

Rôle des structures sur la conductivité thermique des matériaux thermoélectriques

C. Godart
ICMPE - CNRS UMR 7182 - CMTR
2 rue Henri Dunant 94320 Thiais
godart@icmpe.cnrs.fr

1. Introduction

Les effets thermoélectriques (TE) permettent la transformation d'énergie calorique en énergie électrique, ou son contraire, et ses applications comportent donc les deux volets: (micro)refroidissement ou production d'électricité à partir de sources de chaleur perdue.

La recherche de nouvelles sources d'énergies non polluantes est devenue un enjeu majeur de nos sociétés modernes après notamment la signature du protocole de Kyoto. C'est pourquoi la génération d'électricité à partir de chaleur perdue aux moyens de modules thermoélectriques (voir: effet Seebeck) apparaît à ce jour comme un réservoir d'énergie "verte". Outre cet aspect de production d'électricité, les matériaux thermoélectriques, à même de refroidir (voir effet Peltier), constituent un moyen d'évacuer la chaleur des composants de la microélectronique. Pour les premiers, la faible efficacité des systèmes thermoélectriques en a longtemps limité l'intérêt. Pour les derniers, les méthodes classiques (air/eau), ne correspondent plus aux besoins en raison de la miniaturisation et des densités de puissance à dissiper. Dans les deux cas, de nouveaux concepts ont conduit depuis 1995 à des progrès assez remarquables qui justifient l'apparition très récente du thème dans de nombreuses conférences et les programmes nationaux de divers pays.

La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la thermoélectricité et le développement de matériaux à propriétés TE se sont principalement déroulés durant deux périodes d'activité intense.

De 1821 à 1851, les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) ont été découverts et compris du point de vue macroscopique. Leurs possibilités d'application à la mesure de température, à la réfrigération et à la génération d'électricité ont également été reconnues. Ensuite, de la fin des années 1930 au début des années 1960 s'est déroulée une période de progrès important, durant laquelle s'est développée une compréhension des phénomènes à l'échelle microscopique et ont été découverts et optimisés la plupart des matériaux semi-conducteurs utilisés à l'heure actuelle. Cependant, l'efficacité de ces matériaux était très insuffisante pour concurrencer la réfrigération par cycle de compression-détente ou pour des applications de génération d'électricité rentables économiquement, et la fin de cette période de recherche est bien résumée par le titre d'un article : « Thermoelectricity, the breakthrough that never came ».

Plus récemment, depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu, dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération et les émissions de gaz à effet de serre, et la volonté de développer des sources d'énergie alternatives.

Les deux principaux axes de recherche suivis concernent d'une part le développement de nouveaux matériaux à structures complexes et/ou ouvertes, et d'autre part le développement de matériaux connus sous de nouvelles formes de basse dimensionalité (puits quantiques, nanofils, nanograins, couches minces, nanocomposites...). Parmi les nouveaux matériaux, plusieurs possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité dans la gamme 200-600°C, et devraient permettre d'améliorer les rendements de conversion de chaleur en électricité. L'amélioration des architectures des matériaux dans les modules TE et les potentialités des nano-structures devraient permettre de dépasser les 14% d'efficacité de conversion atteint en 2004 [1].

2. Effets thermoélectriques (TE)

2.1. Effet Seebeck

Le premier effet thermoélectrique a été découvert par Seebeck en 1821, mais ne fut compris que bien plus tard: une différence de potentiel ΔV apparaît entre Y et Z lorsque deux matériaux a et b reliés en W et X, sont soumis à une différence de température ΔT aux mêmes points.

L'utilisation la plus connue de l'effet Seebeck, $S_{ab} = \Delta V / \Delta T$, est la mesure de température à l'aide de thermocouples. Le coefficient Seebeck S est l'entropie Σ par porteur de charge divisée par la charge q: $S = \Sigma / q$.

2.2. Effet Peltier

Quelques années plus tard, en 1834, Peltier découvrit le second effet thermoélectrique: un courant électrique I imposé au circuit entraîne une libération de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. Le coefficient Peltier Π_{ab} est alors défini par $\Pi_{ab} = Q/I$.

2.3 Effet Thompson

Le troisième effet thermoélectrique (l'effet Thomson) est mis en évidence lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique. Il y a alors génération ou absorption

de chaleur dans chaque segment de thermocouple pris individuellement. Le gradient de flux thermique au sein des matériaux est donné par : $dQ/dx = \tau I dT/dx$ où x est la coordonnée spatiale et τ est le coefficient Thomson du matériau. Thomson (Lord Kelvin) montra en 1851 que les effets Seebeck et Peltier sont liés $\Pi = S \cdot T = Q/I$: un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur.

3. Réfrigération ou génération d'électricité par effets TE - Rendements

Pour la réfrigération ou la génération d'électricité par effet TE, un module est constitué de couples connectés électriquement. Chacun des couples est constitué d'un matériau de type p ($S > 0$) et d'un matériau de type n ($S < 0$), conduction par trous et électrons respectivement. Ces deux matériaux sont joints par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Les deux branches (p et n) du couple et tous les autres couples composant le module sont connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement.

Le courant électrique est imposé de telle manière que les porteurs de charge se déplacent de la source froide à la source chaude (au sens thermodynamique) dans les deux branches du couple. Ce faisant, ils contribuent à un **transfert d'entropie** de la source froide à la source chaude, et donc à un **flux thermique qui va s'opposer à celui de la conduction thermique**.

