

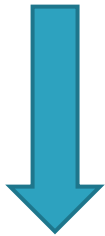
GdR Thermoelectricite

De nouveaux matériaux pour
la thermoélectricité ?

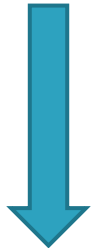
Pr. Jean-Claude Tedenac, ICG UMR 5253
Université de Montpellier Sud de France – UM2

Introduction

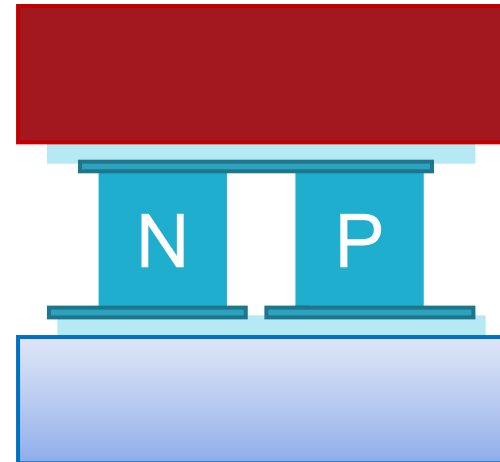
Du matériau au système.



Ingénierie des matériaux



Conception, synthèse



Section 1

Les propriétés nécessaires pour l'obtention d'un bon matériau

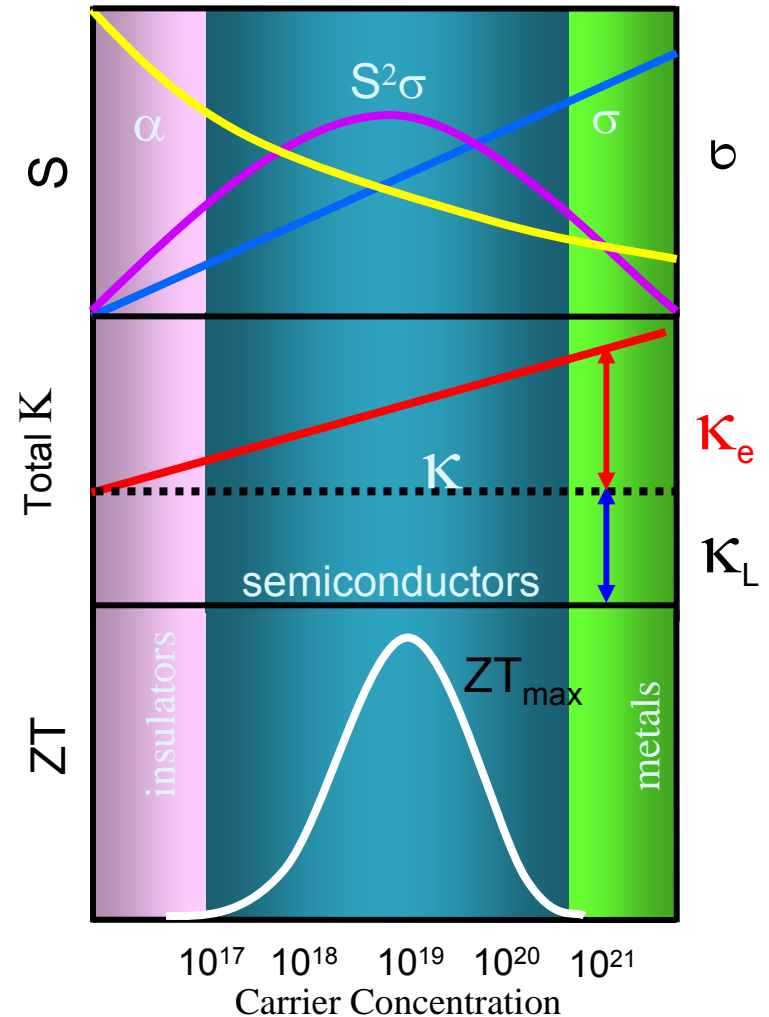
Performances

Electrical conductivity σ

Seebeck coefficient S $\mu\text{V/K}$

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{(\kappa_e + \kappa_L)} \cdot T$$

Total Thermal Conductivity, W/mK



Problématique matériau

Éléments en prendre en compte

▶ Microstructures

- ▶ Joints de grains
- ▶ Tailles de grains
- ▶ Contraintes résiduelles
- ▶ précipitations

▶ Propriétés physiques

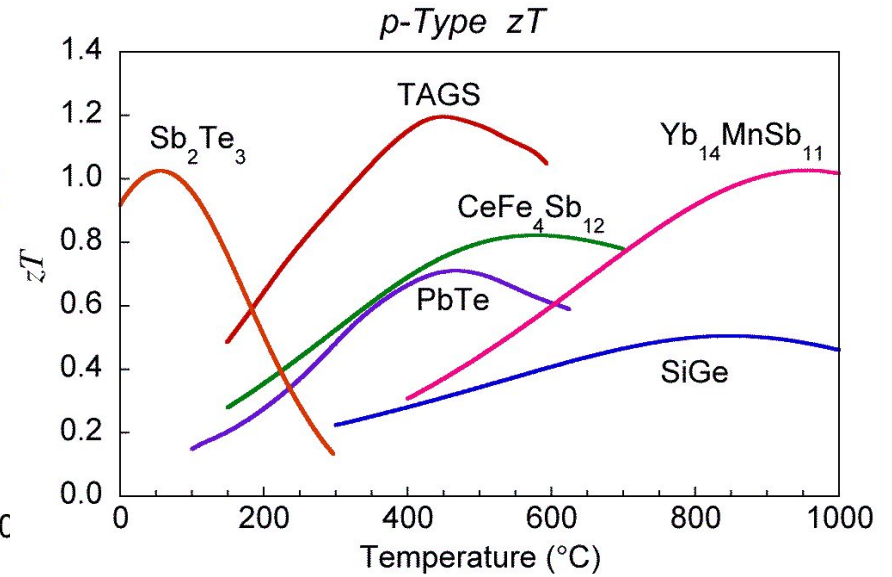
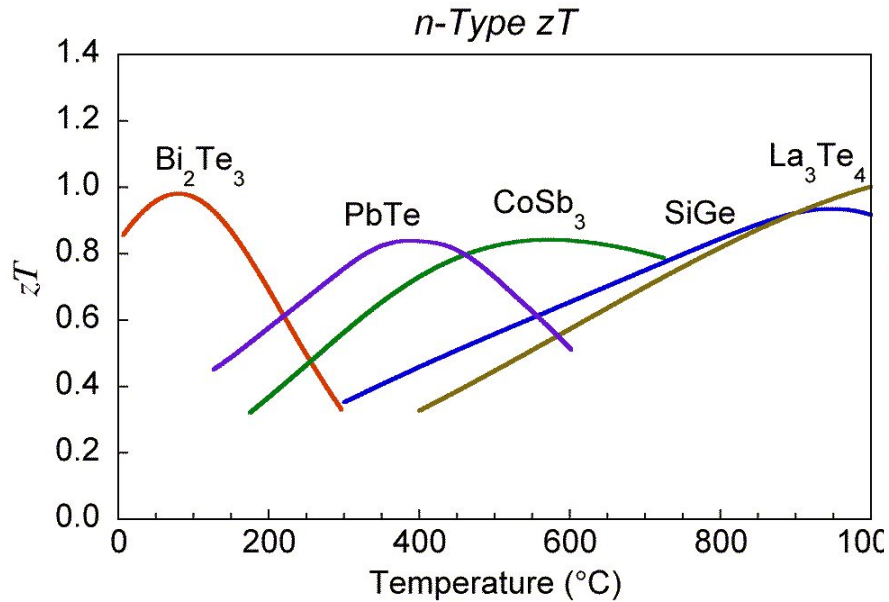
- ▶ Structure cristalline
- ▶ Conductivité thermique
- ▶ Structures de bande
- ▶ Nb de porteurs
- ▶ Mobilités

• Propriétés chimiques

- Diagrammes de phase
- Evaporation, pressions de vapeurs
- Corrosion

**Complexité
des
recherches !**

Audelà de ZT



Au delà de Z

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

The diagram illustrates the relationship between the figure of merit ZT and its constituent variables. The equation $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \cdot T$ is shown at the top, with the fraction $\frac{S^2 \sigma}{\kappa}$ enclosed in a red circle. Three blue arrows point from this circled fraction to the variables S , σ , and κ , which are displayed in red below. This indicates that the figure of merit is directly proportional to the square of the Seebeck coefficient and the electrical conductivity, and inversely proportional to the thermal conductivity.

$$S = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} + \alpha - \xi \right)$$

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu_c$$

$$n = 2 \left(\frac{2 \pi m^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{\xi}$$

$$S = \pm \left(\frac{k_B}{e} \right) \cdot (\delta - \xi)$$


Fonction de l'intégrale de Fermi

$$|\xi| = \frac{E_c - E_F}{k_B T}$$

Le facteur de puissance est maximal pour les
semi-conducteurs dégénérés (faible gap) dont le
nombre de porteurs est compris entre 2 et
 $3 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ et dont le coefficient de Seebeck est
proche de $172 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$

Mais ...

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu_c$$

$$\mu = \frac{|V|}{E}$$


La conductivité thermique

Electronique

Loi de Weidemann-Franz-Lorentz:

