



Lemhe



La thermoélectricité à l'ICMMO, des oxydes aux pnictides

David Bérardan, Lidong Zhao, Céline Byl, Quoc-Nghi Pham, Nita Dragoie

*Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors-Equilibre,
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay,
Université Paris-Sud*

Quelques mots sur l'équipe :

L'ICMMO : 170 permanents, 110 non permanents
de la chimie bio-organique à la sciences des matériaux
axes "majeurs" : santé, environnement énergie, information



Le LEHME : 21 permanents, ~ 12 non permanents
simulation, couches minces, oxydes bulk

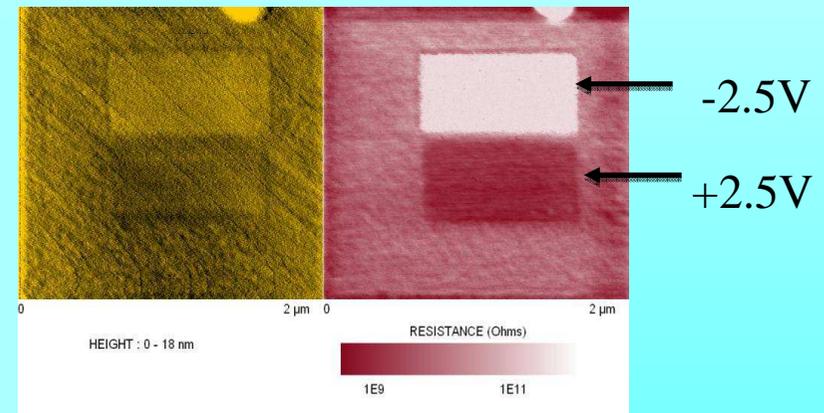
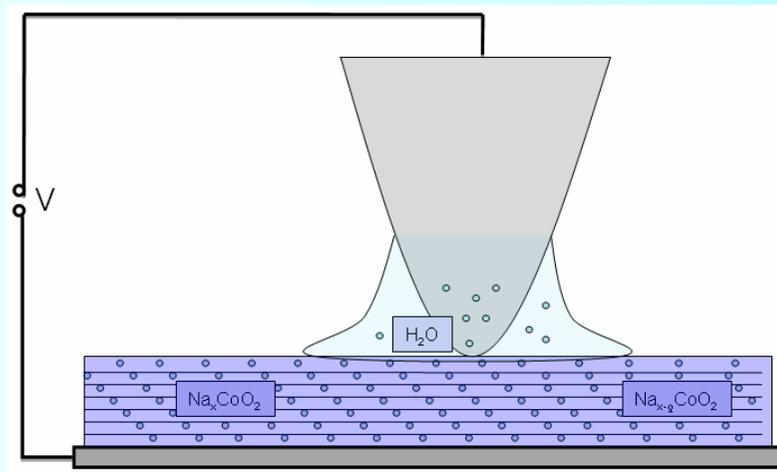
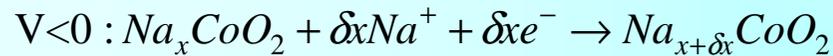
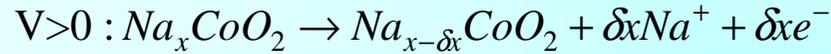
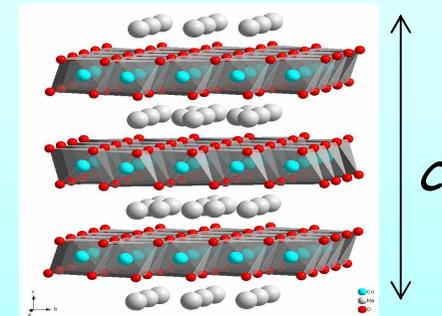


L'équipe "thermoélectriques"
3 enseignants chercheurs
1 AI

Activités : instrumentation
élaboration des matériaux
études des propriétés physico-chimiques

En bref, nos principales activités "hors thermoélectricité"

Oxydoréduction de Na_xCoO_2 par pointe AFM, inscription à l'échelle micro

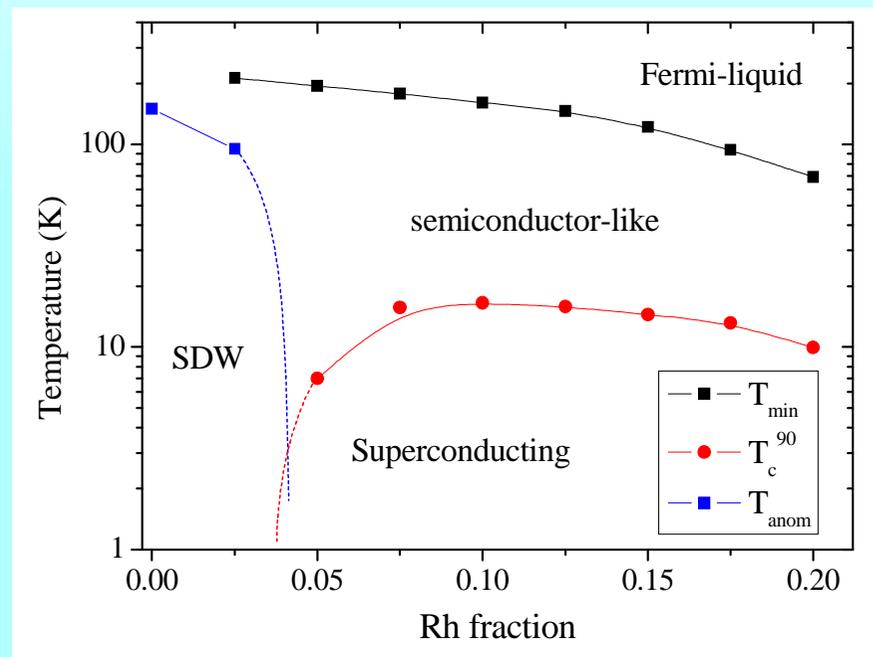
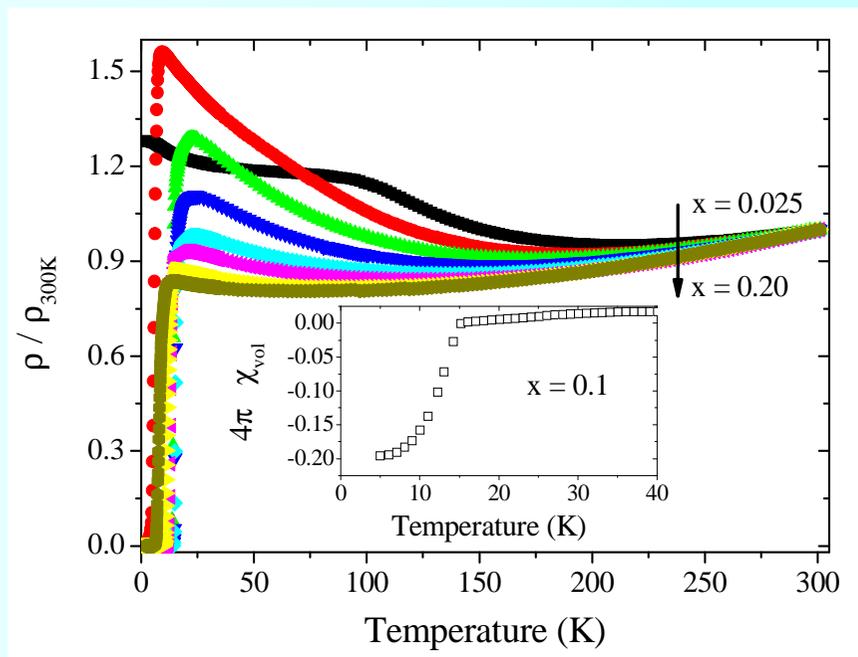
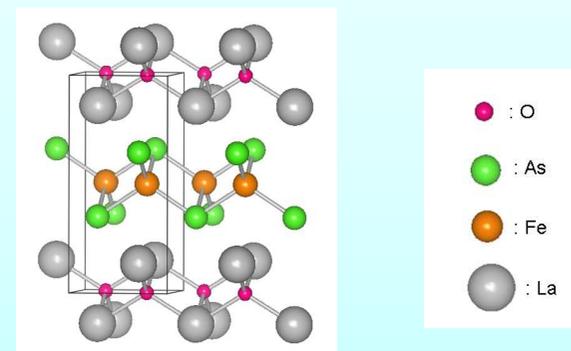