4. Maximalisation des rendements de conversion - Facteur de mérite adimensionnel

L'optimisation de matériaux pour une utilisation dans la conversion d'énergie par effet thermoélectrique passe par l'optimisation de leurs propriétés de transport de manière à maximiser le **facteur de mérite adimensionnel** $ZT = S^2 T \sigma / \lambda$ avec $\sigma = 1/\rho$ la conductivité électrique.

Pour une utilisation en réfrigération, l'efficacité d'un système est généralement représentée par le coefficient de performance COP. Pour un système dont la géométrie est optimisée, il est égal à :

$$COP = \frac{\gamma T_f - T_c}{(T_f - T_c)(1 + \gamma)} \quad \text{avec } \gamma = \sqrt{1 + ZT}$$

Pour un système utilisé en génération d'électricité, le rendement de conversion maximum η_{\max} est donné par :

$$\eta_{\max} = \frac{(T_c - T_f)(\gamma - 1)}{T_f + \gamma T_c}$$

Cette expression permet d'évaluer l'efficacité maximale qui peut être attendue d'un générateur

thermoélectrique (Fig. 1) en fonction de la température de la source chaude (la température froide est la température ambiante 300K indiquée par une barre rouge verticale). La double flèche horizontale montre que pour un ZT de 1 et un gradient de 100°C, l'efficacité maximale est de 5%. On y observe que cette efficacité peut augmenter avec la température chaude (ΔT) pour un même ZT et qu'à une température donnée elle augmente avec ZT. Dans les 2 cas, un problème de matériaux se pose: pour augmenter ZT et pour que le matériau soit stable à plus haute température.

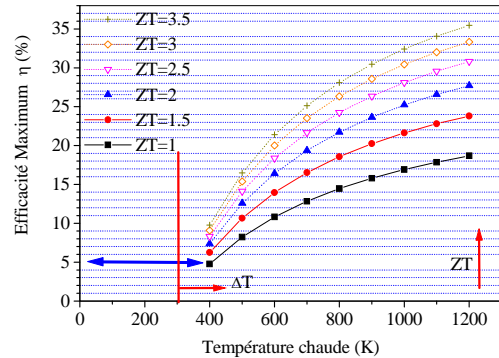


Fig. 1: efficacité de conversion maximale en génération d'électricité

5. Facteurs contrôlant ZT

5.1. Facteur de puissance

Le calcul préliminaire précédent suppose que ZT est constant avec la température ce qui est évidemment faux lorsque le gradient de température est grand (voir les courbes de $ZT(T)$).

L'expression du facteur de mérite résume à elle seule la difficulté à optimiser les propriétés de transport d'un matériau thermoélectrique. Intuitivement, il paraît difficile pour un matériau de posséder simultanément une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique, caractéristique des isolants. Le numérateur du facteur de mérite ZT, $S^2 \sigma$ est nommé **facteur de puissance**. Le facteur de puissance $S^2 \sigma$ présentera un maximum pour une concentration de porteurs de charge correspondant à un semi-conducteur à faible gap (la valeur idéale du gap semble être de quelques kT[2]). Le résultat est sensiblement le même pour un calcul plus complexe prenant en compte des bandes multiples ou plusieurs types de porteurs[3].

La figure 2 présente l'évolution du pouvoir thermoélectrique, de la conductivité électrique et du facteur de puissance en fonction du logarithme de la concentration de porteurs de charge du système. Les meilleures valeurs du facteur de puissance sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges 10^{18} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} .

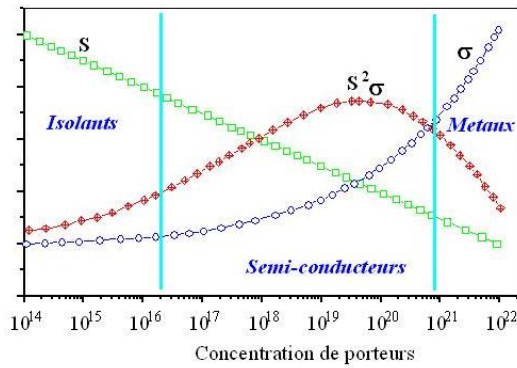


Fig. 2: Influence de la concentration de porteurs de charges sur le pouvoir thermoélectrique, la conductivité électrique et le facteur de puissance.

La recherche de bons matériaux thermoélectriques devrait donc, selon ce modèle, se limiter aux semi-conducteurs.

5.2. Conductivité thermique

Le second facteur important dans l'expression du facteur de mérite ZT (en sus du facteur de puissance) est la conductivité thermique : un matériau aura des propriétés thermoélectriques optimales pour une faible conductivité thermique. En effet, de manière intuitive, une bonne conductivité thermique tendrait à s'opposer à l'établissement du gradient thermique.

La conductivité thermique se compose principalement de deux contributions : une contribution électronique et une contribution des phonons (quantum (ou paquet élémentaire) de vibration dans un solide cristallin):

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L$$

avec λ la conductivité thermique totale, λ_e la contribution des porteurs de charges et λ_L la contribution du réseau.

La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = LT\sigma$$

avec L le facteur de Lorentz. Dans les métaux, celui-ci est égal au nombre de Lorentz :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}$$

Cette valeur est généralement admise pour les semi-conducteurs étudiés en thermoélectricité, bien que dans une étude plus rigoureuse, L devrait dépendre du processus de diffusion des porteurs de charges ainsi que du niveau de Fermi.

