UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

# 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**
et codirigée par **Guilhem ROUX**

préparée au sein **du CEA de Grenoble et du laboratoire SIMaP**
et de **l'École Doctorale IMEP**$^2$

# Compaction à chaud de nano-poudres SiGe: du process aux propriétés thermoélectriques

## Hot Pressing of Thermoelectric Materials for High Temperature Energy Harvesting

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

**M. Thierry CAILLAT**
JPL California Institute of Technology, Rapporteur
**M. Michel BELLET**
CEMEF Sophia Antipolis, Rapporteur
**M. Patrice CHANTRENNE**
INSA de Lyon, Examinateur
**M. Didier BOUVARD**
Grenoble INP, Examinateur
**M. Guilhem ROUX**
CEA de Grenoble, Co-Directeur de thèse
**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 mécanosythèse. 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 au 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 microstrcuture 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.