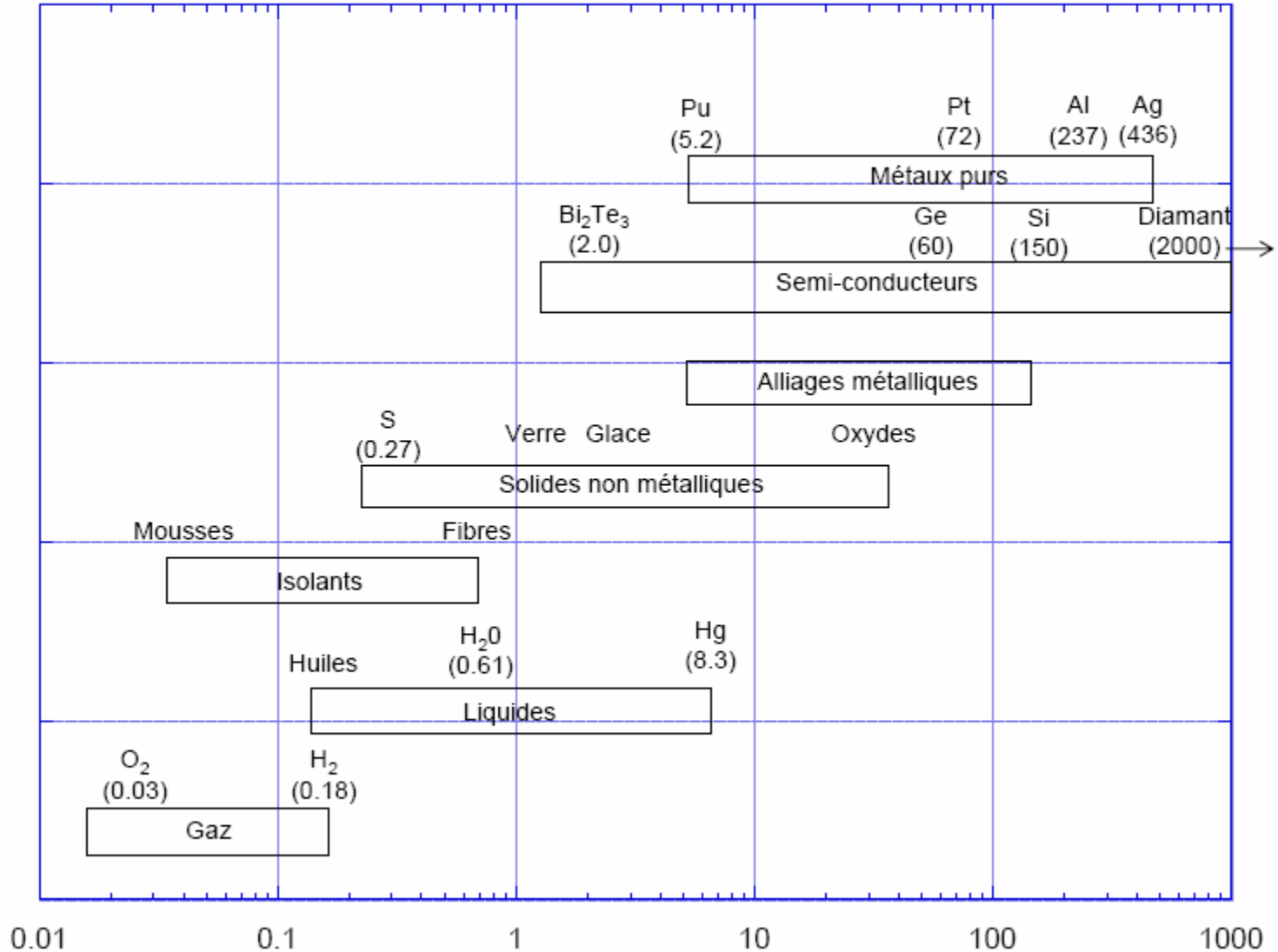
$$K/\sigma = \pi^2/3 \cdot (k/e)^2 T$$

Phonons

PGEC



Conductivité thermique : ordre de grandeur à T = 300 K



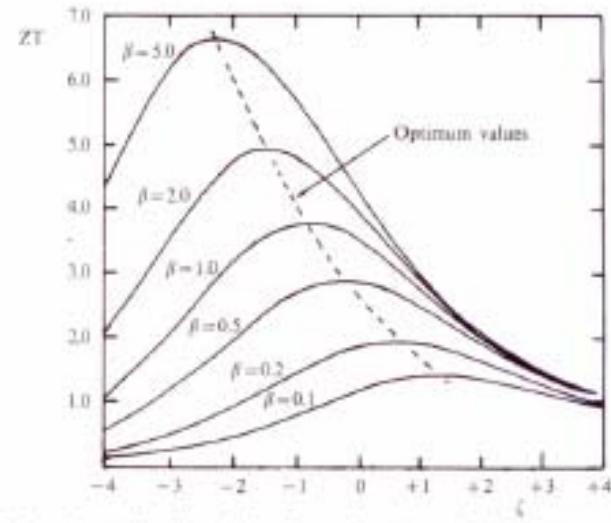
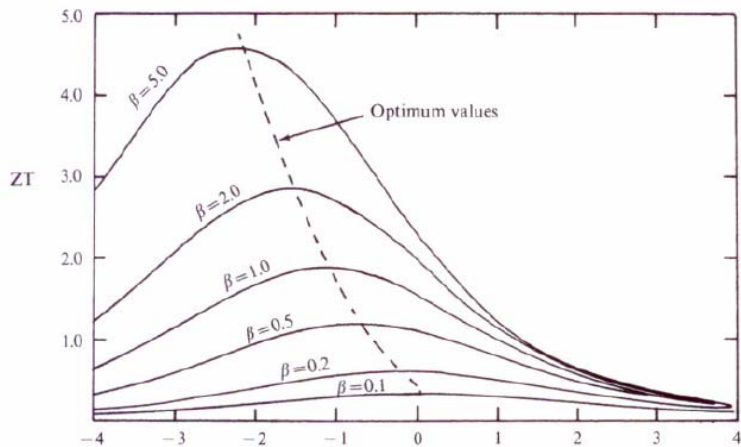
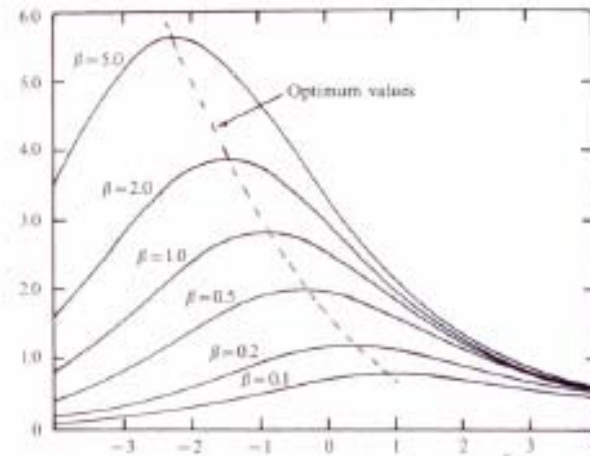
Le facteur de matériau

$$zT = \frac{(\delta - \xi)^2}{L + \frac{1}{\beta \cdot e}}$$

$$\beta = \left(\frac{k}{e} \right)^2 \cdot T \cdot \sigma_0 / \kappa_0$$

Dépendance de zT en fonction de ξ
 $\alpha = -1/2$ $\alpha = +1/2$ $\alpha = +3/2$

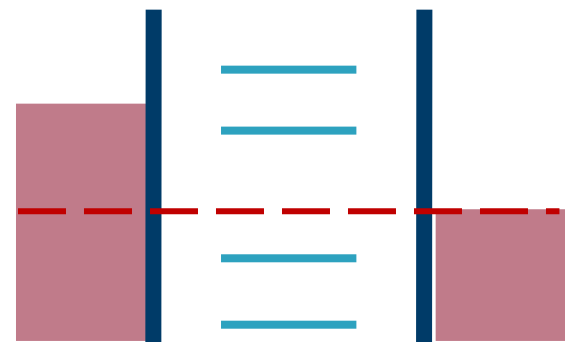
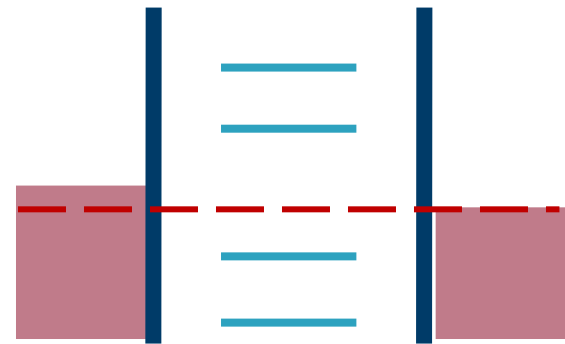
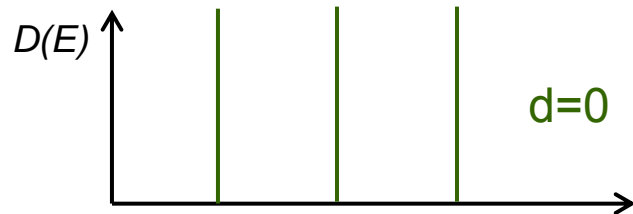
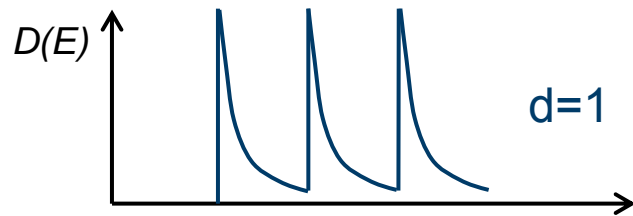
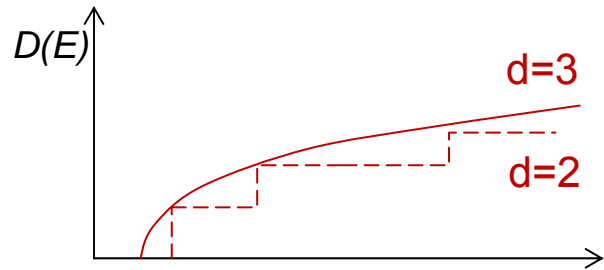
Chassmar et Straton



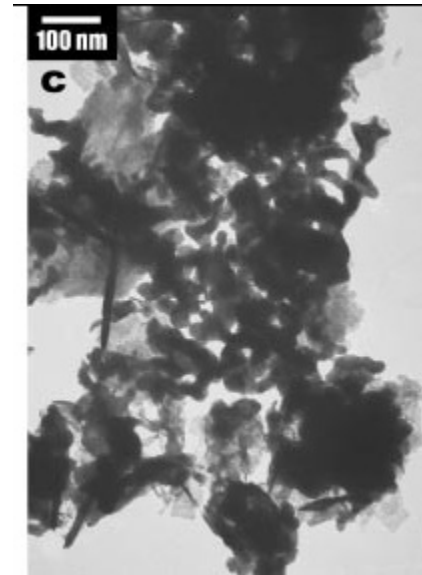
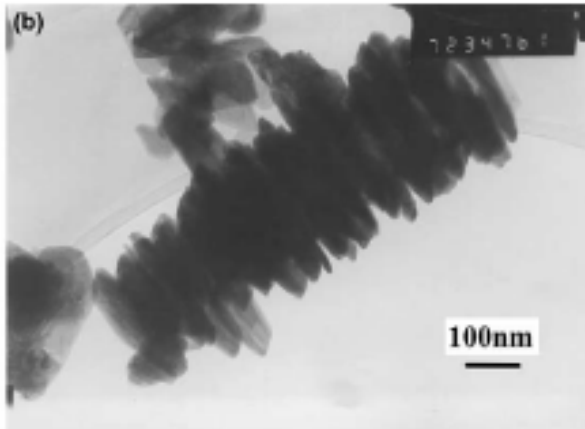
Du solide à la nanoparticule