En remplaçant λ par ces deux composantes et en appliquant la loi de Wiedemann-Franz, l'expression du facteur de mérite devient :

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{LT\sigma + \lambda_L} \text{ soit } ZT = \frac{S^2}{L} \frac{\lambda_e}{\lambda_e + \lambda_L}$$

Au vu de cette expression, il est évident que l'optimisation du facteur de mérite passe par la minimisation de la contribution des phonons à la conductivité thermique. Si celle-ci était rendue

négligeable par rapport à la contribution électronique, $ZT=1$ pourrait être obtenue pour $S=156 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ et $ZT=3$ pour $S=270 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ($ZT=3$ correspond à un coefficient de performance en réfrigération de 1,1 proche de celui d'un réfrigérateur à compression).

Cependant, cette minimisation ne doit pas se faire aux dépens de la conductivité électrique, puisque l'équation précédente montre clairement que ZT croît avec le facteur λ_e/λ_L et donc avec le facteur σ/λ_L . Ceci a conduit à la proposition de Slack de **rechercher des matériaux qui conduisent l'électricité comme un cristal et la chaleur comme un verre** "Phonon Glass Electron Crystal" (PGEC) [4]. Il est donc nécessaire de trouver des processus de diffusion sélectifs ayant une influence plus marquée sur la propagation des phonons que sur celle des porteurs de charge.

5.3. Diffusion des phonons

Les processus physiques responsables d'une diffusion importante des phonons les plus couramment utilisés en thermoélectricité sont nombreux, citons parmi ceux relatifs aux aspects structuraux:

- **Les matériaux à structure cristalline complexe**, ce qui favorise le nombre de modes de phonons optiques, la chaleur étant transmise principalement par les 3 modes acoustiques.

- **L'insertion d'atomes lourds dans des cages de la structure cristalline susceptibles de vibrer indépendamment du réseau** ("rattling" en littérature anglo-saxonne) et donc de créer de nouveaux modes de phonons.

- **La formation de solutions solides** entre différents matériaux de même type, pour lesquelles **l'augmentation du désordre** induit une diffusion importante des phonons par un phénomène de fluctuations de masse sur un ou plusieurs sites cristallographiques[5]. Ces fluctuations de masse peuvent aussi être dues à la présence de lacunes.

- **La diffusion des phonons par des impuretés ou des défauts ponctuels**[6-8], qui conduit à étudier la formation de matériaux « composites » (mélange d'un bon matériau thermoélectrique et d'un autre matériau neutre d'un point de vue thermoélectrique) ou des techniques de synthèses ou de mise en forme « exotiques » induisant des concentrations de défauts ponctuels importantes.

- **L'importance de la diffusion par les joints de grains, qui conduit à étudier des matériaux nanocristallins** dans le but de réduire le libre parcours moyen des phonons[9].

Notons que ces processus ne sont pas exclusifs et que plusieurs d'entre eux peuvent être créés dans un même matériau.

6. Anciens matériaux thermoélectriques:

Dès 1960, la plupart des matériaux thermoélectriques actuellement utilisés (voir table 1) étaient connus et leurs performances, liées à un facteur

de mérite thermoélectrique stagnant à la valeur 1, ont peu évoluées jusqu'en 1990. La seule application d'importance était basée sur Bi_2Te_3 pour le

refroidissement. On remarque également l'absence de matériaux dans le domaine 400-700K.

	Bi-Sb	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$	$(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$		PbTe	Te-Ag-Ge-Sb	Si-Ge
Type	n	n, p	n, p		n	p	n, p
T utilisation (T_u)	200	<300	~300-400	700	750	1000
ZT à T_u	1,1 (H)	0,8	0,9		0,8	1,1	0,6

Table 1: ZT des matériaux connus en 1960 à leur température optimale d'utilisation T_u (H signifie que cette valeur de ZT n'est obtenue que sous champ magnétique)

7. Matériaux thermoélectriques récents

L'utilisation des différents processus pour minimiser la conductivité thermique a conduit à une augmentation notable des valeurs de ZT depuis ~1995 dans plusieurs familles de composés [10], [11]. Remarquons de suite que le facteur de mérite des anciennes familles a pu être augmenté, mais surtout que la **découverte de nouvelles familles a non seulement accru ZT mais a étendu les domaines de température ou la thermoélectricité peut être utilisée**. La valeur maximale de ZT dans plusieurs familles dépasse 1,3 (soit 30% d'amélioration en ~10 ans). La meilleure valeur atteinte dans un matériau massif est actuellement de 1,7 [12]. Les courbes des meilleures

valeurs de ZT (T) actuellement obtenues dans des matériaux massifs sont reportées dans les figures 3 et 4 pour les types p et n respectivement.

Observons que les performances améliorées de ces nouveaux matériaux ont été obtenues - dans des structures cristallines complexes (clathrate, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, phases de Chevrel, oxydes à désaccord de paramètres ("misfits"), - par la présence de cages vides dans la structure (skutterudites, clathrates, pentatellures ..), - avec des défauts de stœchiométrie (skutterudites, Zn_4Sb_3 , oxydes), - par des substitutions atomiques élaborées (semi-Heusler).

Nous allons brièvement examiner quelques cas.