O. Schneegans et al., JACS 129, 7482 (2007)

D. Bérardan, GdR Thermoélectricité 06-2010

En bref, nos principales activités "hors thermoélectricité"

Supraconducteurs high- T_c de type "LnFeAsO"



D Bérardan et al., PRB 81, 094506 (2010)

D. Bérardan, GdR Thermoélectricité 06-2010

Nos activités thermoélectriques, quelques résultats récents

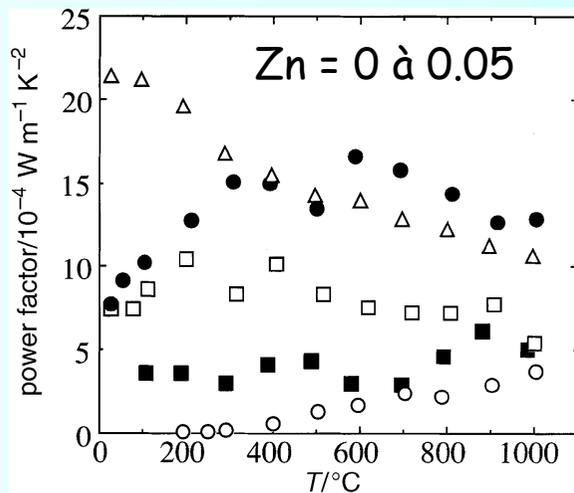
- Al-doped ZnO : "Ohtaki vs. Reste du monde"
atmosphère, atmosphère, ...
- *Des oxydes aux pnictides*
une nouvelle famille prometteuse à $T \sim 500-600^\circ\text{C}$

ZnO-doped n-type thermoelectrics, le contexte

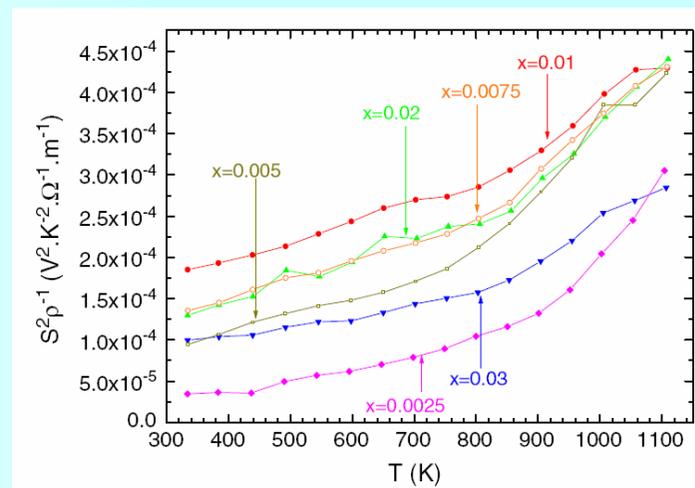
ZnO : semi-conducteur à grand gap, structure würtzite, type n

1996 : Michitaka Ohtaki → $ZT = 0.3$ à 1000°C

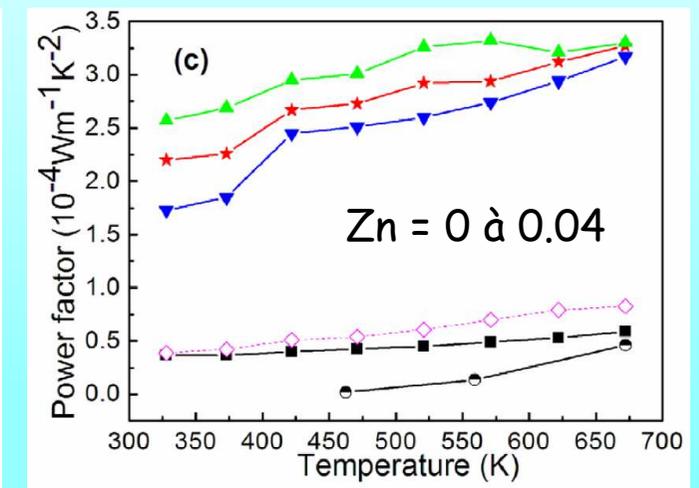
MAIS



Ohtaki et al.



Guilmeau et al.



Li et al. (Beijing)

résultats similaires : E. Müller, Y. Kinemuchi, K. Park, ...

Personne d'autre n'obtient $ZT > 0.1$!

Quelles différences ?

~~Microstructure~~



Microstructures très similaires d'un groupe à l'autre
Influence insuffisante si "non-nano"

~~"chimie"~~



Compositions similaires d'un groupe à l'autre

conditions de synthèse



air statique, air dynamique, flux d'azote, ...

Al-doped ZnO revisités : conditions de synthèse

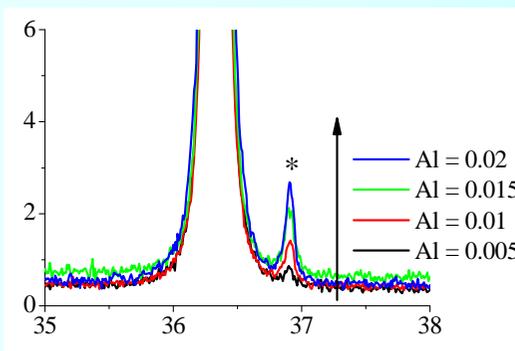
Précurseurs identiques, préparation de lots de poudre (ball-milling, liant organique), séparation en 2 lots

1400°C, flux de N₂, 5h

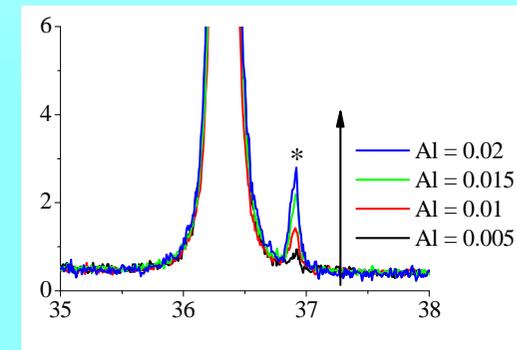
15-20% pertes en masse
densité > 90%
barreaux bleu-nuit