Le confinement quantique

Le blocage de coulomb



Nano Bi_2Te_3



Chimie douce

Un petit panorama sur les matériaux thermoélectriques utilisables jusqu'en 2020

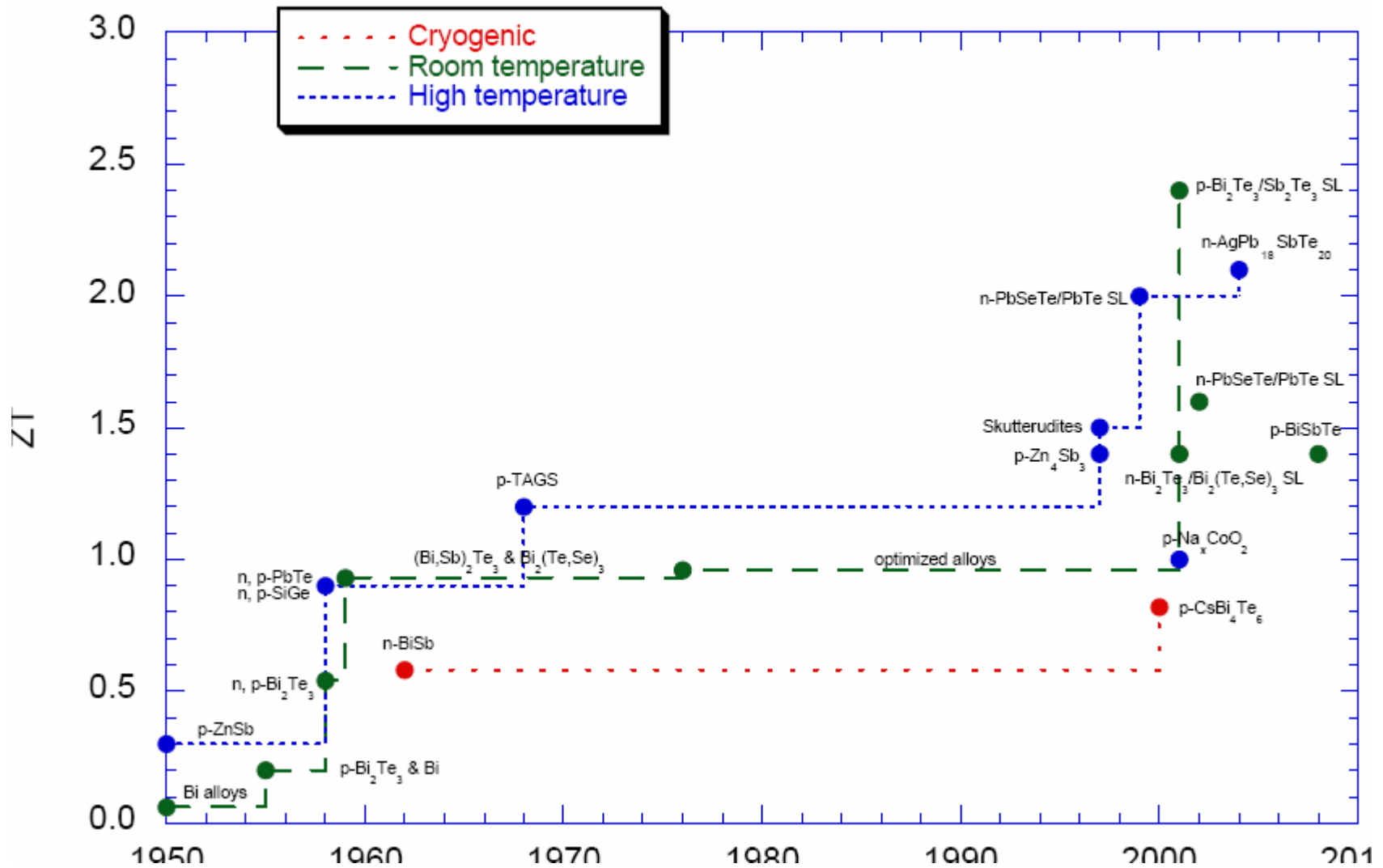
Les matériaux de la thermoélectricité

Actuels

En devenir

Du futur,... peut-être!

1995 - 2008 : Des avancées significatives

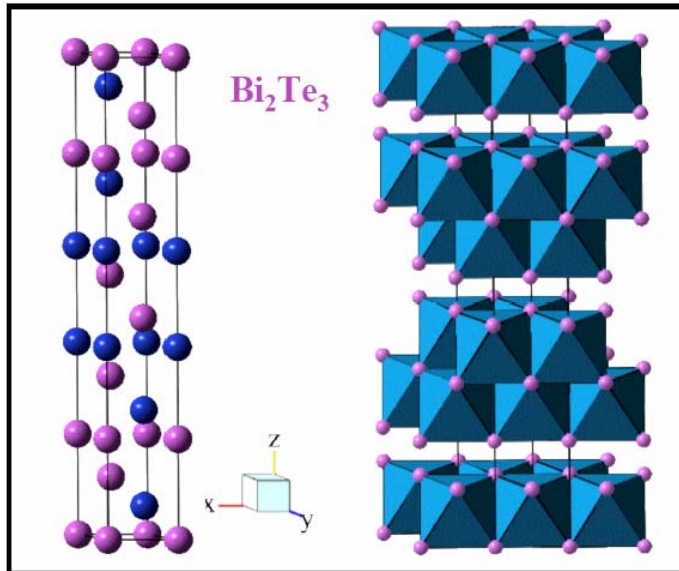


Les matériaux actuels

- ▶ Basses températures
 - ▶ Alliages de Bi_2Te_3
- ▶ Températures moyennes
 - ▶ Alliages de PbTe
- ▶ Hautes températures
 - ▶ Alliages de SiGe

Structures complexes
Désordre
Défauts

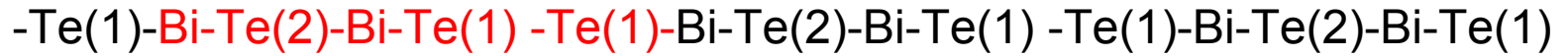
Bi_2Te_3 : important matériau de refroidissement



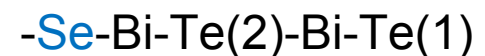
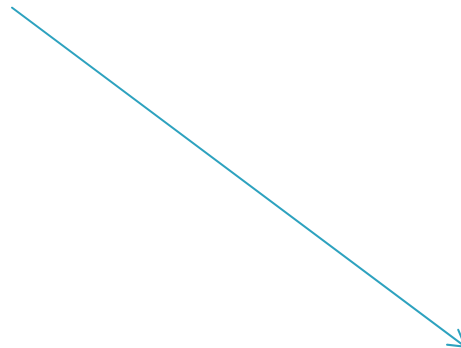
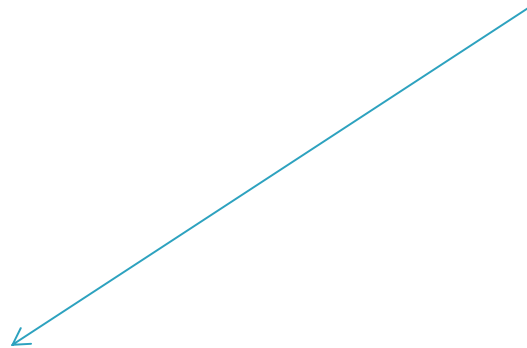
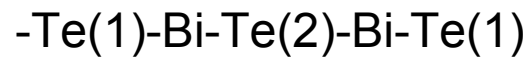
- $ZT \sim 1$
- connu depuis + de 40 ans
- très utilisé dans des applications à faible échelle
- applications à grande échelle demandent des matériaux avec $ZT > 2$
- Il faut poursuivre l'effort!