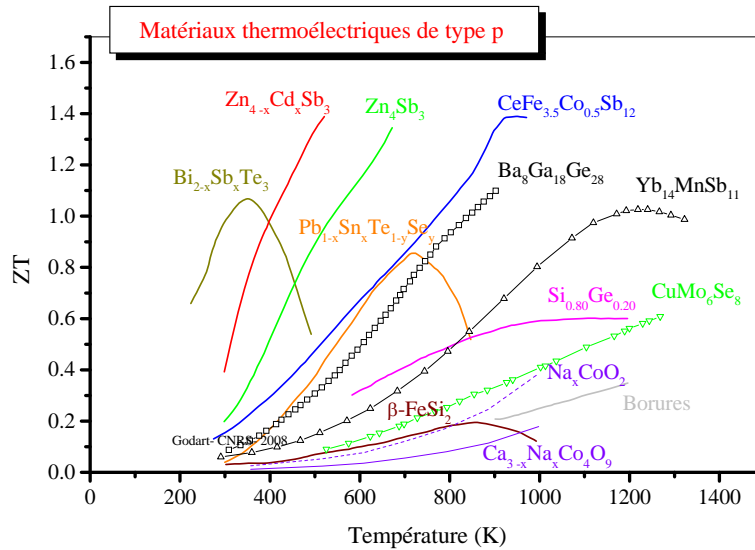


Figure 3: Plus grandes valeurs de ZT pour les matériaux de type p (non exhaustifs)

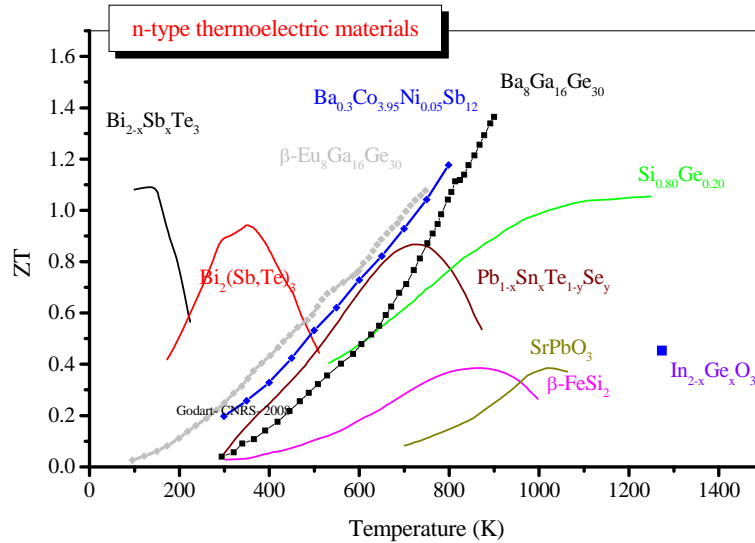


Figure 4: Plus grandes valeurs de ZT pour les matériaux de type n (non exhaustifs)

7.1. Matériaux à cage et paramètres de déplacements thermiques

Dans les structures, le mouvement des atomes n'est nul qu'à température nulle. A température finie, les atomes se déplacent et l'écart quadratique moyen de ce déplacement constitue le paramètre de déplacement thermique (ADP anglo-saxon) / [13]. Ces déplacements ne sont généralement pas isotropes et leur anisotropie est notée U_{ij} . Ces U_{ij} sont visualisés par les ellipsoïdes de mouvement de chaque atome sur son site. Un ADP isotrope U_{iso} peut être défini pour chaque site qui est l'écart quadratique moyen du déplacement moyenné dans toutes les directions de l'espace. Cette grandeur permet de comparer les mouvements des différents atomes de la maille. Le plus grand soin doit être apporté soit dans la détermination des ADP à 300K (neutrons ou rayons X de courtes longueurs d'onde) soit dans l'utilisation de valeurs publiées à 300K (les ADP peuvent intégrer les erreurs d'affinement). En général, les U_{iso} tendent vers zéro lorsque la température tend vers zéro. Si ce n'est pas le cas ceci peut traduire un désordre statique sur le site. Ces ADP sont aussi utiles dans les matériaux à cage tels que LaB_6 (Figure 5).

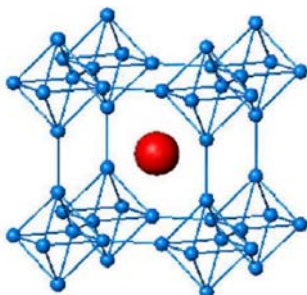


Fig. 5: Structure de LaB_6 : l'atome de La ● est entouré de groupements B_6 ●. La est traité comme un oscillateur d'Einstein dans un solide de Debye de B.

La chaleur spécifique de LaB_6 a été calculée à partir des ADP des atomes La et B: l'atome La étant considéré comme un oscillateur d'Einstein dans un solide de Debye de B. La valeur minimale possible de la conductivité thermique du réseau $\sim \lambda_L = 1/3 C_v v_s d$ ou C_v est la chaleur spécifique estimée par la loi de Dulong et Petit

$$C_{T \rightarrow \infty} \rightarrow 3R = 3N_A k_B$$

v_s la vitesse du son dans le matériau
 d le libre parcours moyen des phonons.

$$C_v = f C_D + (1-f) C_E$$

ou f est la fraction d'atomes contribuant au réseau de Debye et $(1-f)$ celle des oscillateurs d'Einstein:

$$C_D = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$C_E = 3N_A k_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(1 - e^{\theta_E/T})^2}$$

Les matériaux TE à cage ont une structure rigide, responsable de la conductivité électrique, et possédant de larges cages vides. Lorsque ces cages sont remplies avec des atomes lourds, ceux-ci, faiblement liés à la structure, peuvent vibrer de manière incohérente ("rattling") par rapport au réseau (C_D) et introduire de nouveaux modes de vibrations et une contribution (C_E).