1400°C, flux d'air sec, 5h

5% pertes en masse
densité > 90%
barreaux bleu-vert



XRD (+ rietveld) :
pas de différence significative
présence de spinelle ZnAl₂O₄



Al-doped ZnO

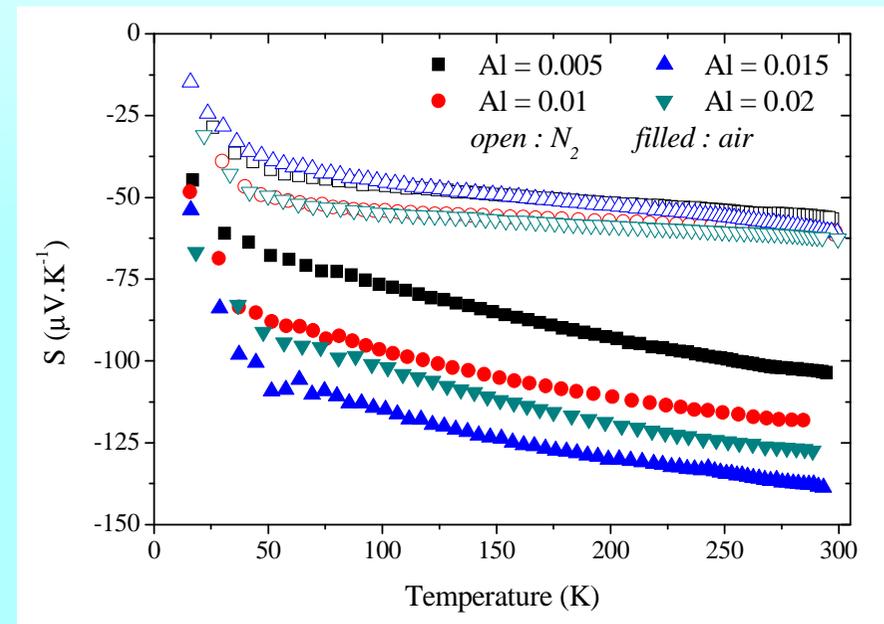
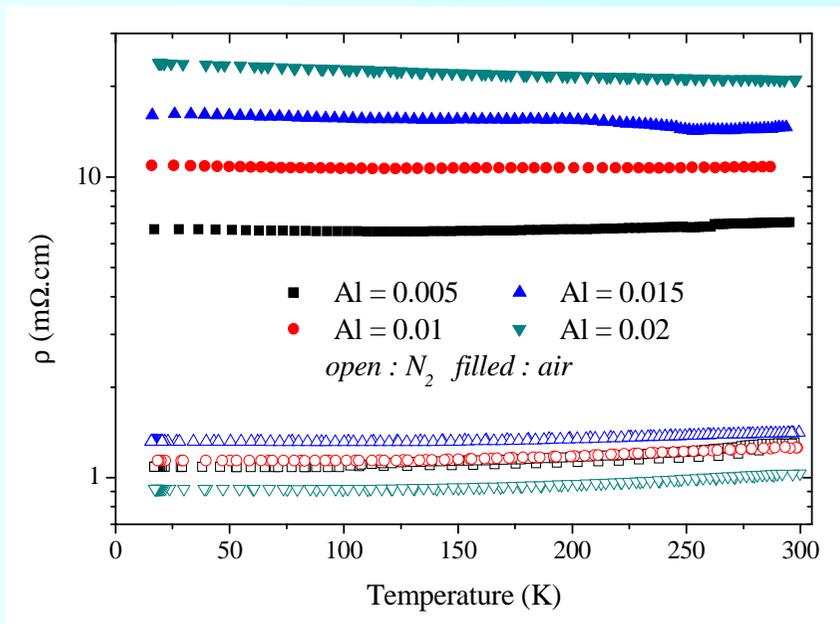


MEB : taille des grains \downarrow avec Al, mais pas de différence significative entre N_2 et air

propriétés de transport :

$S + \rho < 300K$, simultanément "home-made"

[n] à 300K, PPMS

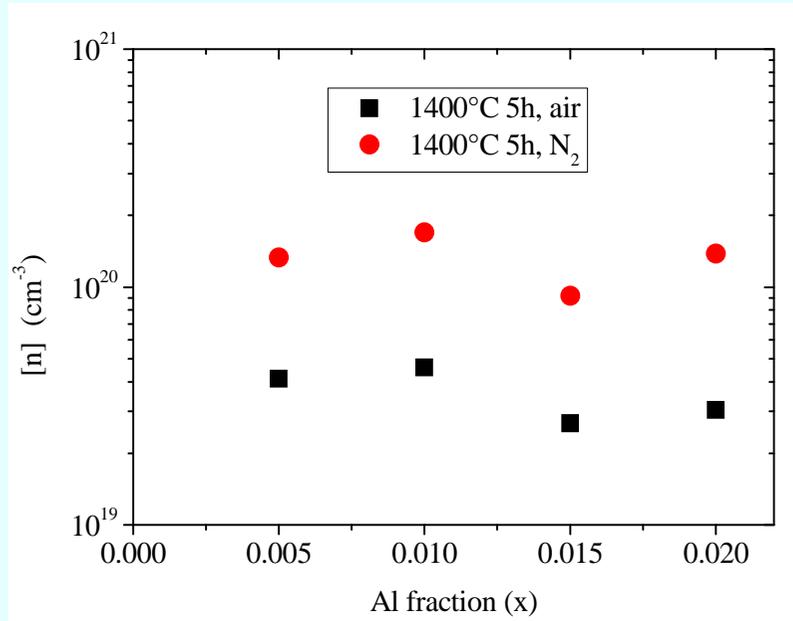


Frittage sous $N_2 \rightarrow S$ et ρ plus faibles

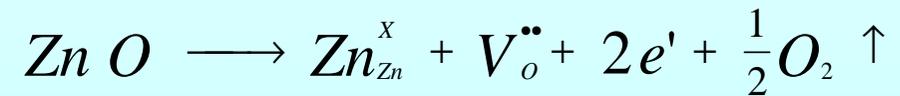
D Bérardan et al., J am ceram soc, dispo en ligne (2010)

D. Bérardan, GdR Thermoélectricité 06-2010

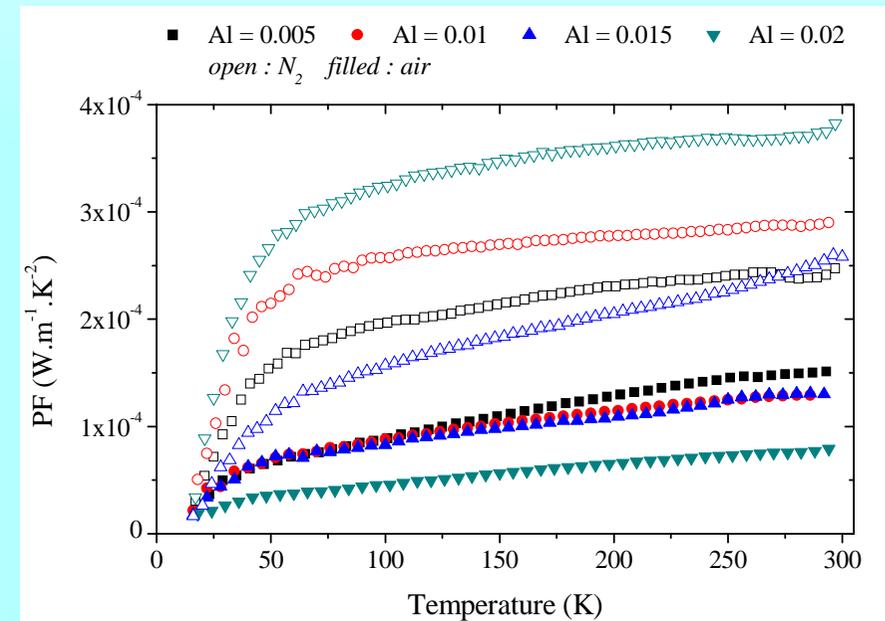
Al-doped ZnO



[n] nettement plus élevée après frittage N₂



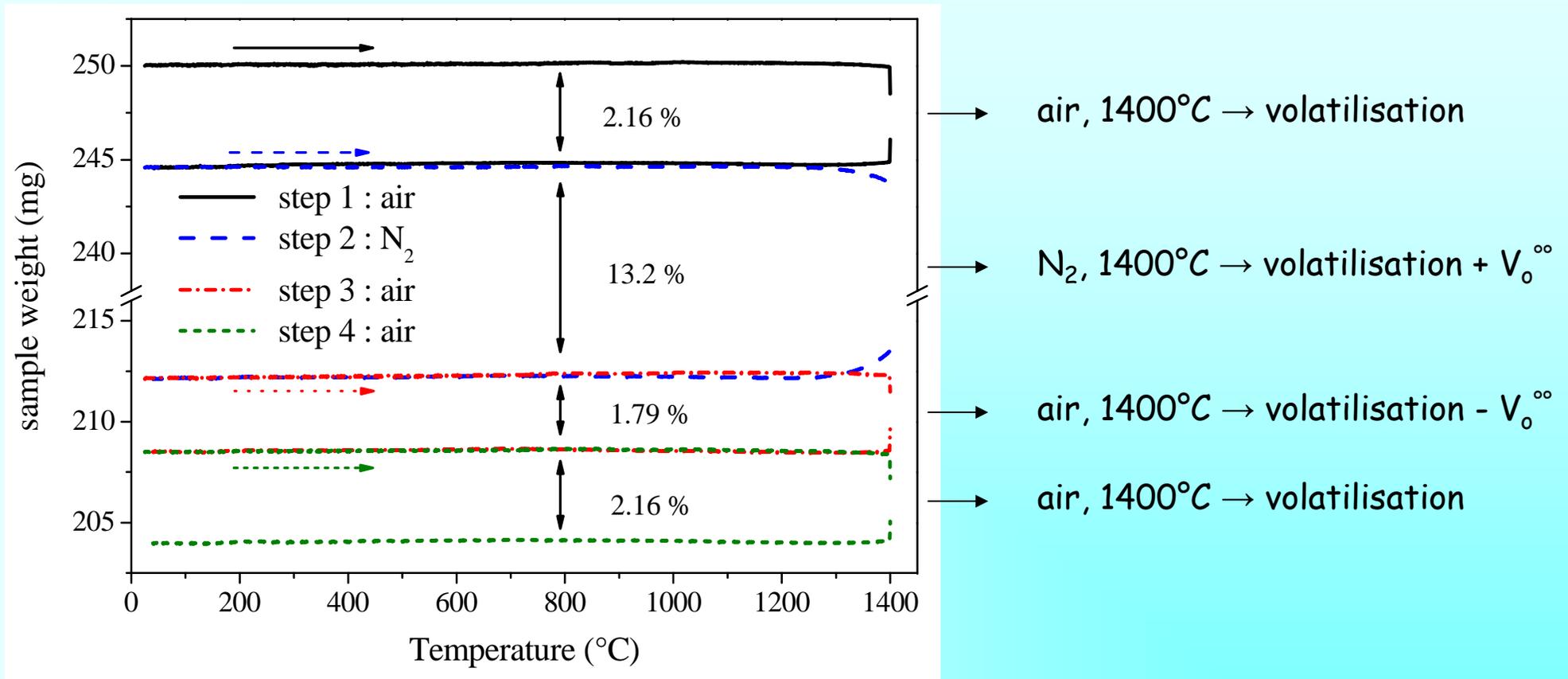
conséquence : frittage N₂ → S²σ plus élevé
(plus d'un facteur 2 d'écart)