Structures complexes
&
Défauts

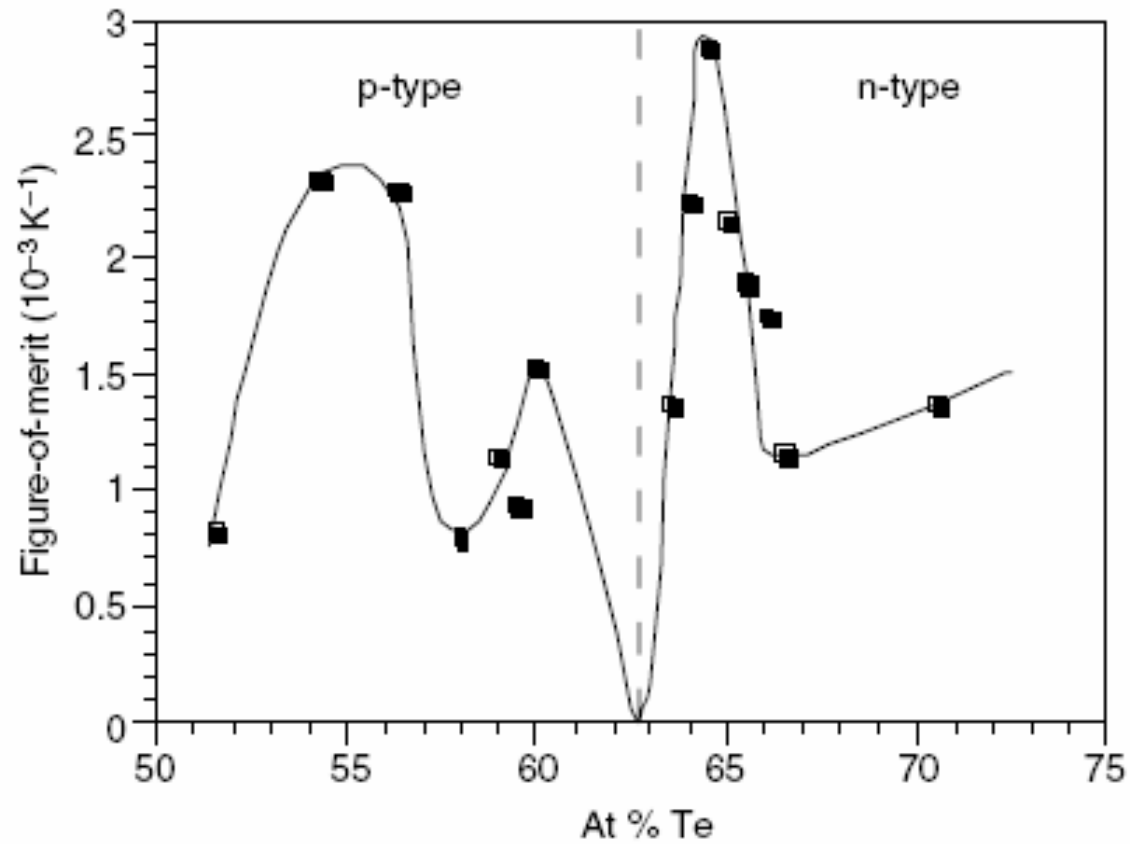
Formation des alliages



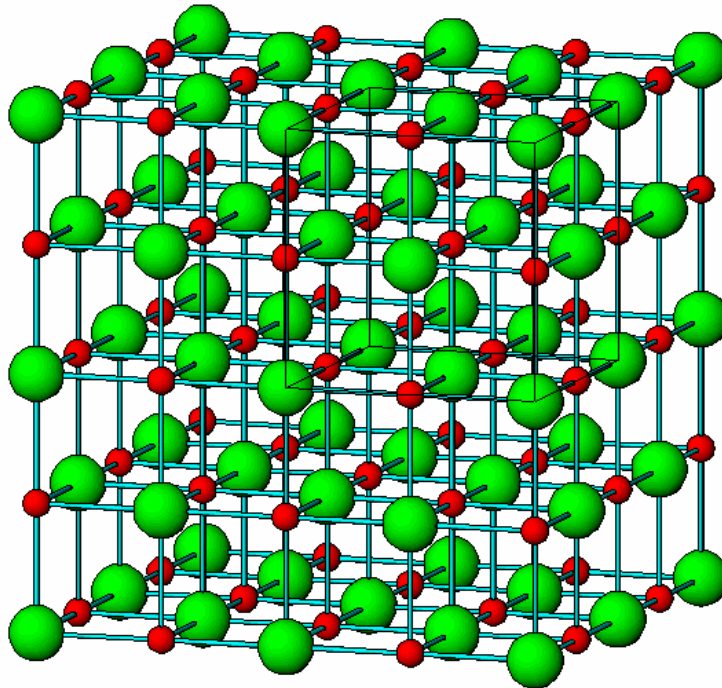
Selon l'axe c



2-4 Dopage



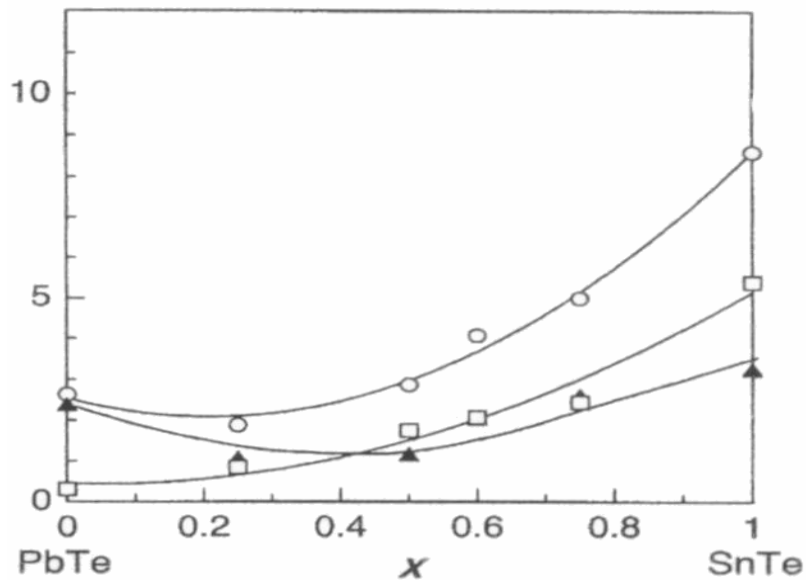
Tellurure de plomb



Désordre
&
Défauts

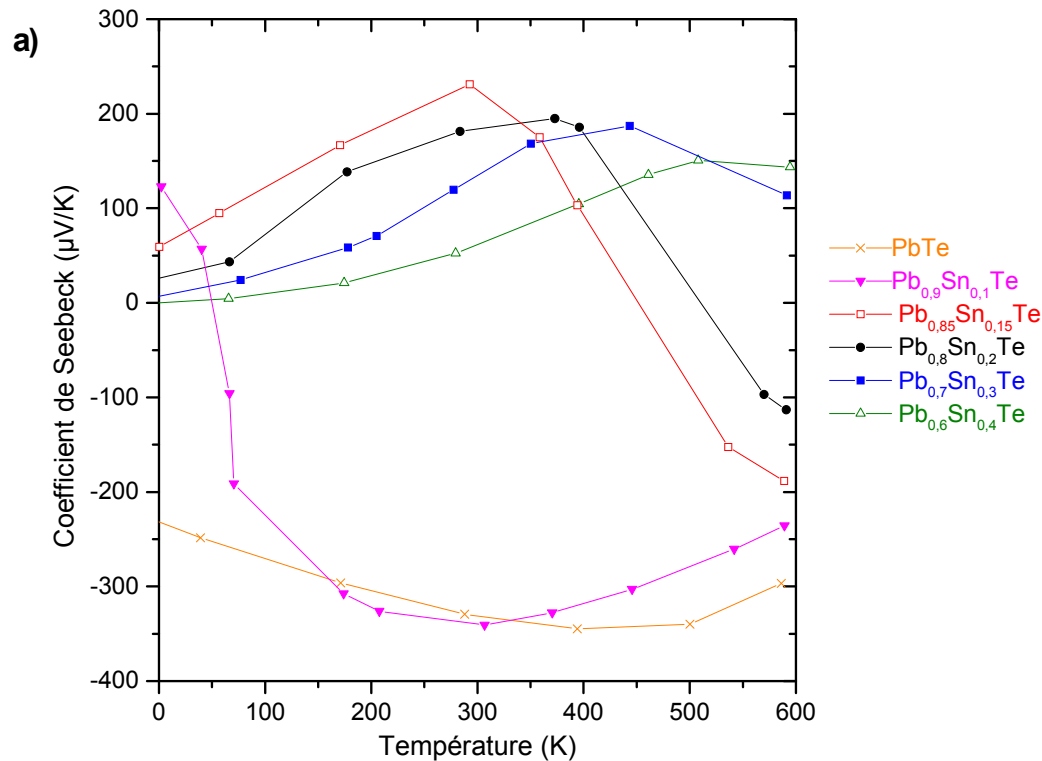
Conductivité thermique des solutions solides

Conductivité thermique k ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)



\circ conductivité thermique totale
 \square conductivité thermique due aux porteurs de charge
 \blacktriangle conductivité thermique de réseau

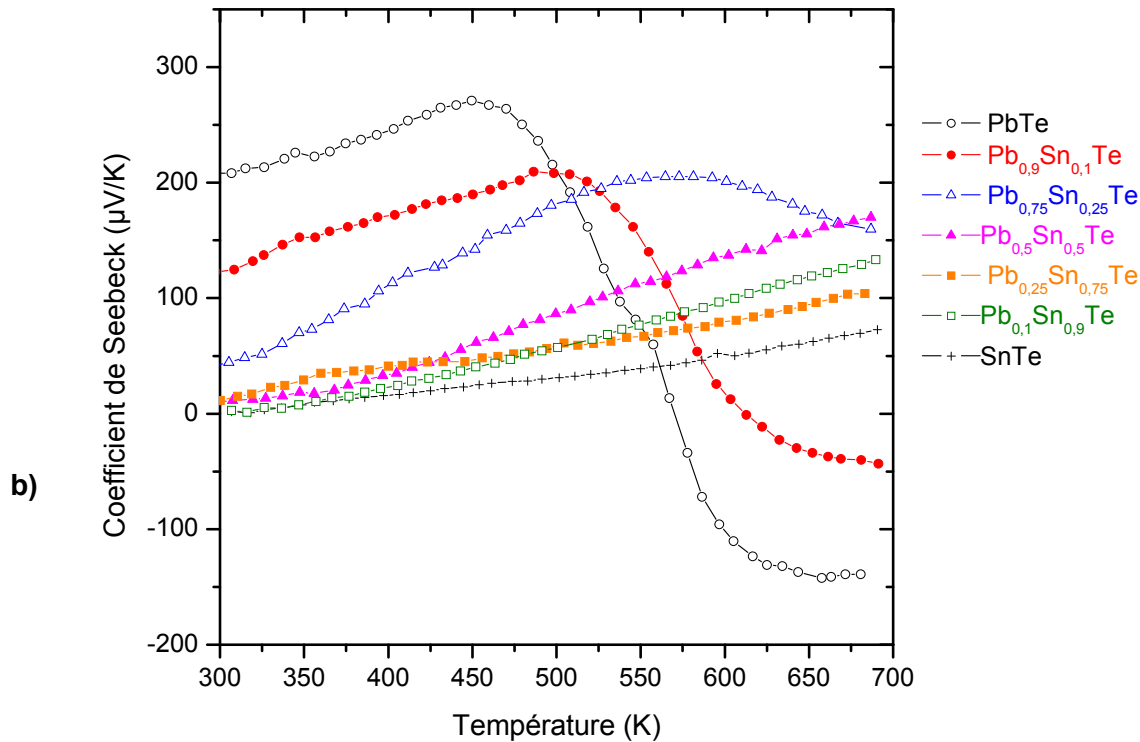
Pouvoir thermoélectrique



Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour différentes phases Pb_{1-x}Sn_xTe monocristallines

a)

Pouvoir thermoélectrique

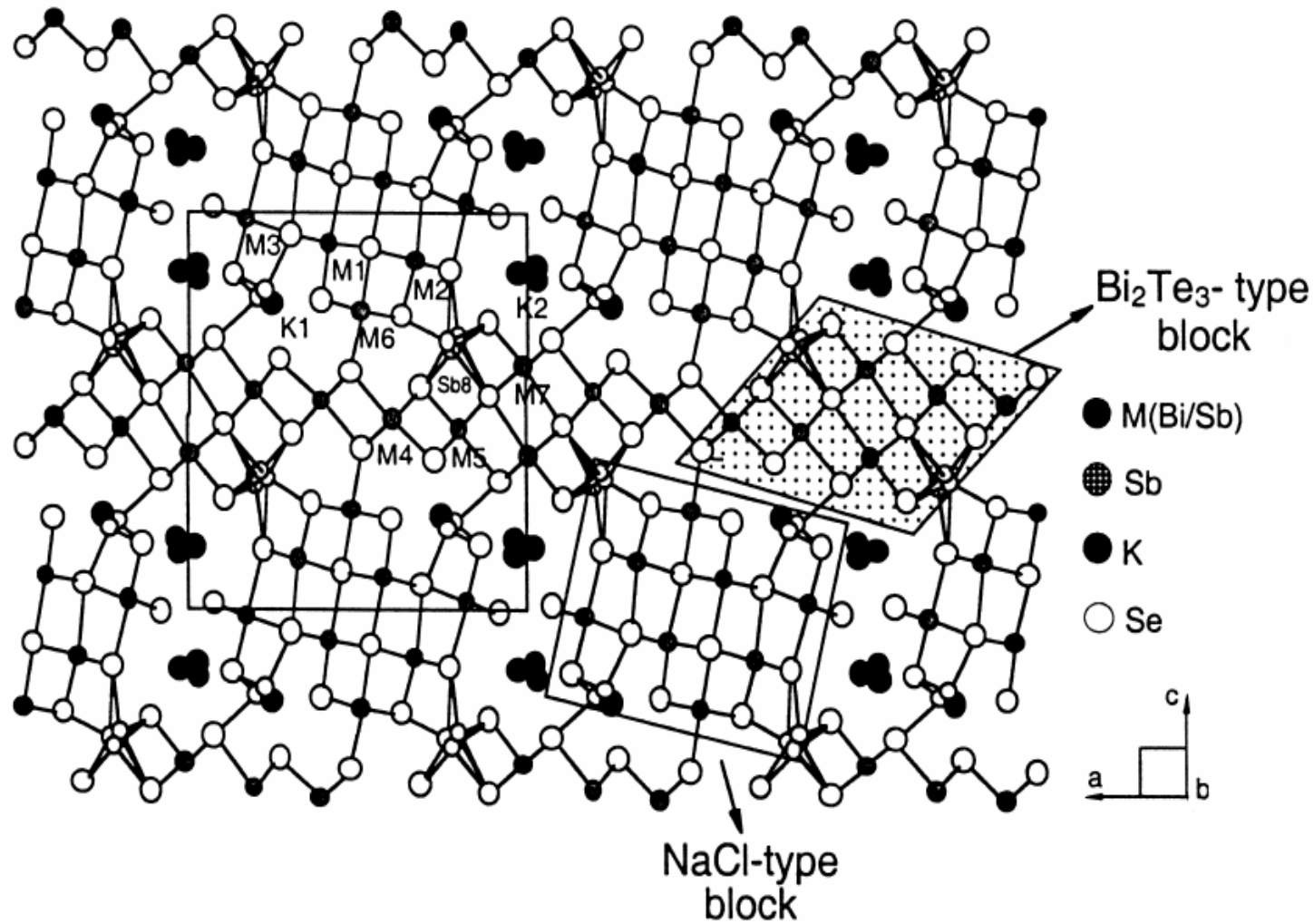


Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour différentes phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ pour des échantillons présentant un défaut de tellure

Les matériaux en devenir

- Basses températures
 - Chalcogénures complexes
- Températures moyennes
 - Alliages de Zn_4Sb_3 et toujours PbTe
- Hautes températures
 - Half-Heussler
 - Skutterudites
 - Phases de Chevrel
 - Oxydes
 - Clathrates
 - Phases de Zintl





Bi/Sb distribution and its consequences in solid solution members of the thermoelectric materials $K_2Bi_{8-x}Sb_xSe_{13}$

