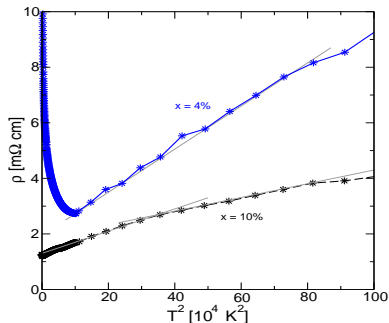
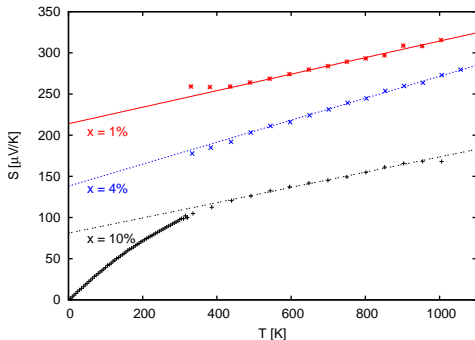


# Comment générer un grand pouvoir thermoélectrique? Le scénario du liquide de Fermi apparent pour les delafossites

Stefan Kremer  
Raymond Frésard

Dernière réunion du GDR Thermoélectricité  
6 juillet 2010

Mesures des delafossites comme  $\text{CuRhO}_2$  (dopé en trous) :  
 Pouvoir thermoélectrique : Résistivité :

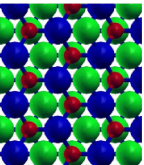
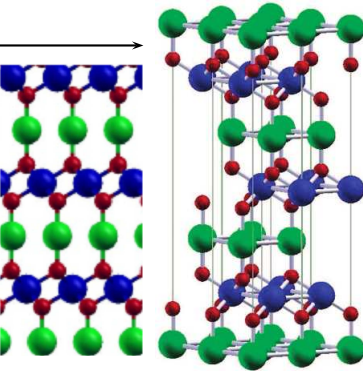


- Liquide de Fermi apparent (AFL) observé pour des températures de 400 K à 800 K.

- Introduction :

$S(T)$  linéaire,  $R(T)$  quadratique

- Liquide de Fermi apparent
  - ? Explication
  - ? Autre propriétés
  - ? Conséquences
- Structure des delafossites
  - ▶ Densité d'états effective  $\rho(\epsilon)$
- Théorie :
  - TICR ( $S(T) \leftarrow \mu(T)$ )
  - Comportements des approximations ultérieures ( $\mu(T) \leftarrow \rho(\epsilon)$ )
  - ▶ Diagramme des phases
- Application :
  - Pouvoir thermoélectrique de  $\text{CuRhO}_2$
  - Pouvoir thermoélectrique de  $\text{CuCrO}_2$
  - ▶ Capacité calorifique de  $\text{CuRhO}_2$
- Conclusion et perspectives



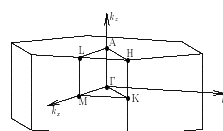
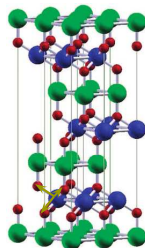
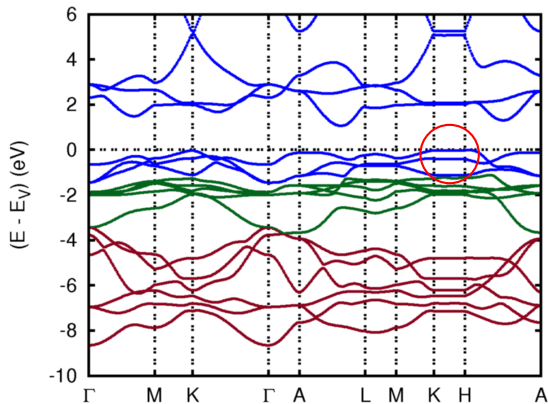
- Formule chimique :  $AMO_2$
- Structure anisotrope et hexagonale
- Interaction entre les couches par les atomes d'oxygène
- Métaux (configuration  $d^9$  de A) :  
 $PdCoO_2$ ,  $PtCoO_2$
- Semi-conducteurs (configuration  $d^{10}$  de A) :  
 $CuFeO_2$ ,  $CuCrO_2$   
 $CuCoO_2$ ,  $CuRhO_2$

