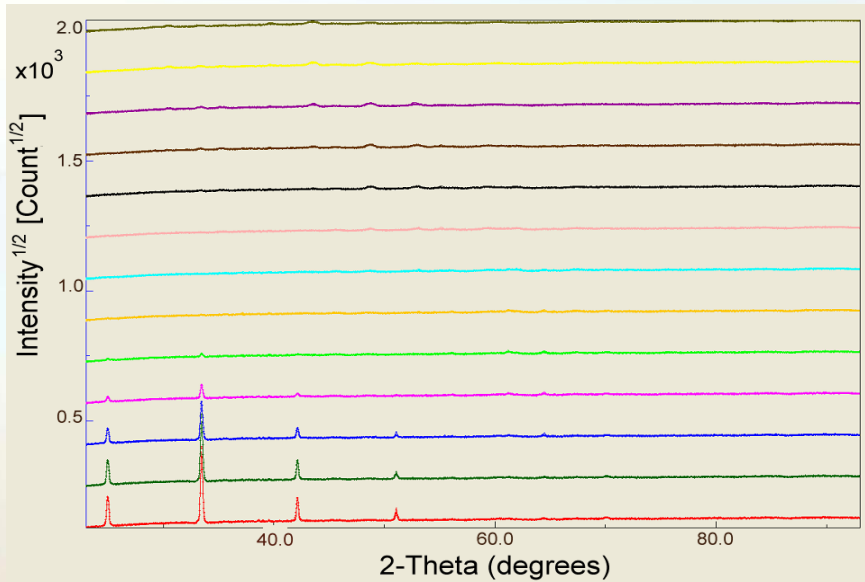


$\text{CoO}_2 = \text{S}_2$  (type  $\text{CdI}_2$ )  $S1: a1=4,838$   
*Responsable de la conduction*  $b1=4,557$

$\text{CaO}$   $c1=10,833$   
 $\text{CoO}$   $\text{Ca}_2\text{CoO}_3 = \text{S}_1$   $S2: a2=a1$   
 (type  $\text{NaCl} = \text{RS}$ )  $b2=2,819,$   
 $\text{CaO}$   $c2=c1$

*A.C. Masset et al., Phys. Rev. B, 62-2000*

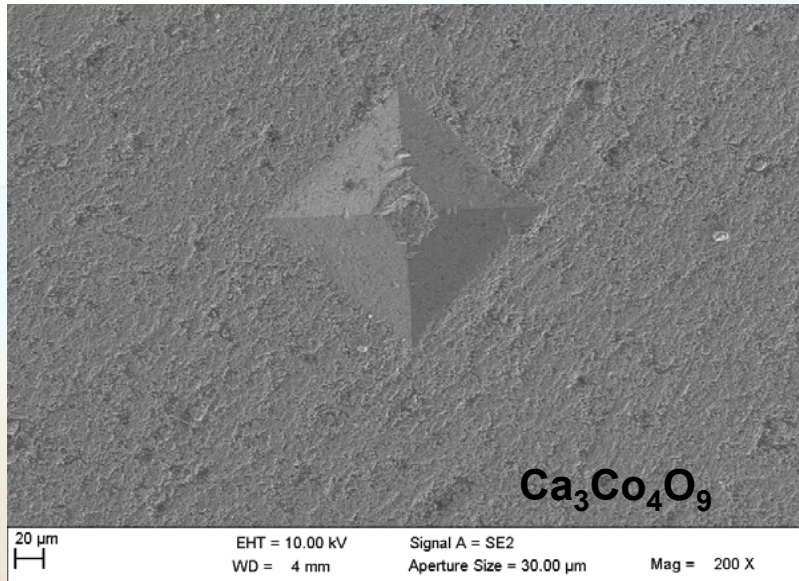
## ■ Echantillon HP



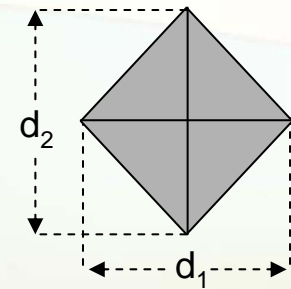
**Diffractogramme X ( $2\theta$ ) pour différentes positions en  $\chi$  (0 à 20)**

✓ **Décroissance importante de la hauteur des pics 00l avec l'angle d'inclinaison.**

→ **Indication d'une forte texture**



Empreinte introduite sur un échantillon SPS



Empreinte Vickers

$$mH_v = 1,854P/(d_1 \cdot d_2)$$



## Méthode de Montgomery (H.C. Montgomery-[1971])