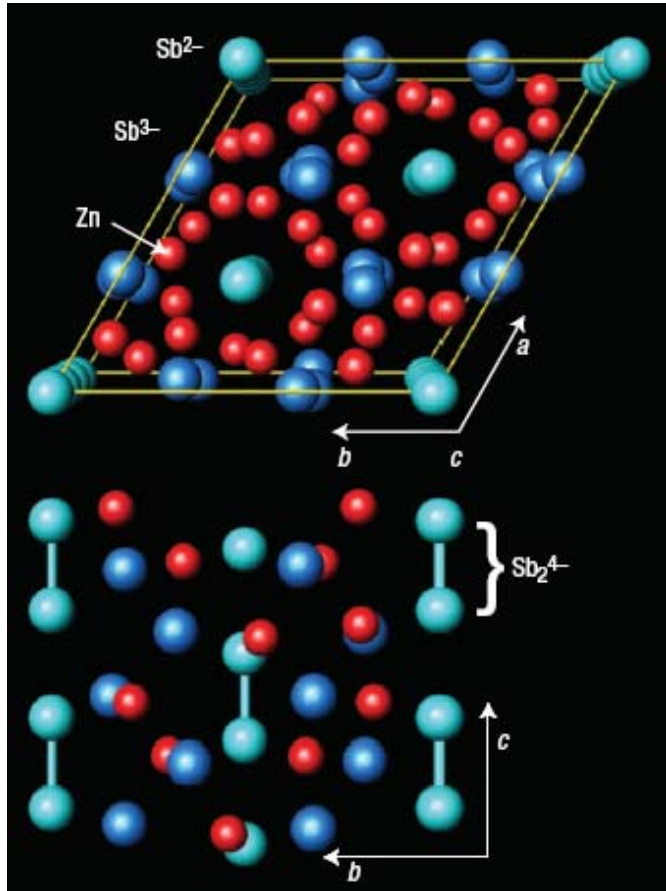
Journal of Alloys and Compounds, Volume 338, Issues 1-2, 16 May 2002, Pages 36-42

Theodora **Kyratsi**, Duck-Young Chung, Mercuri G. Kanatzidis

Table 1: Room temperature Seebeck coefficient, electrical conductivity and power factor for the cold and sintered $K_2Bi_8Se_7S_6$ pressed pellets.

Pellet	S ($\mu\text{V/K}$)	σ (S/cm)	$S^2\sigma$ ($\mu\text{W/cmK}^2$)
Cold pressed	-124.6	0.11	0.00
Sintered @300K	-111.5	31.25	0.39
Sintered @400K	-117.3	50.6	0.70
Sintered @500K	-101.1	103.5	1.06
Sintered @550K	-93.1	182.6	1.58

matériau Zn_4Sb_3



- × Structure rhomboédrique - hexagonale
- × 66 atomes par maille répartis sur trois types de sites

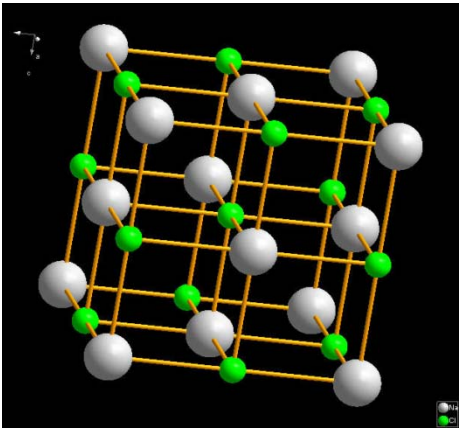
$a = 12.233 \text{ \AA}$ $c = 12.428 \text{ \AA}$

Groupe d'espace: R-3c

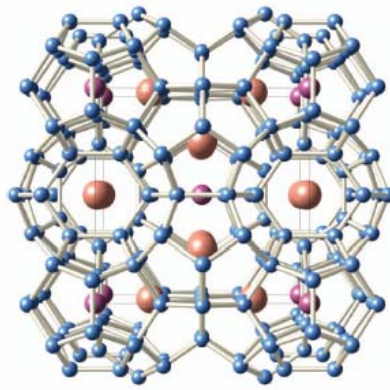
Zn(1)	36 (f)	} Interstitiels (Occ < 6%)
Sb(1)	18 (e)	
Sb(2)	12 (c)	
Zn(2)	36 (f)	
Zn(3)	36 (f)	
Zn(4)	36 (f)	

détails de la structure de $Zn_{39}Sb_{30}$

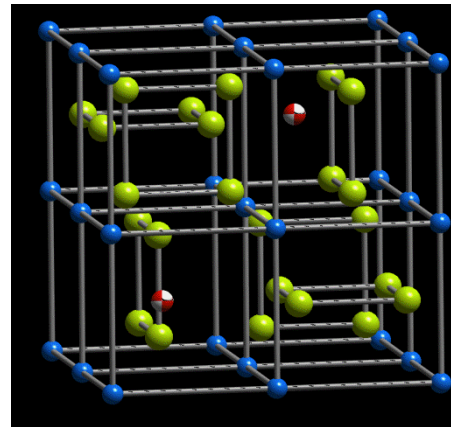
Des structures simples aux structures complexes



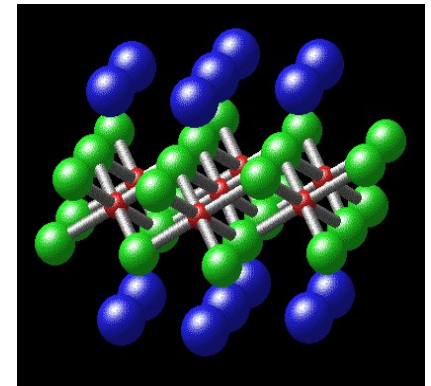
PbTe- based
(AgPb₁₈SbTe₂₀)



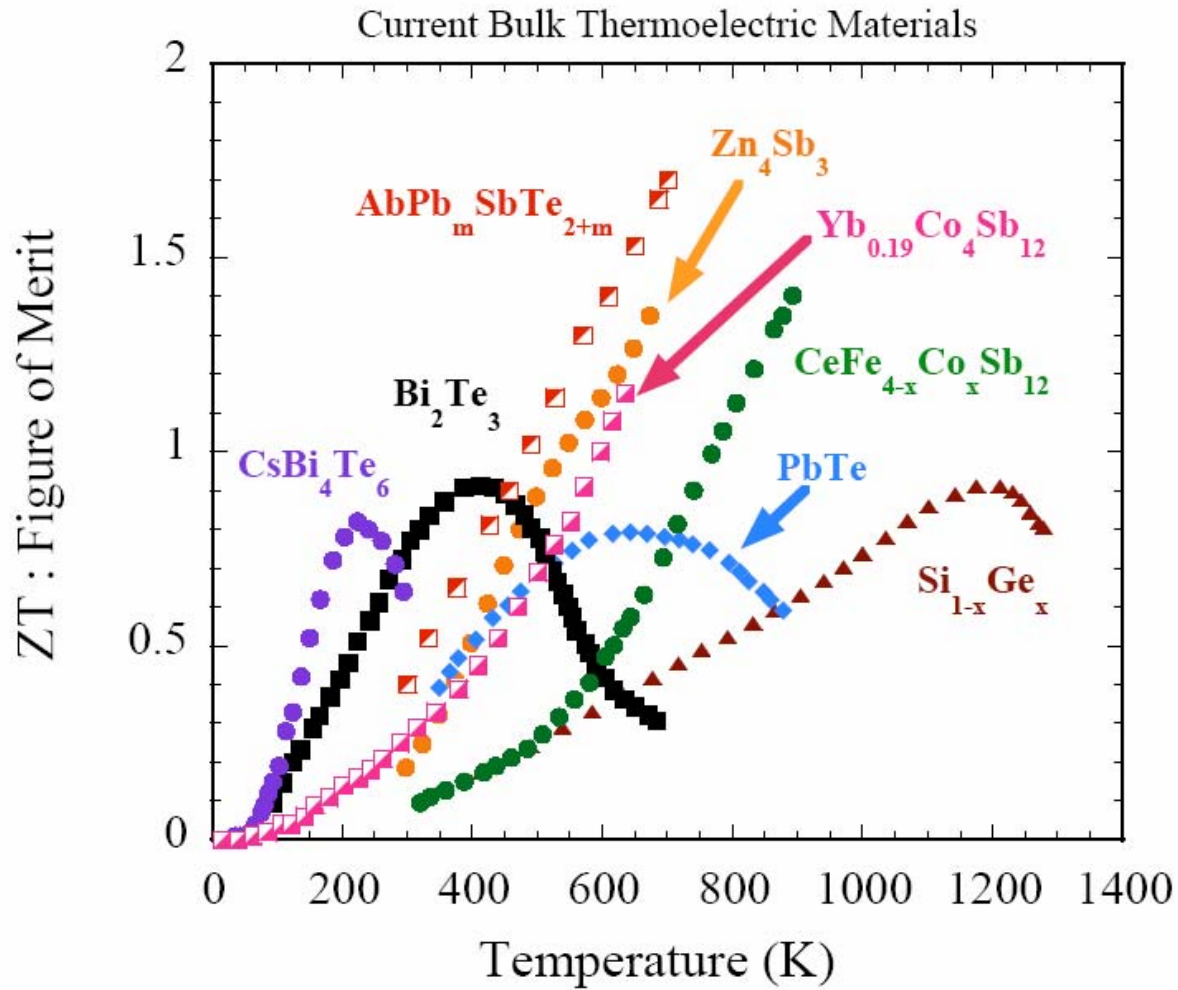
Clathrates
Eu₈Ga₁₆Ge₃₀
Sr₈Ga₁₆Ge₃₀



Skutterudites
CoSb₃



NaCo₂O₄



Skutterudites, remplies

e.g. MCo_4Sb_{12} $M = Yb, In$ etc.; $ZT \approx 1.2$, $T \approx 600-900K$

Alliages Half-Heusler

e.g. $TiNiSn, ZrNiSn$; $ZT \approx 0.7$, $800 K$

Clathrates semiconducteurs

e.g. $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$, $ZT \approx 1$, $T \approx 700 K$

chalcogenures de Bi complexes


e.g. $CsBi_4Te_6$, $ZT \approx 0.8$, $T = 225 K$

Ag-Pb-Sb-Te massifs cubiques

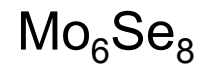
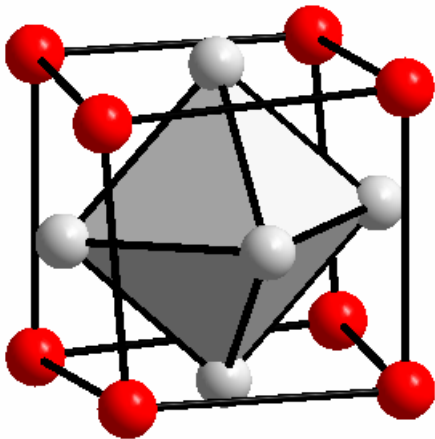
Composés présentant des inclusions micro et nanocristallines $ZT \approx 2.2$ at $800 K$

Oxides de Cobalt – Na_xCoO_2

Le besoin en matériaux de refroidissement ou climatisation

- ↘ Matériaux massifs – ZT au dessus de 2 pour refroidissement à grande échelle
 - ↘ Bi_2Te_3 actuellement le meilleur (ZT ~ 1 at RT)
- ↘ Super-réseaux – ZT > 2
 - ↘ MBE – le coût
 - ↘ Sputtering – bon marché mais reproductibilité?
- ↘ Polymères conducteurs/métalnanocomposites
 - ↘ ZT = 4 (certains brevets)
 - ↘ Pb de mesure
- ↘ Terres rares
 - ↘ Mais ZT > 1 peut être difficile à atteindre car nominale $S = 120 \mu\text{V/K}$.
- ↘  lever des verrous !