R. D. Shannon *et al.*, *Inorg. Chem.* **10**, 713, 719, 723 (1971)

V. Eyert *et al.*, *Chem. Mater.* **20**, 2370 (2008)

D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **76**, 085110 (2007)

## Structure des bandes de $\text{CuRhO}_2$ :



► Densité d'états effective :

$$\rho(\epsilon) = (\rho_0 + \epsilon\rho')\Theta(-\epsilon)$$

A. Maignan *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 115103 (2009)

Dans le formalisme de Kubo le pouvoir thermoélectrique est donné par

$$S = \frac{1}{q_e T} \frac{\langle j_Q j_n \rangle}{\langle j_n j_n \rangle} = \frac{1}{q_e T} \left( \frac{\langle j_E j_n \rangle}{\langle j_n j_n \rangle} - \mu \right).$$

Les deux termes dépendent explicitement de la valeur du zéro de l'énergie à une particule. En prenant une différence  $E_0(T)$  à l'ancienne valeur, on peut la choisir de sorte que le premier terme s'annule. On obtient ainsi :

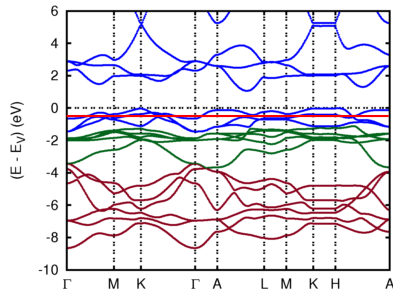
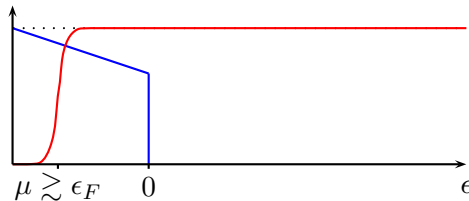
$$S(T) = \frac{1}{q_e T} (E_0(T) - \mu(T)).$$

Dans l'approximation du rapport des fonctions de corrélation indépendant de la température (TICR) le premier terme est supposé constant  $E_0(T) = E_0$  dans une région près d'une température particulière.

Pour un potentiel chimique donné, le dopage est déterminé par

$$x = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) (1 - f(\epsilon - \mu)) .$$

$\rho(\epsilon), 1 - f(\epsilon - \mu)$

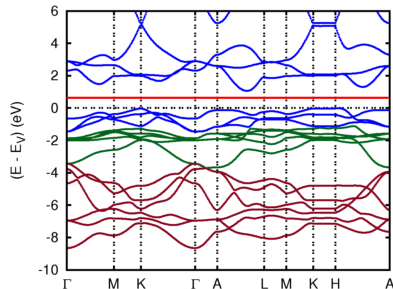
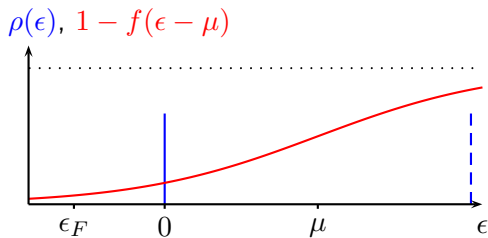


Liquide de Fermi (développement de Sommerfeld) :

$$\beta\mu \ll 0 : \quad S \sim |\rho'|T \quad C_v \sim T$$

Pour un potentiel chimique donné, le dopage est déterminé par

$$x = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) (1 - f(\epsilon - \mu)) .$$



Limite atomique (comportement de Heikes / anomalie de Schottky) :