Les deux familles de matériaux à cage les plus étudiés et ayant conduit à une augmentation significative de ZT sont les skutterudites de type $A_y M_4 X_{12}$ (A élément électropositif, M un métal d et X=P, As, Sb) et les clathrates intermétalliques de type $A_8 Y_{16} X_{30}$ (X et Y étant présentement Ga et Ge).

7.1.a. Skutterudites $A_yM_4Sb_{12}$

Dans cette série de matériaux nouveaux, la plus étudiée depuis 10 ans, l'atome électropositif A inséré dans la structure skutterudite cubique binaire type $CoAs_3$ conduit à une structure cubique remplie $A_yM_4Sb_{12}$.

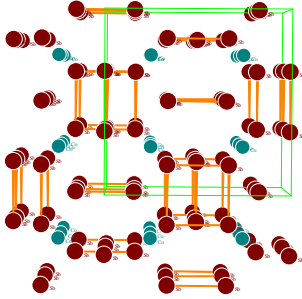


Fig. 6: cage dans la structure de CoX_3

Des atomes de degré d'oxydation variable peuvent être insérés (monovalents K, Na, divalents Ca, Sr, Ba, trivalents La, Ce, Pr, Nd, Th, U, valence mixte avec Yb / [14]). le taux d'occupation du site de A dépend de la nature de A (~1 avec K, Na, il est inférieur à 1 avec les terres rares) mais dépend aussi fortement de la nature du métal M.

On a donc au moins 2 effets pouvant affecter λ_L : l'atome A étant peu lié, peut vibrer dans la cage, ce qui a été observé par diffraction de neutrons avec des paramètres de déplacement thermique (facteurs de Debye-Waller) environ trois fois plus élevés pour la terre-rare que pour le pnictogène ou le métal M (Fig. 7) / [15] et un taux de lacunes variables dans $A_y(Fe,Co)_4Sb_{12}$.

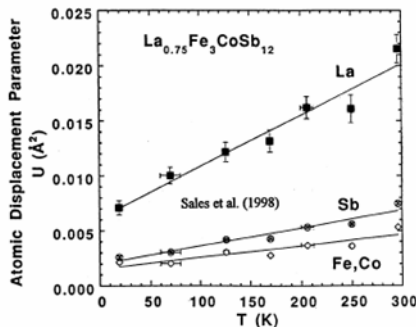


Figure 7: Paramètres de déplacement atomique dans la skutterudite $La_y(Fe,Co)_4Sb_{12}$ / [16].

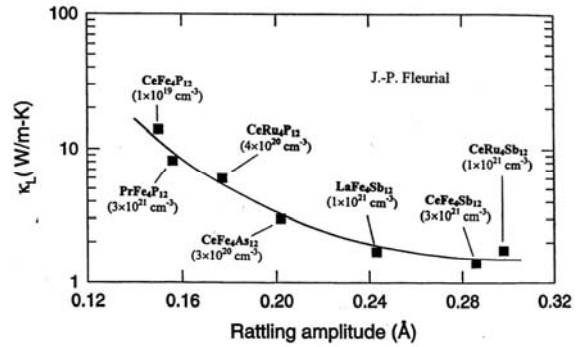


Fig. 8: Conductivité thermique en fonction de l'amplitude du rattling / [17].

La conductivité thermique est fortement abaissée dans la structure ternaire remplie par rapport à celle des binaires et les plus faibles valeurs de λ_L ont été observées dans les antimoniures, c'est à dire lorsque la cage est la plus large et donc la possibilité de "rattling" la plus forte.

Dans le modèle phénoménologique de Sales / [18], [19] l'atome "rattler" est un oscillateur d'Einstein (oscillateur harmonique localisé) le reste du réseau est un solide de Debye.

Par des substitutions adéquates permettant de conserver le caractère semi-conducteur / semi-métallique, les valeurs de ZT sont fortement améliorées depuis ~0,4 à 700K dans $CoSb_3$ à des valeurs supérieures à 1 dans plusieurs séries de type p ou n (une caractéristique intéressante de cette famille).

La possibilité d'obtenir des valeurs élevées de ZT dans un même domaine de température et pour des matériaux proches chimiquement et donc des comportements assez équivalents en fonctionnement est un point intéressant de cette série pour des applications.

7.1.b. Clathrates de type $A_8Ga_{16}Ge_{30}$ (A=Ba, Eu)

Les clathrates sont des composés formés par inclusions de molécules d'une espèce dans des cavités d'un réseau cristallin d'une autre espèce et sont donc des matériaux à cage.

La famille des clathrates intermétalliques / [20] dérivés du binaire A_8X_{46} (X=Si, Ge) comporte de nombreuses structures formées à partir de polyèdres complexes / [21]: les atomes X forment des nano-cages (polyèdres divers X_{20} , X_{24} ,...) remplies par l'élément électropositif A (Fig. 9).