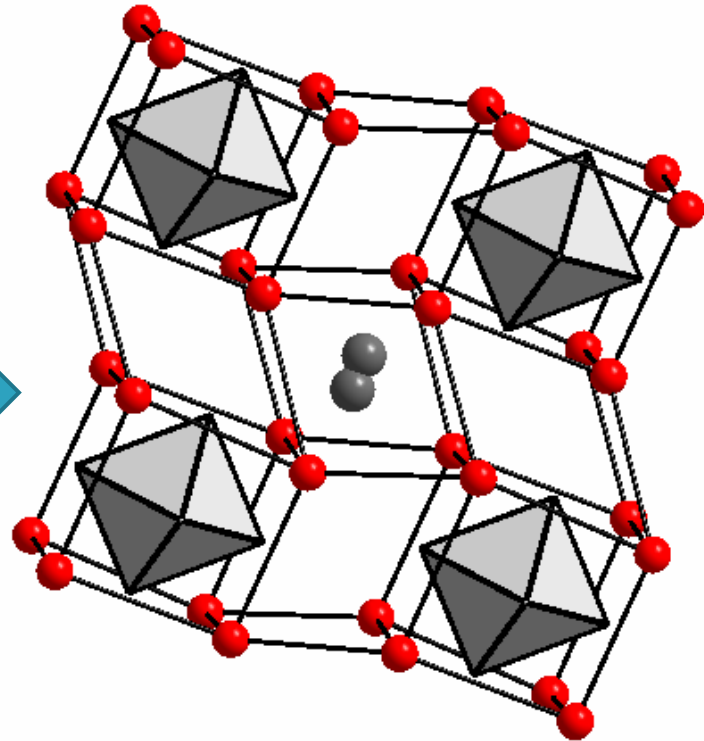
Phases de Chevrel



R-3

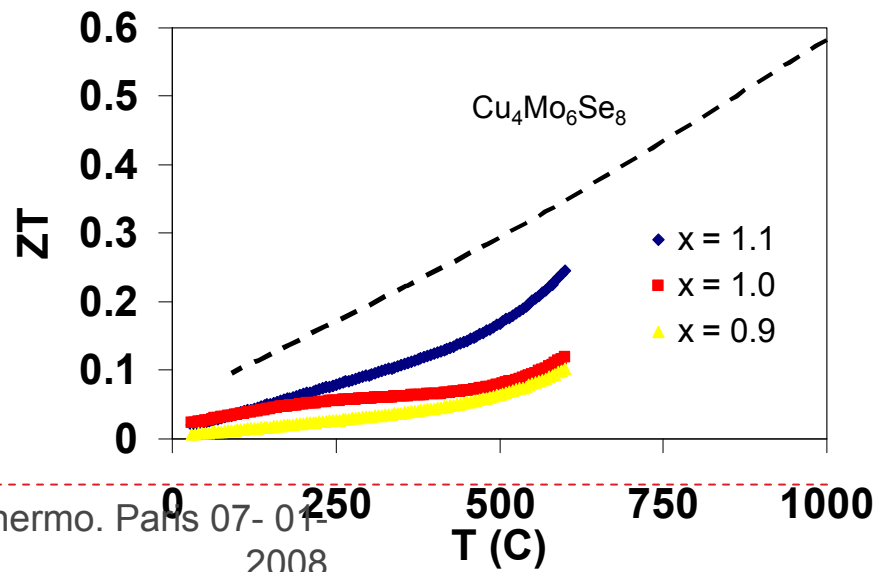
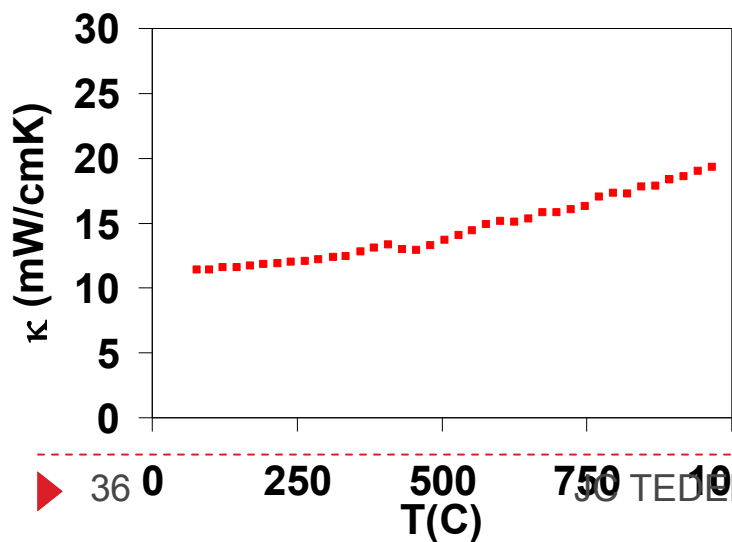
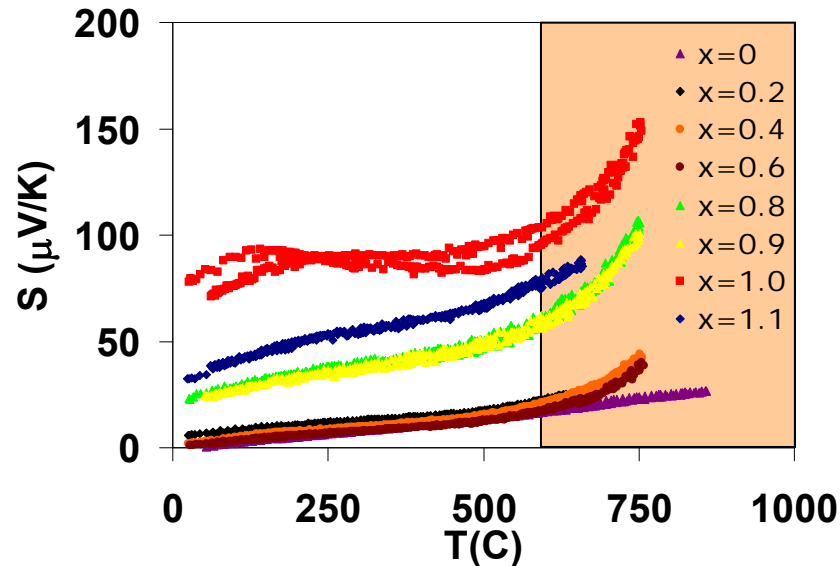
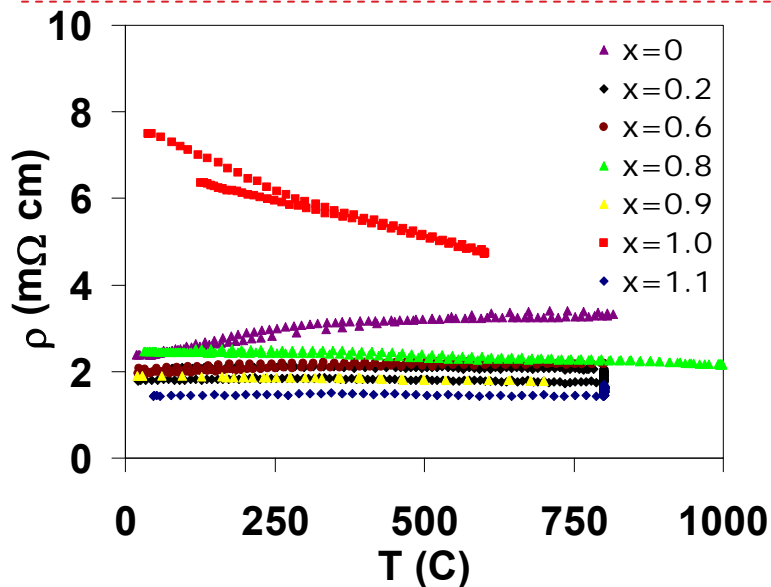
$a_R \sim 7 \text{ \AA}$

$\alpha_R \sim 90^\circ$



D'après "Thermoelectric and structural properties of a new Chevrel phase: $\text{Ti}_{0.3}\text{Mo}_5\text{RuSe}_8$ »

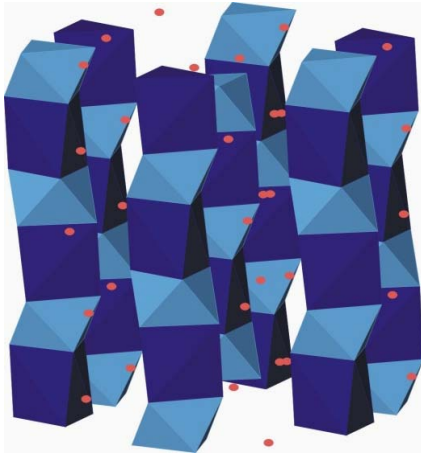
Michael A. McGuire, Anneliese M. Schmidt, Franck Gascoin, G. Jeffrey Snyder, Francis J. DiSalvo,



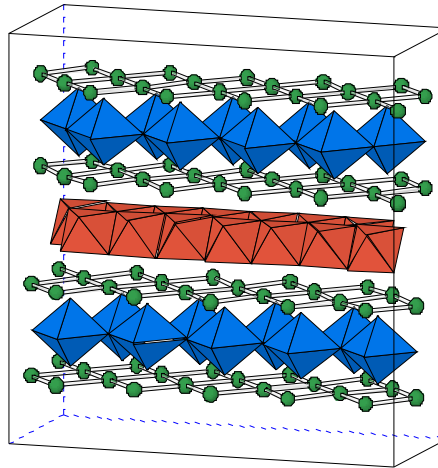
Les oxydes

Oxydes de Cobalt
Oxydes de Manganèse

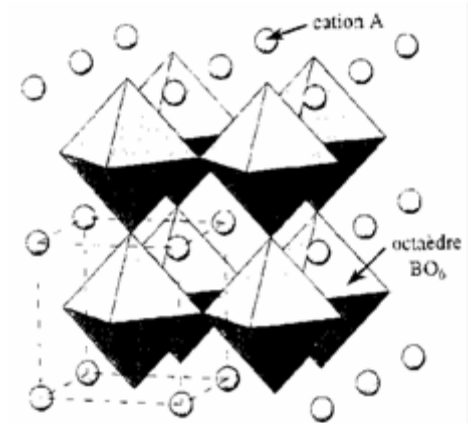
Chaînes Cobalt
1D
(Trous/Electrons)



Misfits Cobalt
2D
(Trous)



Pérovskites cobalt et
manganèse
3D
(Trous/Electrons)



' misfit layer oxide $Tl_{0.41}(Sr_{0.9}O)_{1.12}CoO_2$ '