D Bérardan et al., J am ceram soc, dispo en ligne (2010)

D. Bérardan, GdR Thermoélectricité 06-2010

Analyse thermogravimétrique → $V_o^{\bullet\bullet}$ ou $Zn_i^{\prime\prime}$



→ Cyclage ?

Al-doped ZnO

Cyclage ?

Synthèse sous flux d'air



mesure



Frittage sous flux de N₂



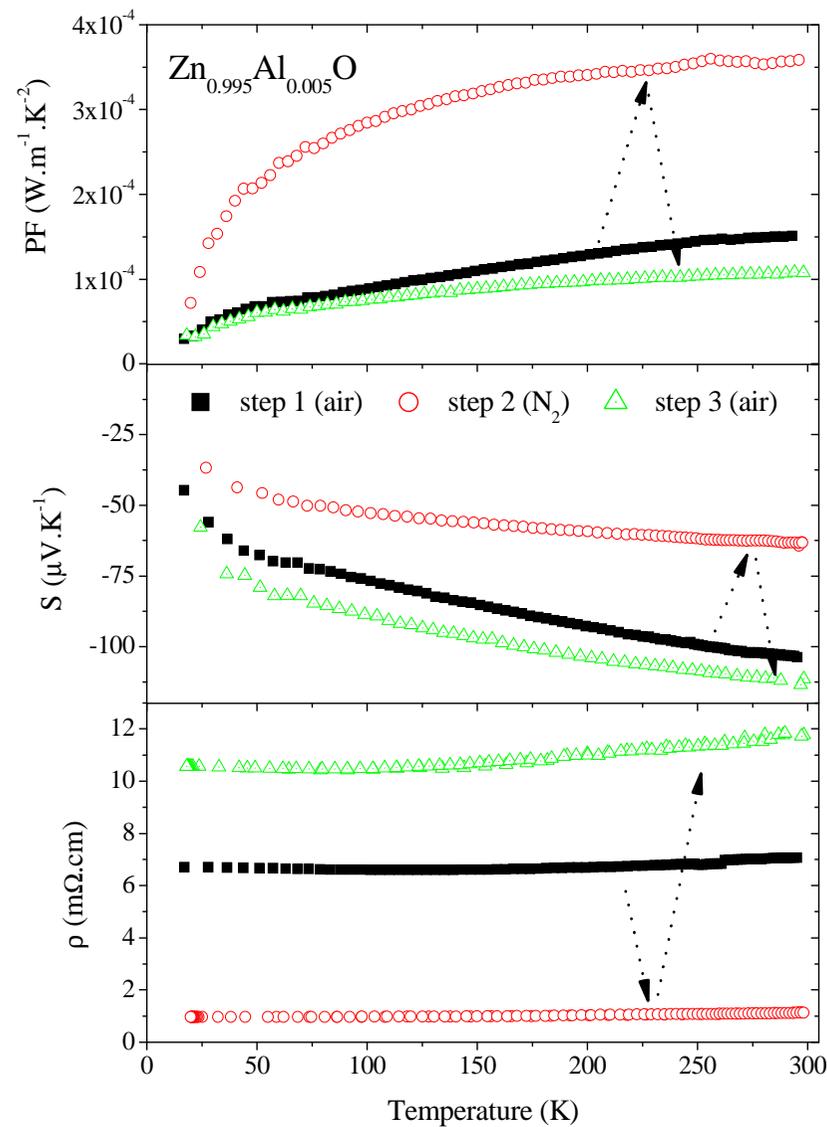
mesure



Frittage sous flux de N₂



mesure



reproductible !

D Bérardan et al., J am ceram soc, dispo en ligne (2010)

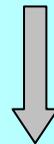
D. Bérardan, GdR Thermoélectricité 06-2010

Mais alors, ZnO est-il un si bon thermoélectrique ?

bilan : frittage sous flux d'air $\rightarrow S^2\sigma$ médiocre
frittage sous flux de $N_2 \rightarrow S^2\sigma$ élevé



rôle de $V_O^{\bullet\bullet}$ ou $Zn_i^{\prime\prime}$ \rightarrow stabilité ?



Mesures sous atmosphère contrôlée à haute température

échantillons : préparé sous flux de N₂ "Ohtaki"

(mesures à BT de tous les barreaux → identiques)

Mesure :

sous N₂, 900°C

$S^2\sigma > 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$

reproductible en cyclage

Mesure :

- Montée sous N₂

- palier à 750°C sous air

- évolution en quelques heures !

Mesure :

- Montée sous N₂

- palier à 900°C sous air

- évolution en quelques minutes !

- évolution sur un cycle de mesure !

$S^2\sigma$ "équilibre" diminué d'un facteur... 4 !! ($S \uparrow, \sigma \downarrow$)