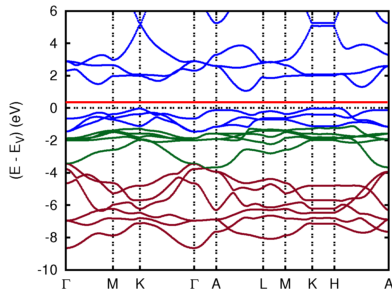
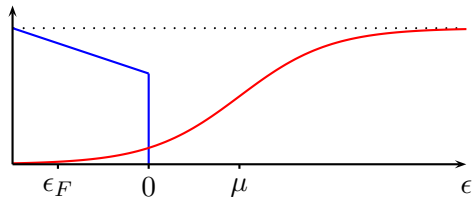
$$\beta \rightarrow 0 : \quad S \sim \ln \left( \frac{1-x}{x} \right) \quad C_v^{él} \sim T^{-2}$$



Pour un potentiel chimique donné, le dopage est déterminé par

$$x = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) (1 - f(\epsilon - \mu)) .$$

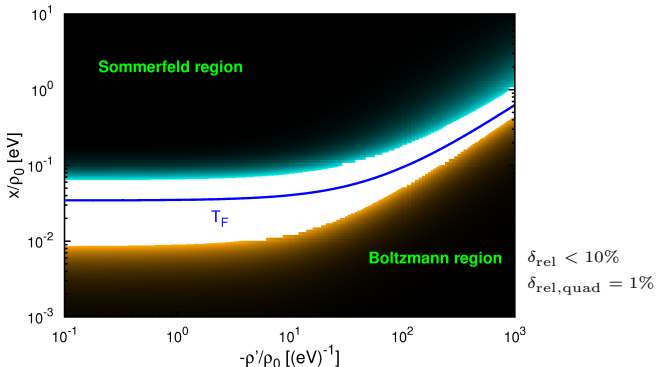
$\rho(\epsilon), 1 - f(\epsilon - \mu)$



Approximation de Boltzmann ( $\tilde{\rho} = \rho_0 - k_B T \rho'$ ) :

$$\beta\mu \gg 0 : \quad S \sim \ln \left( \frac{\tilde{\rho} T}{x} \right) \quad C_v^{\text{él}} \sim T^{-2} \mu(T) e^{-\mu(T)/k_B T}$$

À  $T = 400$  K :

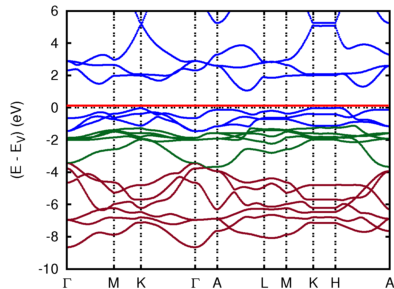
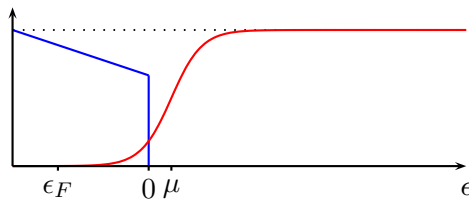


- ▶ Un régime d'AFL (avec  $\mu \sim T^2$ ) peut être obtenu par l'approximation de Boltzmann !
- ▶ Le développement de Sommerfeld cesse d'être applicable déjà pour des températures inférieures à la température de Fermi  $T_F$  pour une discontinuité forte.

Pour un potentiel chimique donné, le dopage est déterminé par

$$x = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) (1 - f(\epsilon - \mu)) .$$

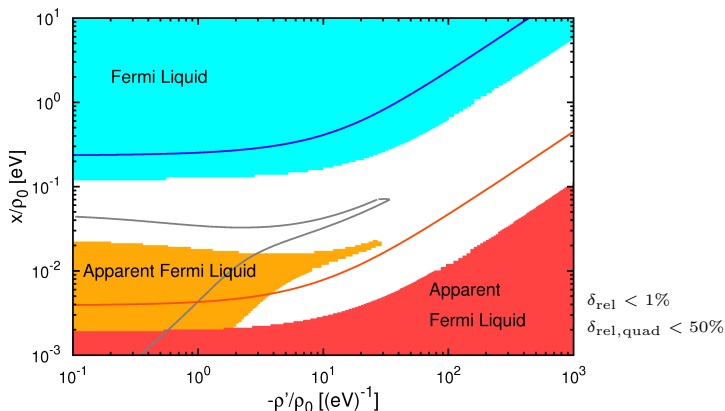
$\rho(\epsilon), 1 - f(\epsilon - \mu)$



Liquide de Fermi apparent (APLD :  $\rho(\epsilon) \rightarrow \tilde{\rho} = \rho(-k_B T)$ ) :