P. Boullay et al., Chem. Mater. 8, 1482 (1996)

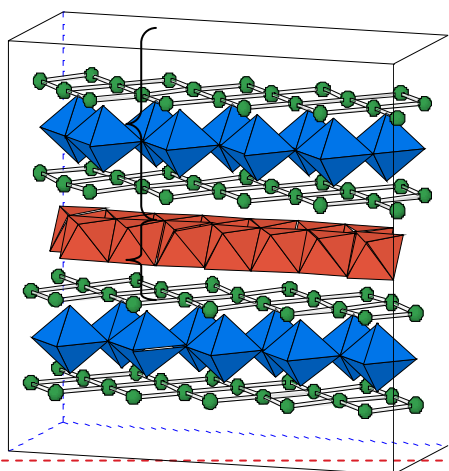
Couches CoO_2 (CdI_2 type) $\approx NaCo_2O_4$
+
Couches séparatrices de type NaCl

2 sous-réseaux monocliniques : (a, b_1, c, β) (NaCl) + (a, b_2, c, β) (CoO_2)
 $\delta = b_1/b_2 \approx 1.6 - 2$

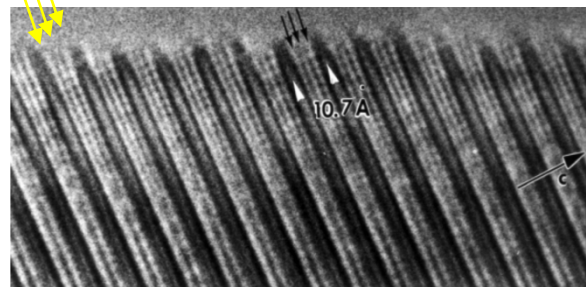
$Ca_3Co_4O_9$

Ca_2CoO_3
type NaCl

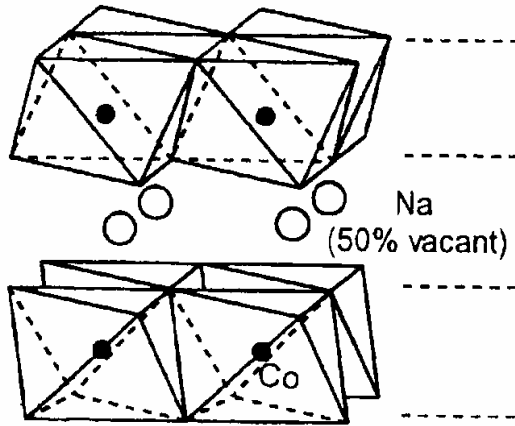
CoO_2
type CdI_2



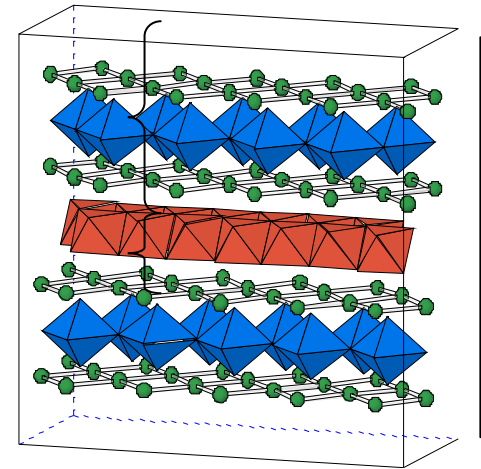
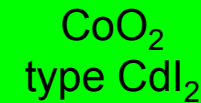
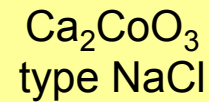
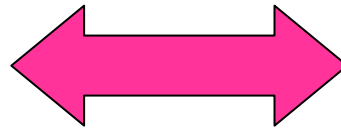
Triple AO layer (NaCl-type)



Misfits de Cobalt



$$S = +100\mu\text{V/K}$$



$$S = +80\mu\text{V/K Ti/Sr/Co/O}$$

S. Hébert et al., PRB 64, 172101 (2001)

$$S = +170\mu\text{V/K Pb/Ca/Co/O}$$

A. Maignan et al., JAP 92, 1964 (2002)

Misfits de cobalt



Valence du Co dans les couches CoO_2 ??

Etats de spin du Co??

Rôle du Co dans les couches NaCl??

Type n et type p???

Etat Magnétique??

Substitutions

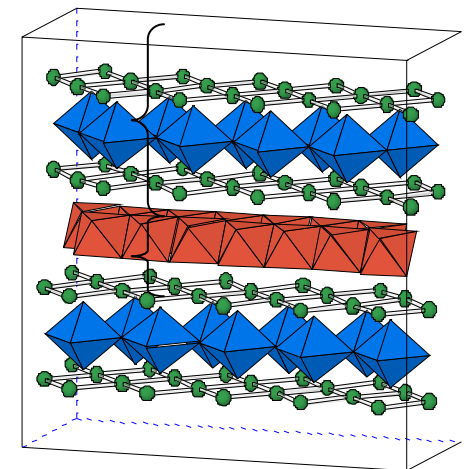
à dans les couches NaCl

(Bi, Pb, Hg, Ca, Sr, Ba, Cu, Pr, Y, Fe....)

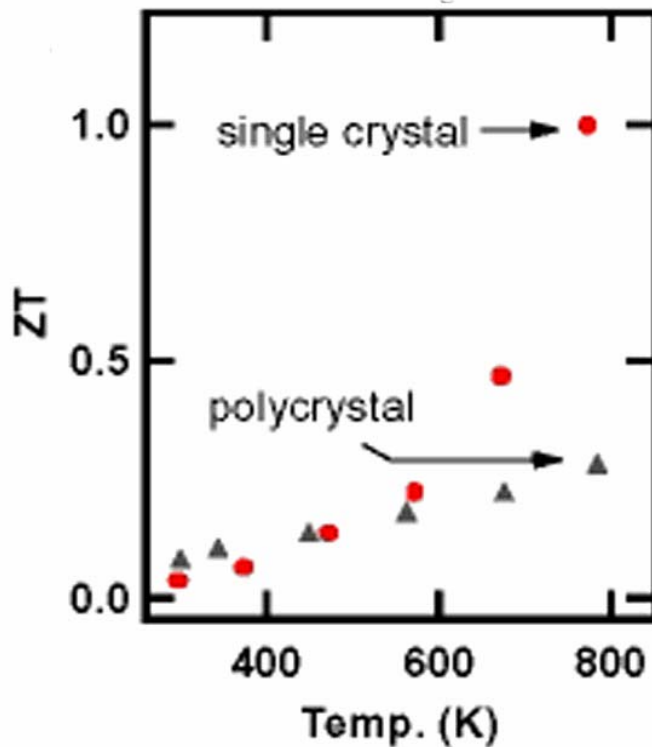
à dans les couches CoO_2 (Rh)

Ca_2CoO_3
type NaCl

CoO_2
type CdI_2




Les oxydes thermoelectriques: Na_xCoO_2



- Matériau qui n'est pas véritablement dans le standard !
- Oxydes attractifs stables à l'air à températures élevées

Les matériaux du futur

- Basses températures
 - Températures moyennes
 - Hautes températures
- 

Les pistes:

guidées par:

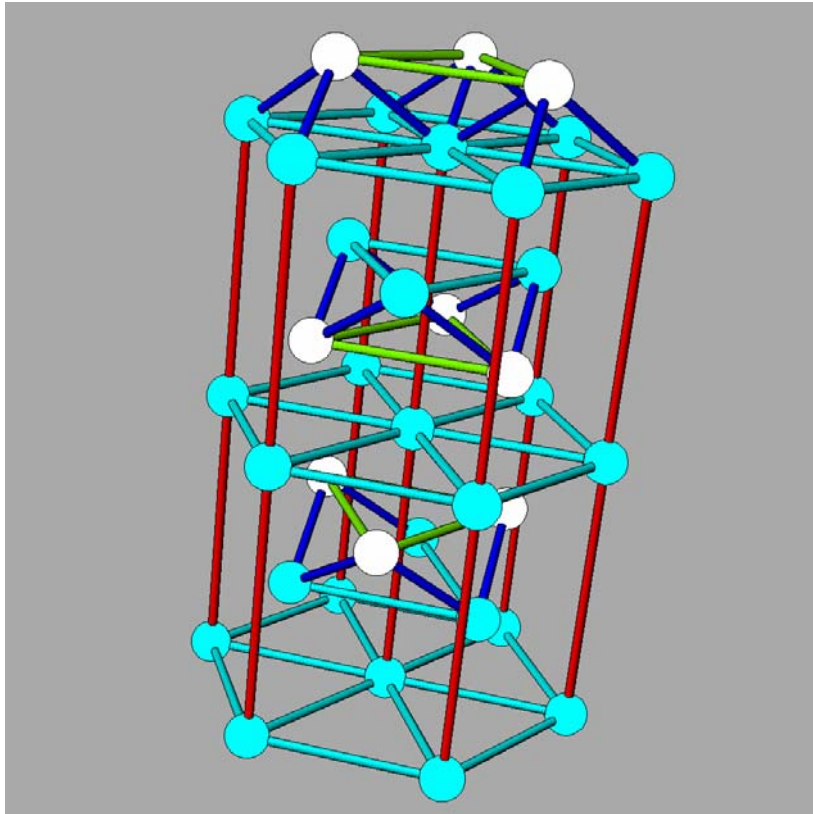
la complexité des structures et des microstructures
leur stabilités à la température d'utilisation



Propriétés chimiques

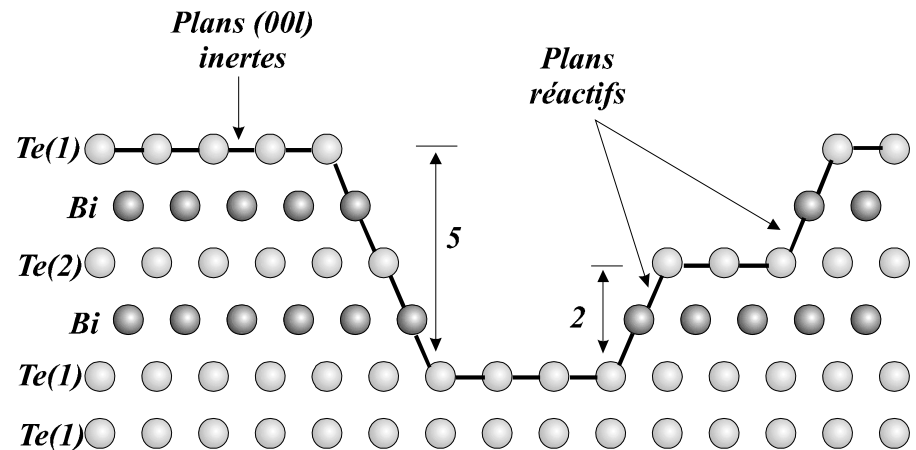
Evaporation, pressions de vapeurs
Corrosion