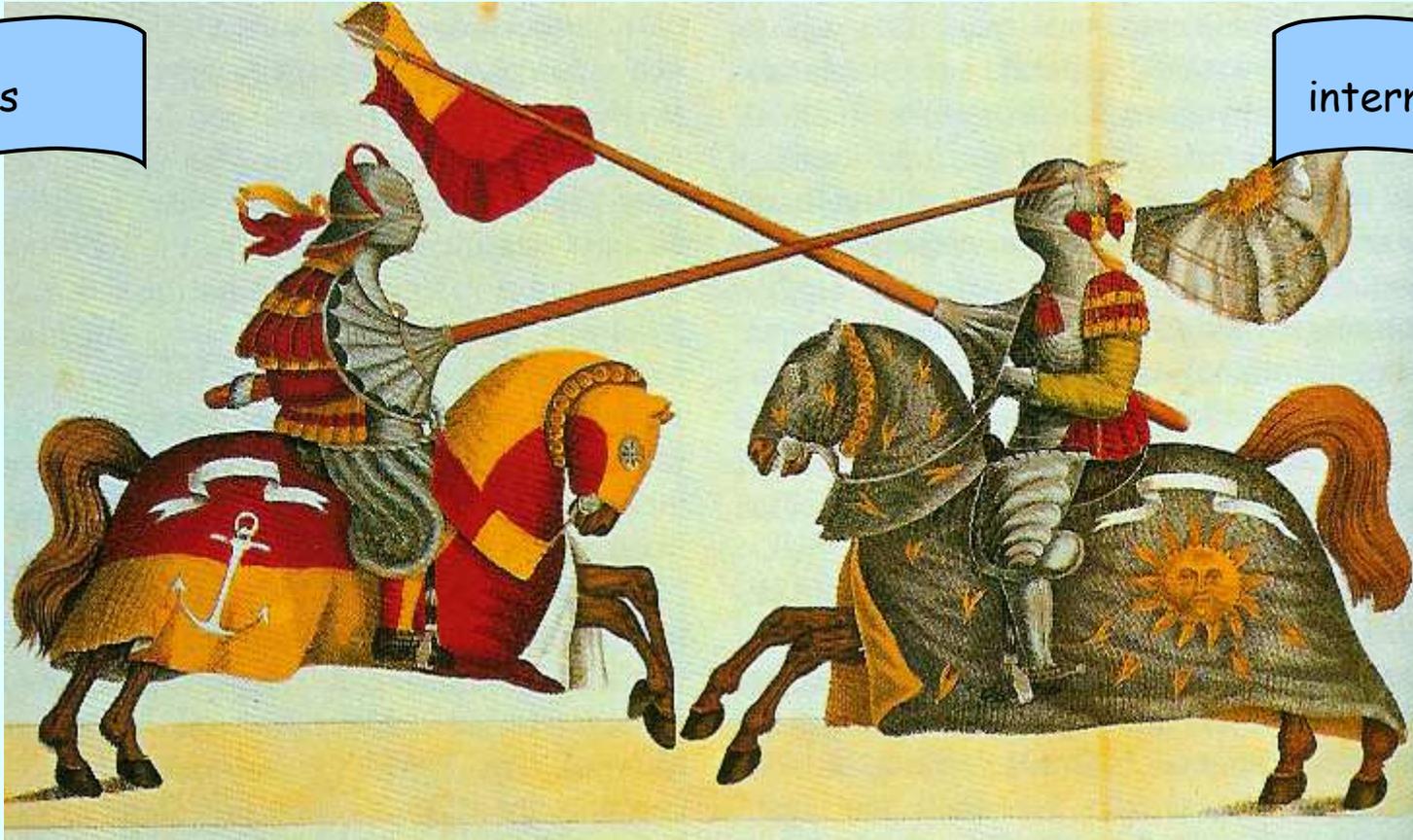
(effet Hall à 300K → diminution de [n])

Bilan :

- "controverse" ZnO expliquée par la stoechiométrie en oxygène
- ZnO → peut-être pas le meilleur matériau pour la conversion à HT
- argument « stabilité » des oxydes → peu pertinent si synthèse sous N_2
- importance d'étudier l'influence de l'atmosphère sur S et ρ

Des oxydes aux pnictides

oxydes



intermétalliques

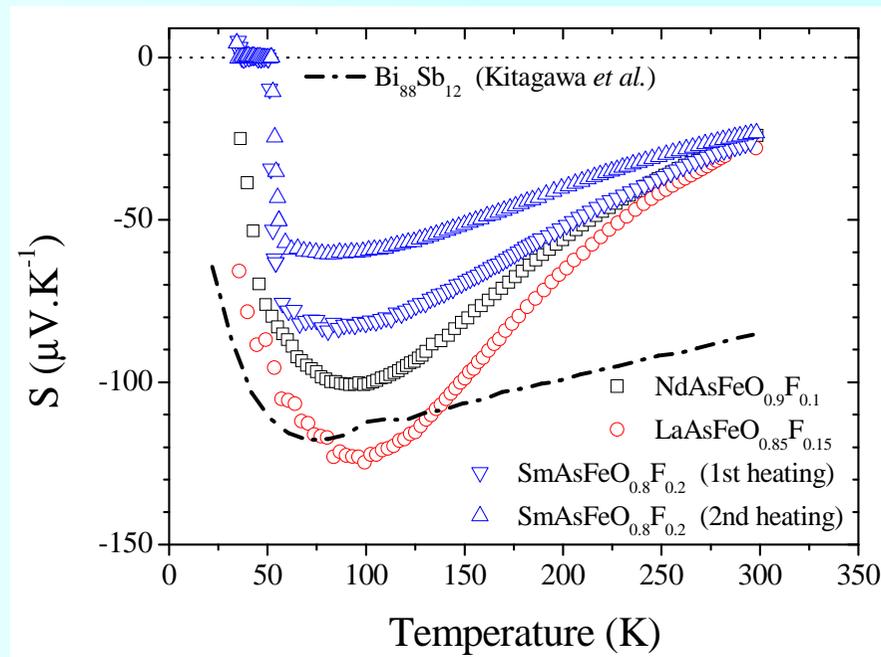
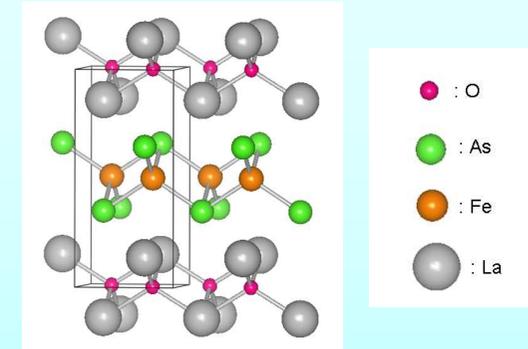
Let's fill the gap !

Des oxydes aux pnictides



Le contexte :

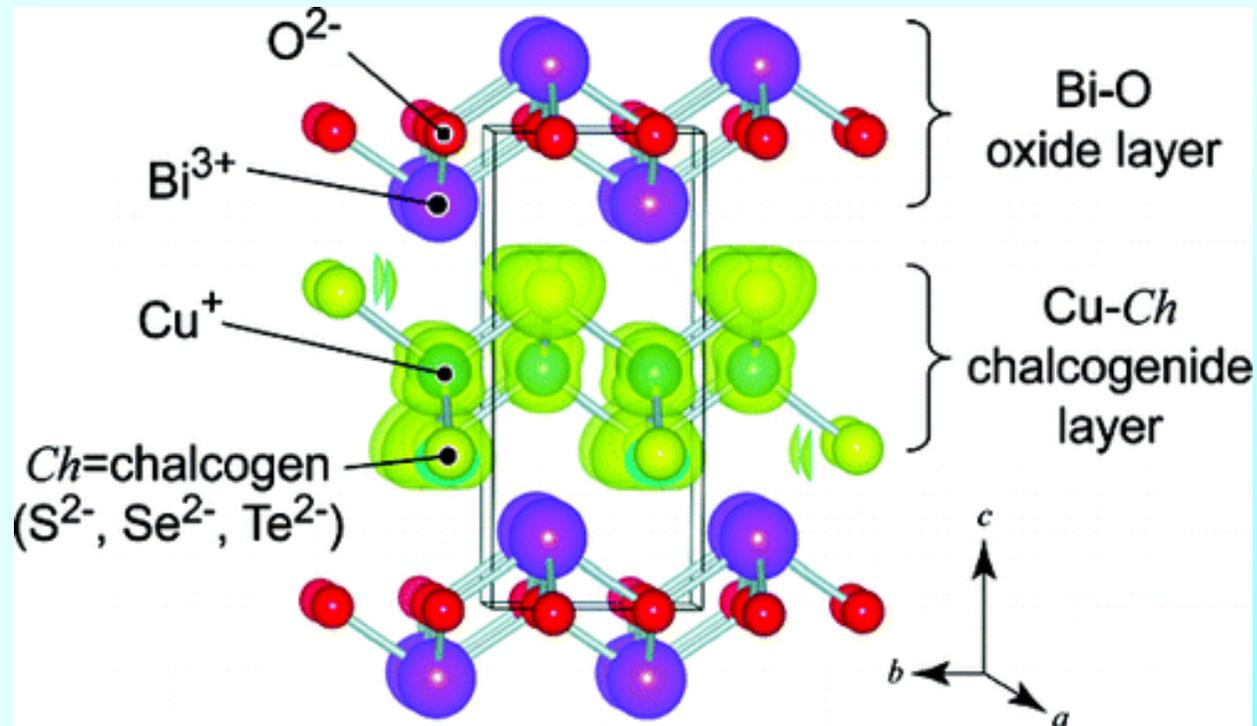
- janvier 2008 : Hosono \longrightarrow $LaFeAsO_{1-x}F_x$ $T_c=26K$



S intéressant à basse température
 $ZT \sim 0.1$ à 100K (polycristaux $d \sim 60\% d_{th}$)

"chimie" très riche dans ce système \rightarrow possibilités de développement ?