$$\beta\mu \gtrsim 0 : \quad S \sim T \quad C_v^{el} \sim T$$

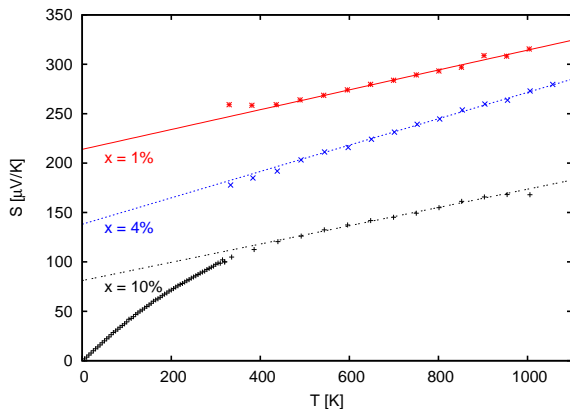
À  $T = 400$  K (régions) ou  $T = 800$  K (lignes) :



- Un autre AFL est observé entre les régions de Sommerfeld et de Boltzmann.

## Pouvoir thermoélectrique de $\text{CuRh}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ :

Expérience :



Théorie :

$$S = \frac{1}{q_e T} (E_0 - \mu)$$

$$= \frac{E_0 - \varepsilon_F}{q_e T} + S_0 + \frac{\alpha}{|q_e|} T$$

avec

$$\mu = \varepsilon_F + |q_e| S_0 T + \alpha T^2$$

► Résultat (APLD) :

$$\rho_0 \approx 4,7 \text{ eV}^{-1}$$

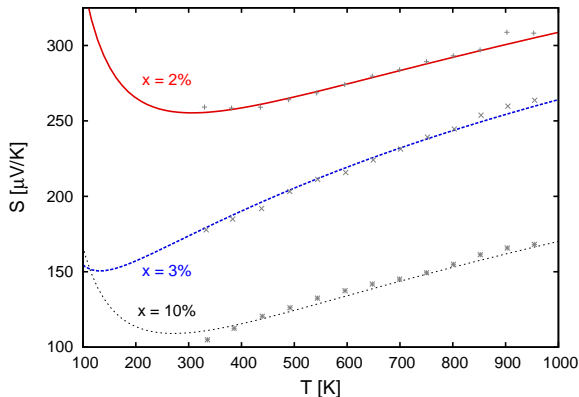
$$\rho' \approx -16 \text{ eV}^{-2}$$

- Liquide de Fermi apparent (AFL) observé pour des températures de 400 K à 800 K.

A. Maignan *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 115103 (2009)

## Pouvoir thermoélectrique de $\text{CuRh}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ :

Expérience :



Théorie :

$$S = \frac{1}{q_e T} (E_0 - \mu)$$

$$= \frac{E_0 - \varepsilon_F}{q_e T} + S_0 + \frac{\alpha}{|q_e|} T$$

avec

$$\mu = \varepsilon_F + |q_e| S_0 T + \alpha T^2$$

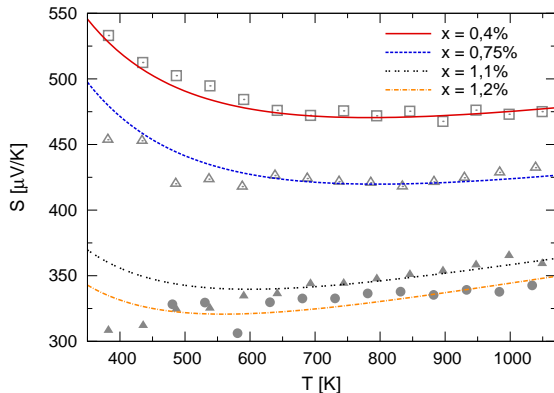
► Résultat (APLD) :

$$\rho_0 = 4,7 \text{ eV}^{-1}$$

$$\rho' = -16 \text{ eV}^{-2}$$

- Si le dopage est ajusté (dans des valeurs raisonnables), la théorie coïncide avec le pouvoir thermoélectrique de  $\text{CuRh}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ .