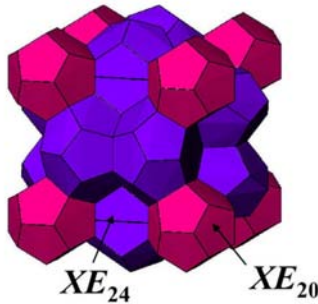


Figure 9: Les 2 types de polyèdres X20 et X24 autour de A dans les clathrates $A_8Ga_{16}Ge_{30}$ de type I.

La structure de type I est formée de 2 polyèdres X_{20} et 6 X_{24} mais conduit à un caractère métallique. Pour obtenir l'état semi-conducteur, il faut substituer l'élément X (Si ou Ge) par un élément accepteur des électrons du métal A. Si A est un élément divalent ceci nécessite de remplacer 16Ge par du Ga et on arrive à un matériau semi-conducteur $A^{2+}_8Ga_{16}Ge_{30}$ (structure cubique, groupe d'espace $Pm\bar{3}n$). Dans $Eu_2Ba_6Cu_4Si_{42}$ le Ba de plus grande taille occupe la cage X_{24} (Fig. 10).

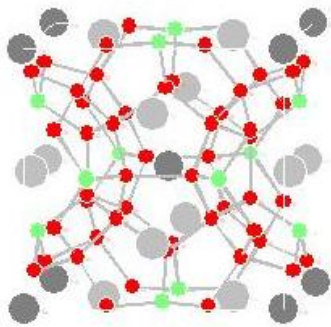


Fig. 10: Structure d' $Eu_2Ba_6Cu_4Si_{42}$ (●Eu, ●Ba, ●Cu, ●Si) / [21]/

Dans ces cages X_{24} , les atomes insérés ont une grande amplitude de mouvement (voir les ellipsoïdes de mouvement de Sr dans $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ - Fig. 11) .

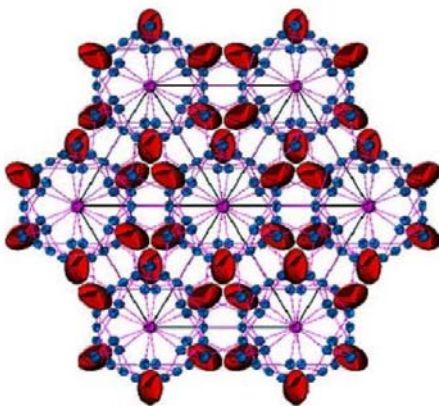


Fig. 11: Vue selon l'axe 111 des ellipsoïdes de mouvement de Sr dans $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ / [22]/.

En conséquence, la valeur d'ADP sur le site Sr2 est très supérieure à celle sur le site Sr1 (voir Fig. 12). La

forte composante résiduelle à basse température est liée au désordre statique sur le site.

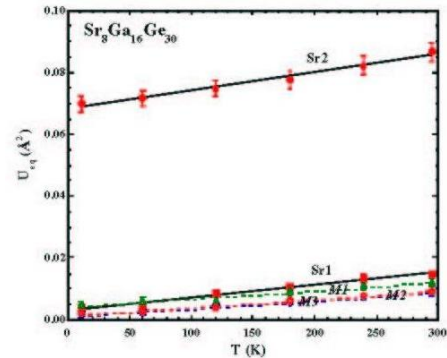


Fig.12: Valeurs d'ADP pour les différents sites dans $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$.

L'effet de ces cages est de diminuer la conductivité thermique à des valeurs aussi faibles que dans les verres ou la silice / [23]/. A l'heure actuelle, la structure de type I est la seule ayant conduit à des valeurs de $ZT \geq 1$ / [24], [25]/.

D'autres substitutions iso-électroniques (Al, In) conduisent aussi à des matériaux semiconducteurs. Il est aussi possible de jouer sur la stœchiométrie par exemple $Eu_8Ga_{16+x}Ge_{30-x}$ ou non-isoélectroniques telles que Zn qui conduit à insérer des lacunes [] pour compenser les charges dans $Ba_8Zn_xGe_{46-x-y}[]_y$ / [26]/. Seuls les composés à base d'euporium ou de baryum ont conduit aux valeurs élevées de ZT présentées dans les figures 3-4. Le contrôle de la stœchiométrie est particulièrement critique non seulement pour les propriétés thermoélectriques mais aussi pour la présence de phases parasites. La chimie de ces composés est loin d'être exhaustivement étudiée, en particulier est il ou non possible d'insérer une terre rare trivalente ? Les corrélations entre propriétés chimiques et structurales avec les propriétés thermoélectriques nécessitent d'autres investigations. Il y a également très peu de travaux sur les clathrates à base d'Al ou d'In qui pourraient conduire à de nouveaux matériaux thermoélectriques. La richesse de ces phases apparaît dans la table 2.

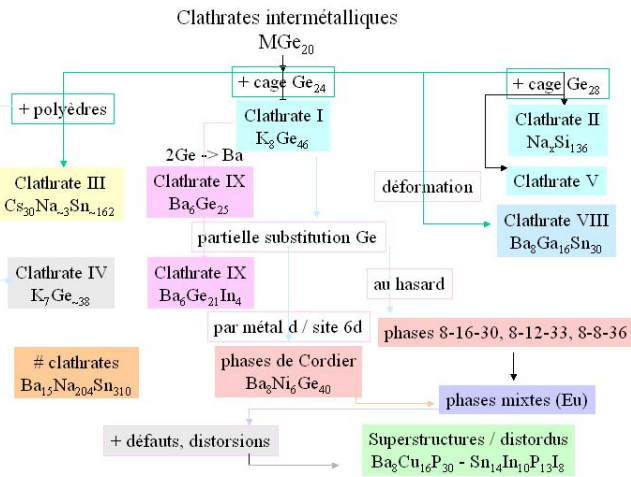


Table 2: Filiation structurale des clathrates

7.1.c. Penta- Hexa-tellurures

Trois séries de penta-tellurures ont été examinées pour la thermoélectricité: Tl_2MTe_5 ($M=Sn, Ge$) (Fig. 13), Re_2Te_5 (Fig. 14) et Ag_9TlTe_5 . L'hexa-tellurure Tl_9BiTe_6 possède aussi des propriétés thermoélectriques remarquables.