Famille "LnCuChO"



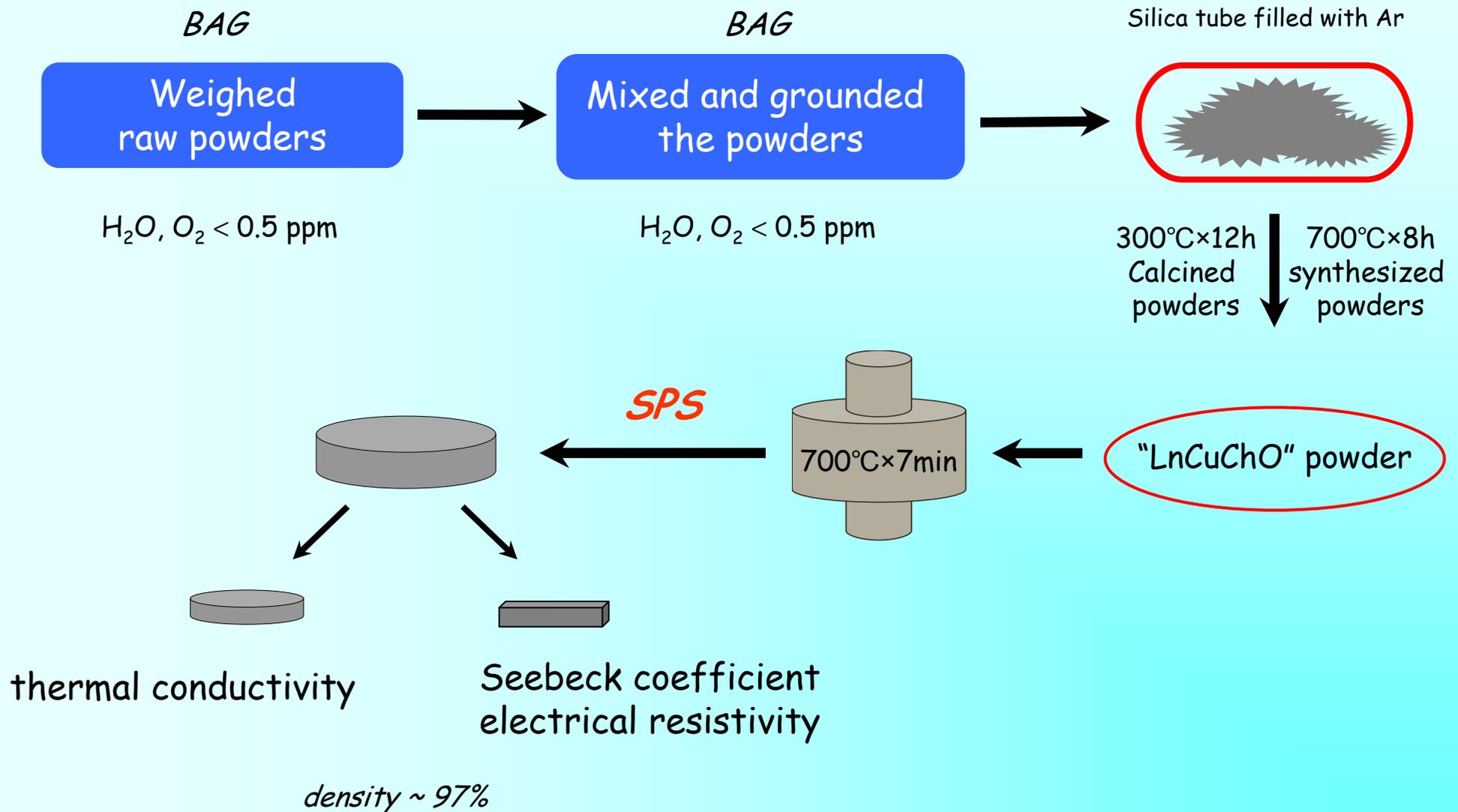
↪ λ sans doute faible

Structure cristalline identique à celle des LnFeAsO

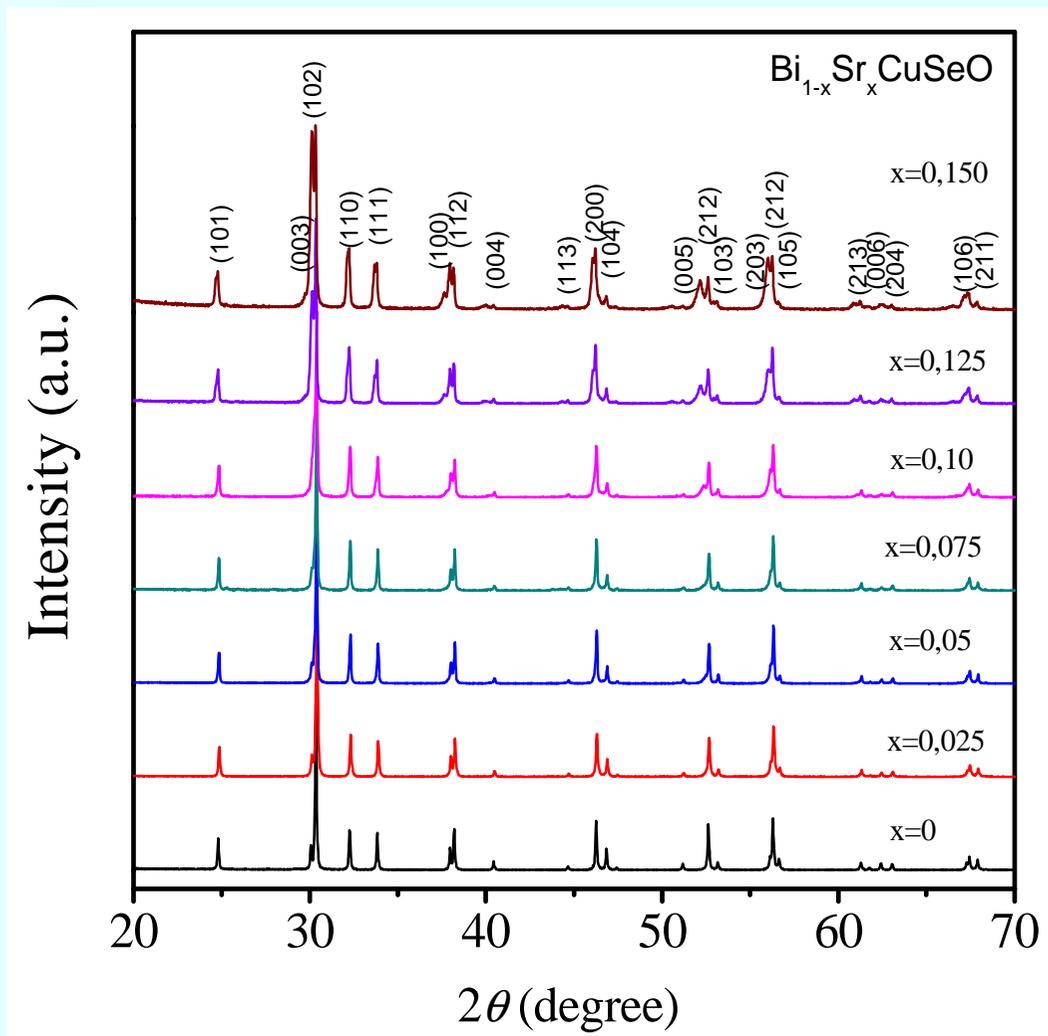
Structure électronique → semiconducteurs à grand gap