## Pouvoir thermoélectrique de $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ :



Dopage nominal	EDS	DdÉ eff.
0,5%	0,2%	0,4%
1%	0,6%	0,75%
2%	1,1%	(1,1%)
3%	1,2%	1,2%

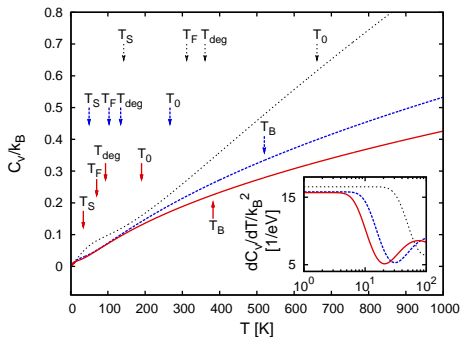
► Résultat (Boltzmann) :

$$\rho_0 = 0,14 \text{ eV}^{-1}$$

$$\rho' = -27 \text{ eV}^{-2}$$

- La théorie a également été appliquée à  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  avec succès.
- Elle peut être utilisée pour déterminer le dopage effectif (complétant l'analyse dispersive en énergie).

A. Maignan *et. al.*, Solid State Commun. **149**, 962 (2009)



La contribution électronique à la capacité calorifique de  $\text{CuRh}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  indique

- ▶ une transition entre le liquide de Fermi et l'AFL,
- ▶ un pic de la première dérivée,
- ▶ un changement de la masse effective pendant la transition, qui est plus grand que celui provenant de l'interaction.



Une densité d'états effective présentant une forte discontinuité

- ▶ fait que le développement de Sommerfeld cesse d'être applicable avant la température de Fermi  $T_F$ ,
- ▶ conduit à un AFL complémentaire à celui obtenu par l'approximation de Boltzmann,
- ▶ explique le pouvoir thermoélectrique de  $\text{CuRh}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  et  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ,
- ▶ peut aider à déterminer le dopage effectif par l'intermédiaire de la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique,
- ▶ résulte à bas dopage en un pic dans la première dérivée de la capacité calorifique, que l'on peut vérifier expérimentalement.

Il est possible de trouver un grand pouvoir thermoélectrique

- à basse température
    - ▶ pour une grande pente de la densité d'états (**liquide de Fermi**),
    - ▶ pour un grand paramètre TCR  $E_0$ 
      - ▶ obtenu près d'une transition de phase quantique (p. ex. à  $\epsilon_F = 0$ ),
  - à haute température
    - ▶ pour de petits dopages dans
      - ▶ le régime métallique à proximité de la transition de phase quantique,
    - ▶ pour une grande discontinuité de la densité d'états
      - ▶ à raison d'une bande étroite de quasi-particules
      - ▶ pour des états  $e_g$  en 3D,
      - ▶ qui est prévue à cause de la dimensionalité deux,
      - ▶ pour un système frustré (réseau triangulaire)
- mais est tributaire de corrections, comme celles provenant de :
- ▶ le rapport entre l'énergie d'interaction et l'énergie cinétique,
  - ▶ les effets du champ cristallin,
  - ▶ ...

Nous remercions



• Antoine  
Maignan



• Christine  
Martin



• Emmanuel  
Guilmeau



• Volker  
Eyert

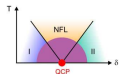


• Thilo  
Kopp

pour des discussions très intéressantes et



• CNRS



• DFG Research Unit  
960 "Quantum  
Phase Transitions"



• ANR-08-BLAN-  
0005-01 through  
NEWTOM



• FGU

pour leur soutien financier.

Merci de votre attention !