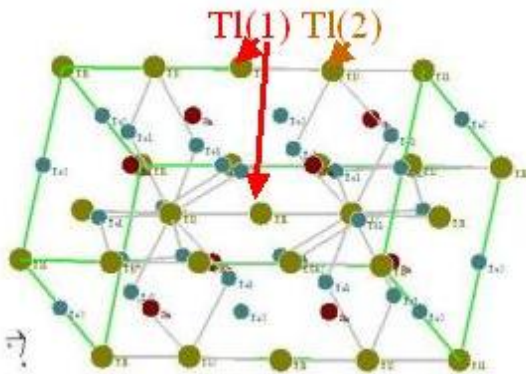


Fig. 13: Structure de Tl_2SnTe_5 - le site Tl(1) n'a pas de voisins proches comme Tl(2).

Dans la première série un des sites de Tl (site 1) possède des facteurs de déplacement anormalement élevés par rapport aux autres sites Tl(2), Te et Sn (analogue de la Fig. 7 pour les skutterudites). Des valeurs raisonnablement élevées $ZT \sim 0,6$ à 300K [27] ont été obtenues sans que les possibilités offertes par les solutions solides ne semblent avoir été explorées. Cette série de matériaux souffre cependant, au niveau environnemental, de comporter un fort taux de tellure et de thallium et de n'avoir de bonnes valeurs de ZT que dans le type p. Dans la deuxième série, le composé avec 84 atomes par cellule unitaire orthorhombique (Gr. esp. Pbcn) a une structure présentant des similitudes avec les phases de Chevrel (clusters octaédriques $[Re_6]$ et de larges cages vides pouvant insérer des atomes (Fig.: 16a, b). La conductivité thermique y est très faible et décroissante avec la température à la différence des alliages type Bi_2Te_3 et la mobilité électronique élevée. Les types n et p sont réalisables selon les dopages. Un autre penta-tellurure

de structure complexe est Ag_9TlTe_5 qui possède aussi une conductivité thermique particulièrement faible (Fig. 14) et en conséquence un $ZT = 1,23$ à 700K.

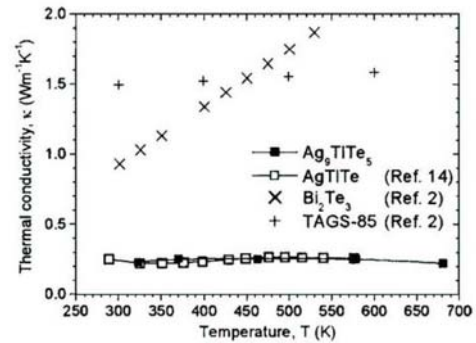


Fig. 14: Conductivité thermique de Ag_9TlTe_5 (réf. [28]).

La structure de l'hexa-tellurure Tl_9BiTe_6 est une variante désordonnée de Tl_5Te_3 qui présente une faible conductivité thermique et un ZT de 1,2 à 500K dans un domaine de température où les Bi_2Te_3 deviennent inefficaces (Fig.15).

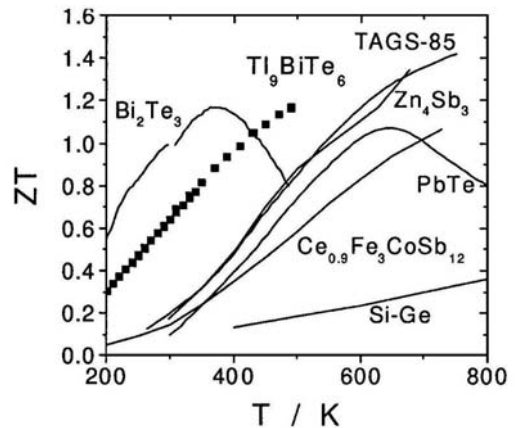


Fig. 15: ZT de Tl_9BiTe_6 comparée à d'autres matériaux dans le domaine [200-700K] (réf. [29]).

Le potentiel de ces matériaux, sauf réserve environnementale, peu étudiés, semble donc intéressant.