↪ potentiel à haute température

Des oxydes aux pnictides



Des oxydes aux pnictides



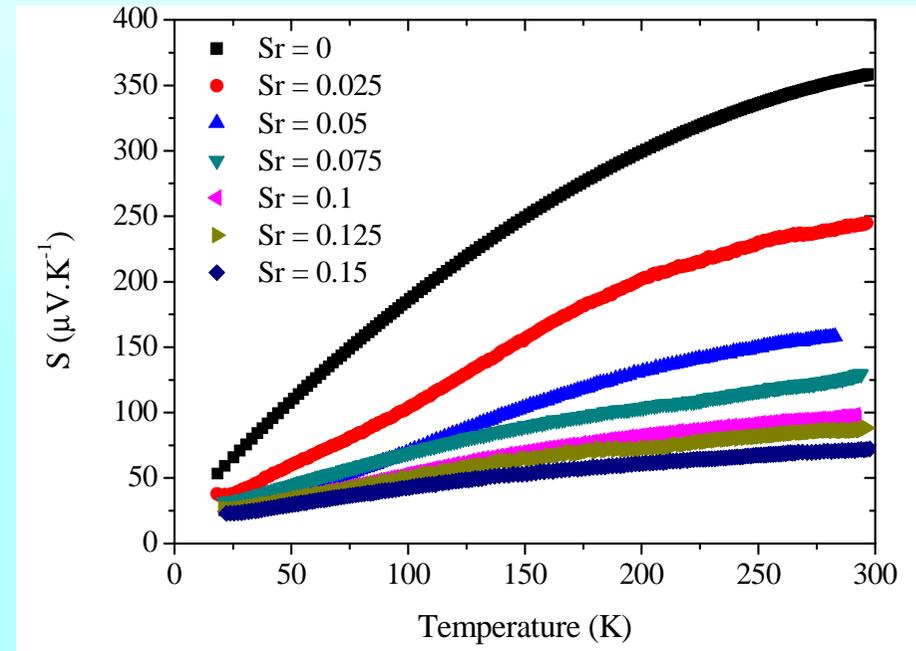
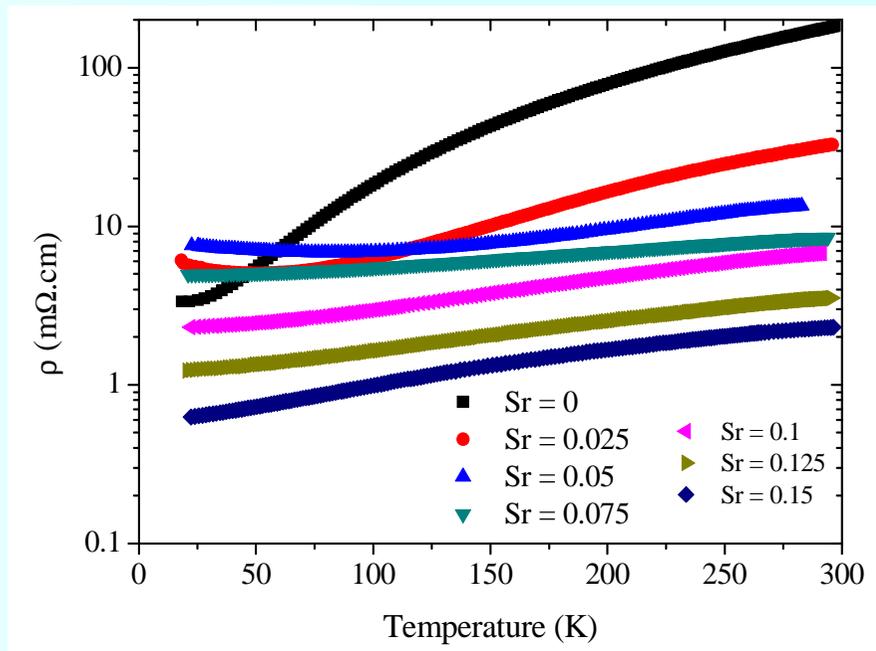
Substitution Bi³⁺ → Sr²⁺



transfert d'un e⁻ à la couche
Cu₂Se₂ conductrice

XRD → OK, ~ 95% phase principale

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ propriétés de transport BT



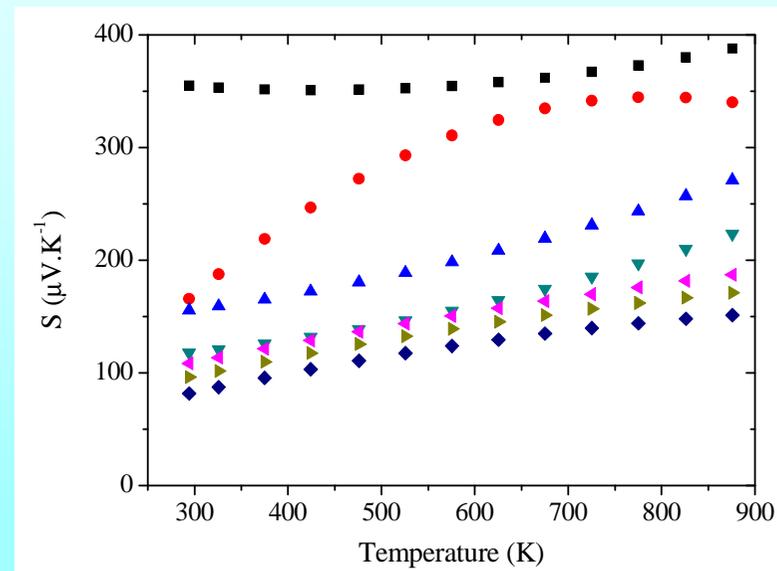
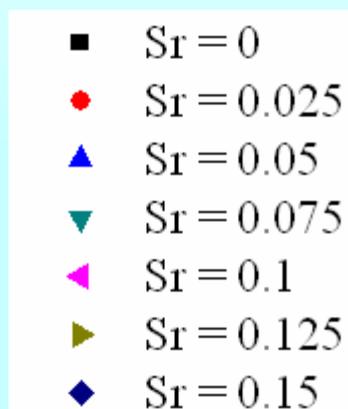
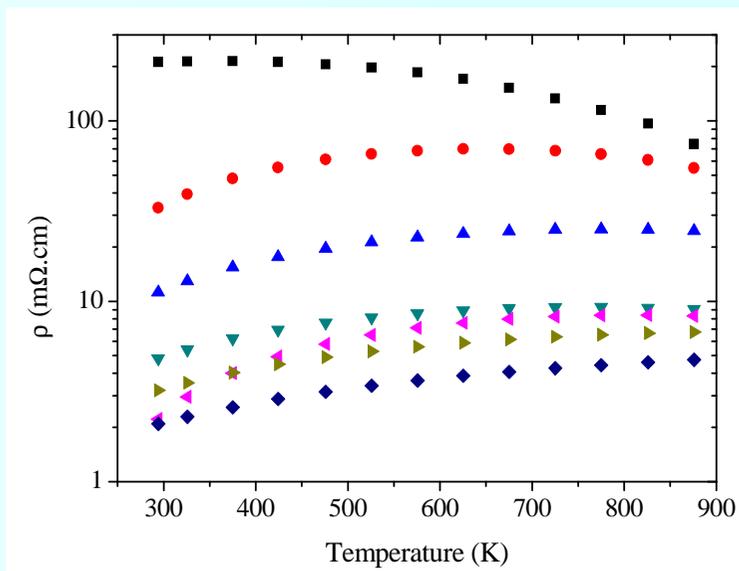
substitution par Sr → augmentation sensible de $[n]$

S élevé mais trop résistifs pour être intéressants $< 300\text{K}$ ($S^2\sigma < 5 \cdot 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-2}$)

Des oxydes aux pnictides



$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ propriétés de transport HT