2-1 Cristallographie

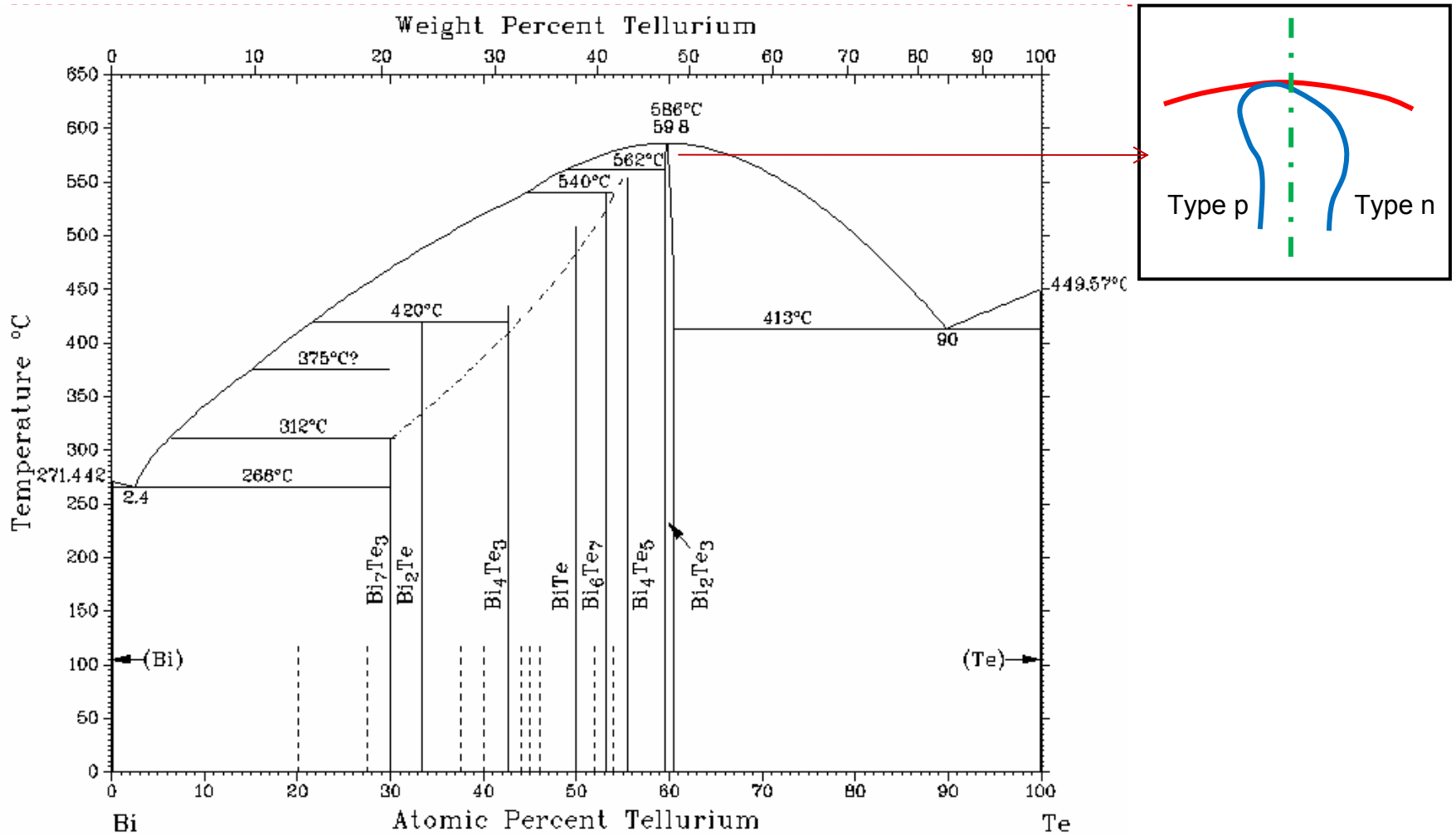


		a(Å)	c(Å)
Bi ₂ Te ₃	R3m	4.3835	30.360
Sb ₂ Te ₃	R3m	4.275	30.490
Bi ₂ Se ₃	R3m	4.934	28.546

-Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)



Diagrammes de phases



Maximum de la courbe de liquidus à la température de fusion

Bi₂Te₃ Bi 40.065 at.%
Te 59.935 at.%

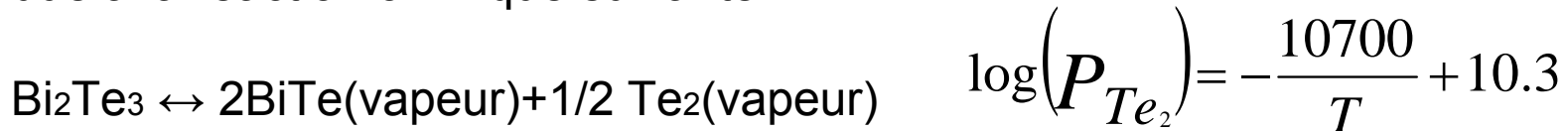
Sb₂Te₃ Sb 40:4 at: %
Te 59:6 at: %

Bi₂Se₃ Bi 40:02 at: %
Se 59:98 at: %

Pressions de vapeur d'équilibre

Expression: $\log(P_T) = -\frac{A}{T} + B$

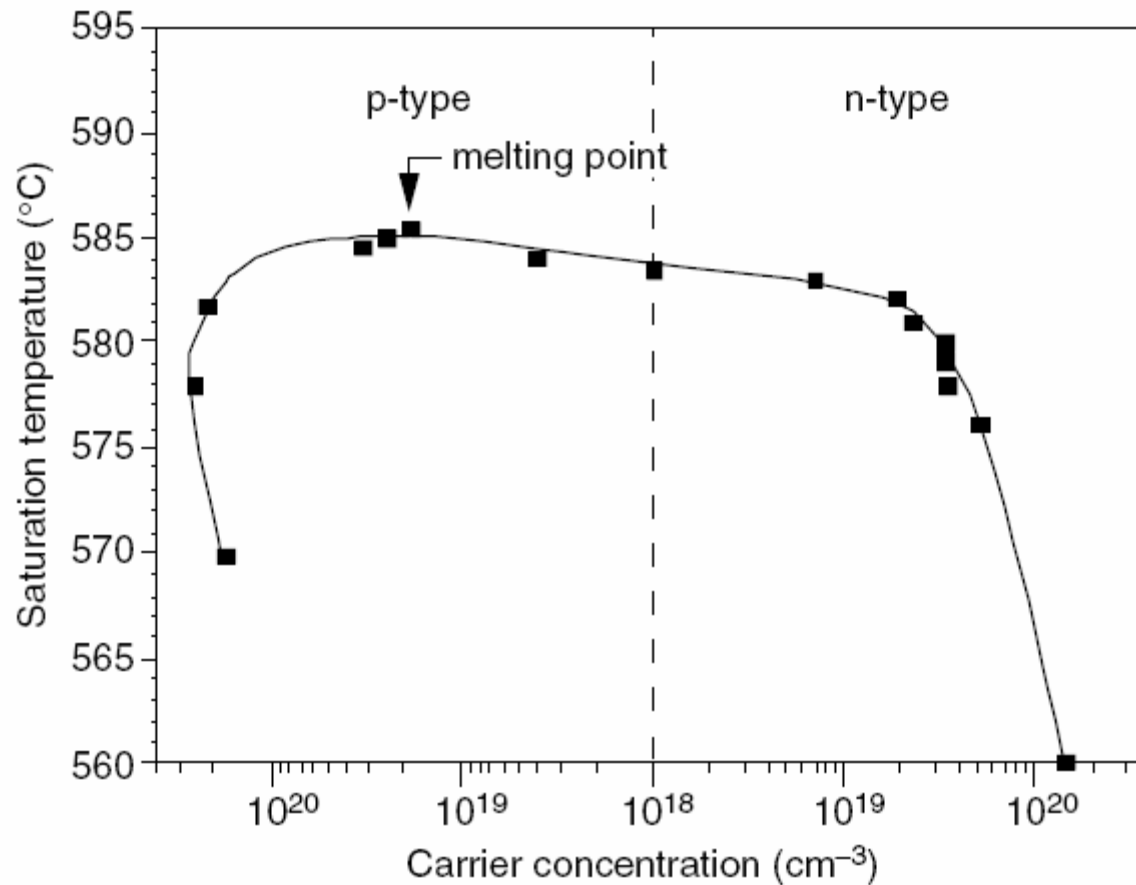
Pour Bi_2Te_3 et dans un intervalle de températures 700 - 1000 K, l'évaporation est due à la réaction chimique suivante:



La dépendance en température de la pression totale s'exprime selon cette loi et ce pour la game de températures 720 to 850 K.

	Coefficient	P_{tot}	P_{BiTe}	P_{Te_2}
Bi_2Te_3	A	10443	10443	10443
—	B	11.054	10.831	9.445
—	Coefficient	P_{tot}	P_{SbTe}	P_{Te_2}
—	A	10003	10003	10003
Sb_2Te_3	B	10.925	10.573	10.573

Solidus de Bi_2Te_3 en fonction du nombre de porteurs



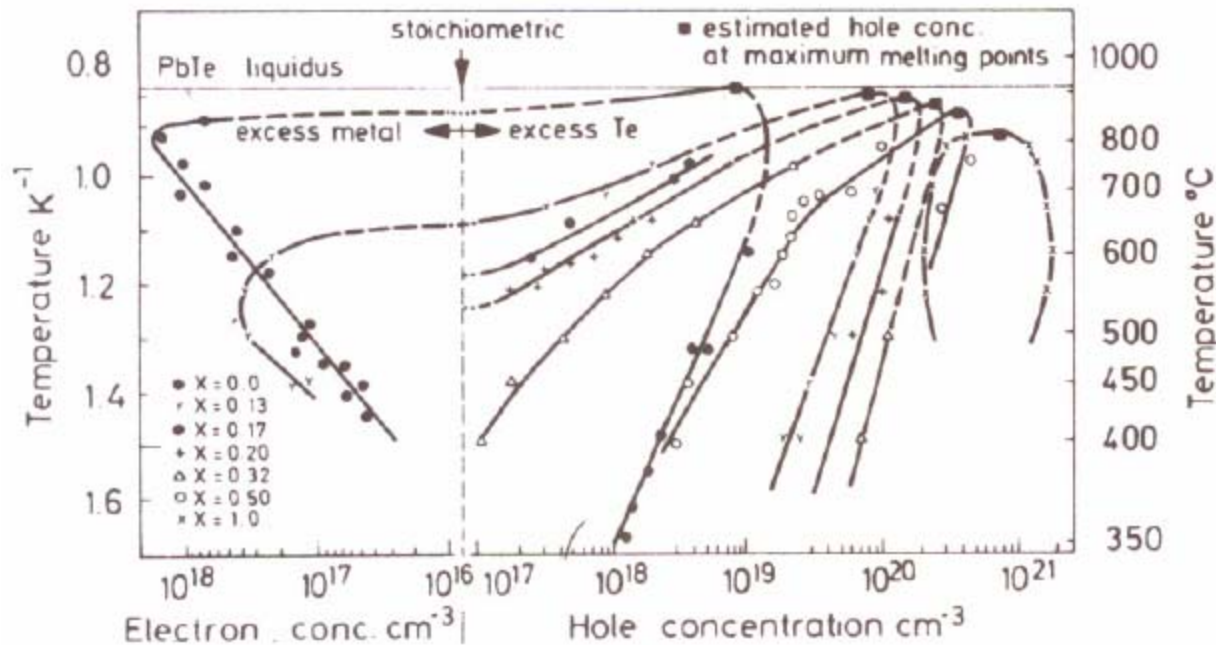
Propriétés physiques

Conductivité thermique
Structures de bande
Nb de porteurs
Mobilités

4-4 Dopage

conduction de type n ou p selon que l'on se trouve du côté riche en plomb (type n) ou riche en tellure (type p)

Courbes de saturation de PbTe



Microstructures

Joints de grains
Tailles de grains
Contraintes résiduelles
précipitations

Monocristal ou polycristal ?

- ▶ Il faut les deux !
- ▶ Composites très amont bien que le premier papier date de 1982
- ▶ Nécessité d'aller voir dans la microstructure



Merci de votre attention