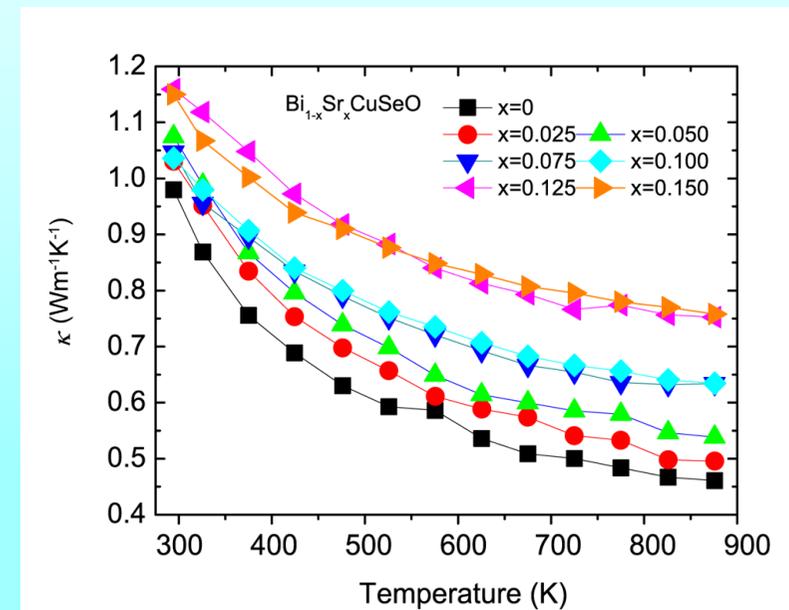
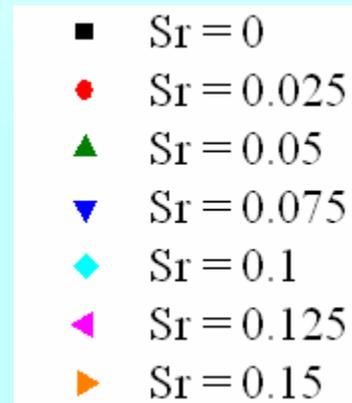
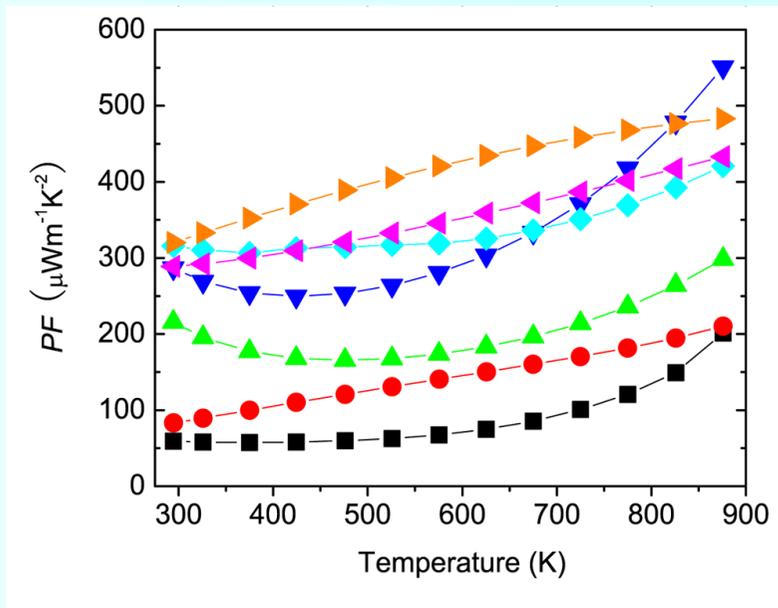
$\text{Sr} > 0.075$
↓
 $\rho < 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$

S élevé, $> 150 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$

$E_g \sim 0.9 \text{ eV} \rightarrow$ no bipolar conduction

Un facteur de puissance modéré...

(dû à une résistivité trop élevée)



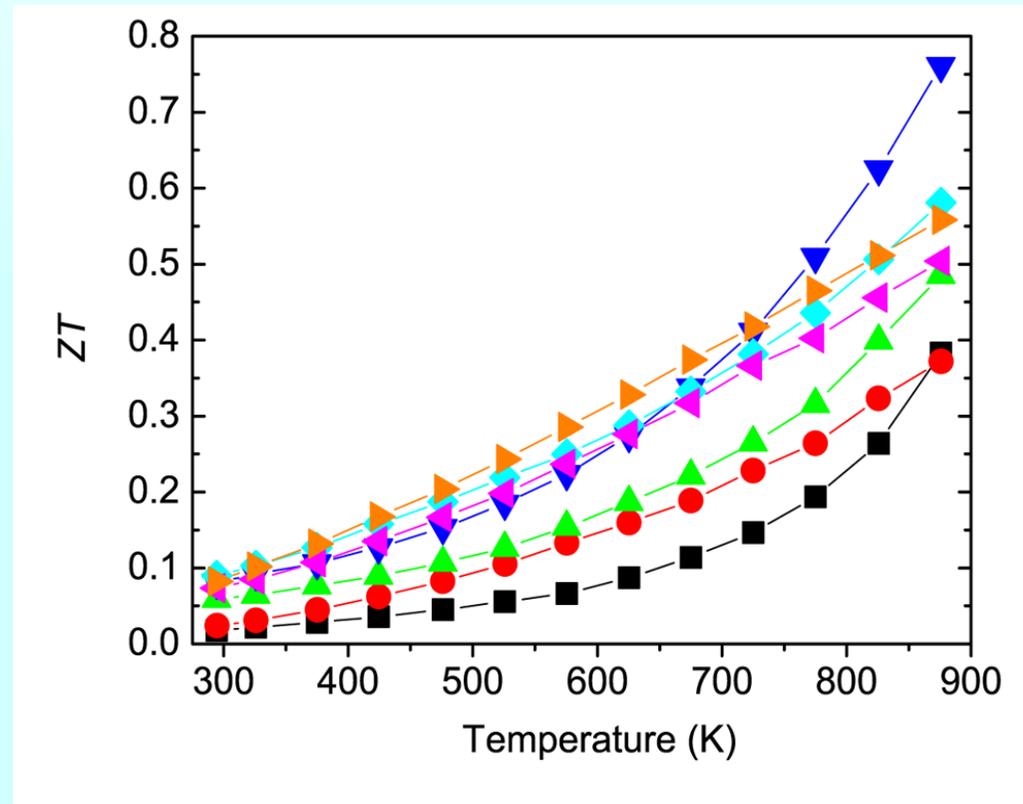
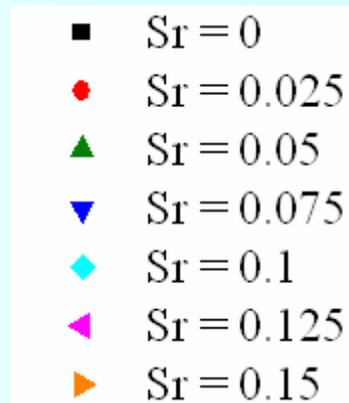
... mais une conductivité thermique faible

(Peut-être en lien avec la structure cristallographique)

Des oxydes aux pnictides



ZT très prometteur



$ZT \gg 0.5$ + nouvelle famille non-optimisée = potentiel intéressant

Des oxydes aux pnictides



Pistes envisagées :

- Étude fine de la microstructure

Matériaux 2D, pas d'orientation préférentielle au premier abord, texturation possible ?
Origine de la très faible conductivité thermique ?

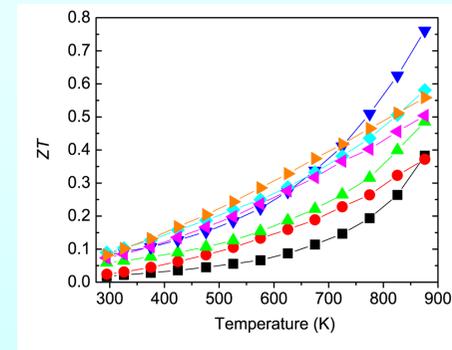
- Compréhension des propriétés de transport

mesure de concentration de porteurs et mobilités, lien avec la structure électronique

- Influence de la couche isolante "réservoir de charge"

Interactions intercouches ?

Influence structure \leftrightarrow environnement des atomes



Merci à :

l'équipe "oxydes à propriétés remarquables" du LEMHE-ICMMO

Céline Byl
Nita Dragoë
Quoc-Nghi Pham
Lidong Zhao

Loreynne Pinsard-Gaudart (*LPCES-ICMMO*)

Frédéric Bouquet (*LPS Orsay*)

Benjamin Villeroy (*ICMPE Thiais*)

Ces travaux ont été ou sont soutenus par :

- RTRA "triangle de la physique", projet *Superconducting & Thermoelectric Pnictides*
- Université Paris-Sud, International Cooperation Program
- PRES UniversSud Paris, projet *Contrôle des Propriétés d'Oxydes Fonctionnels Nanostructurés*
- ANR programme blanc, projet *NanOxyDesign*

Merci pour votre attention

*david.berardan@u-psud.fr
 +33 (0)1 69 15 31 90*