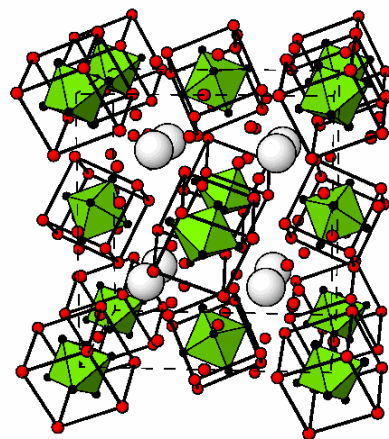


Fig. 16 a) Structure de $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ (cluster $[\text{Re}_8]$ entouré de 8 Te ● et cage O pouvant être inséré)

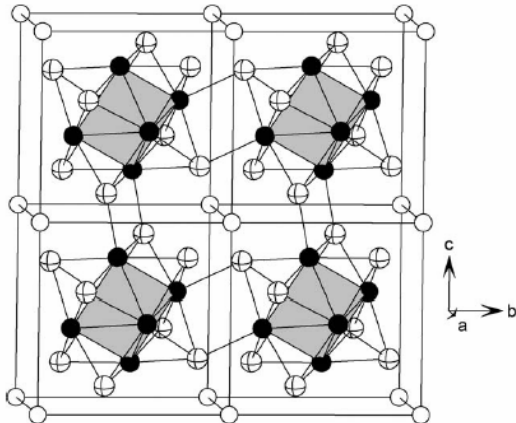


Fig. 16 b) Structure de Mo_6X_8 (Mo: ●, X: ○, les sites vides ○ peuvent être occupés par Pb, Cu etc..)

7.1.d. phases de Chevrel

La structure des phases de Chevrel est composée d'un réseau tri-dimensionnel de clusters pseudo-cubiques Mo_6X_8 (X=S, Se, Te) (Fig. 16b) et grâce à la versatilité de la structure comporte de nombreux représentants. Ces clusters laissent des cavités ou des canaux à travers la structure qui peuvent être intercalés par divers éléments permettant de modifier les propriétés depuis l'état métallique dans Mo_6X_8 (nombre d'électrons de valence par cluster $\text{VEC}=20 = 6*6$ électrons dus au Mo - $8*2$ électrons par l'élément X) vers un état semi-conducteur qui se produit pour un VEC de 24. Les conditions pour des propriétés thermoélectriques sont donc rassemblées et un ZT de 0,6 à 1150K découvert dans $\text{Cu}_{3,1}\text{Mo}_6\text{Se}_8$ de la série $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ (M= Cu, Cu/Fe, Ti) [30]. D'autres composés de cette série ont des facteurs de puissance élevés $\text{Ti}_{0,3}\text{Mo}_5\text{RuSe}_8$ [31] ou $(\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8)_{1-x}(\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8)_x$ [32] ce qui montre le potentiel de cette série pour découvrir de nouveaux matériaux thermoélectriques de type p ou n et stables à très hautes températures (~1200K), potentiel accru par la possibilité de remplacer Mo par Ru, Rh, Re.

7.1.e. phases à clusters Mo_9

Dans ces phases à clusters basées sur les motifs $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$, présentant des structures à tunnel l'insertion d'atomes (Ag, Cs, Cl,) dans des cages (figure 17) [33],[33] conduit à des composés semiconducteurs ou semi-métalliques selon le nombre d'électrons par clusters. Ces différentes caractéristiques seraient donc favorables pour les propriétés thermoélectriques qui n'ont cependant pas été étudiées présentement.

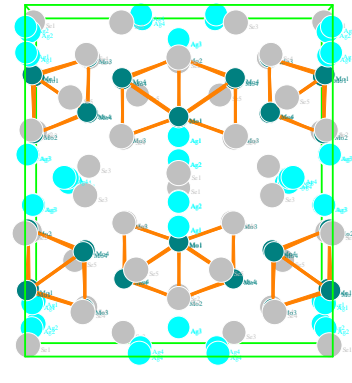


Fig. 17: Structure de $\text{Ag}_{3,6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ (●Mo, ●Se, ●Ag), — clusters de Mo.

De nombreuses autres familles structurales possèdent probablement des cages vides dans lesquelles l'insertion d'atomes de divers degré d'oxydation pourrait permettre un passage d'un état métallique à semiconducteur, un préalable pour des propriétés thermoélectriques.

7.2. Phases lacunaires

7.2.a. Semi-Heusler

La structure des phases de Heusler (Fig.18) X_2YZ (Gr. esp. $Fm\bar{3}m$ consiste en 4 réseaux cubique face centrée interpénétrés aux points $A=(0, 0, 0)$, $B=(1/4, 1/4, 1/4)$, $C=(1/2, 1/2, 1/2)$, et $D=(3/4, 3/4, 3/4)$, avec une occupation des sites $A=Y$, $B=D=X$, and $C=Z$. Si un des sites équivalents $(1/4, 1/4, 1/4)$ ou $(3/4, 3/4, 3/4)$ est vide, la phase semi-Heusler XYZ (Gr. esp. $F\bar{4}3m$) se forme.

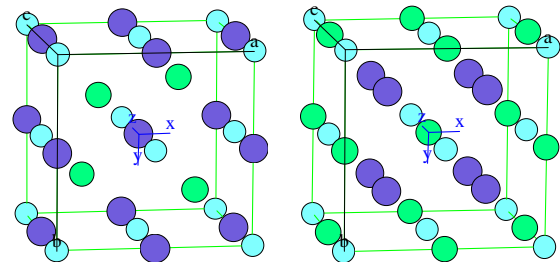


Fig. 18: Structures des phases de Heusler - semi Heusler NiSnZr (gauche) et Heusler Ni_2SnZr (droite) (● Sn, ● Zr, ● Ni).

Parmi ces composés, ceux avec 18 électrons de valence ont une structure de bande de type semiconducteur et de forts coefficients Seebeck. La diminution de la conductivité thermique est alors obtenue par des substitutions complexes favorisant la diffusion des phonons par les fluctuations de masse.

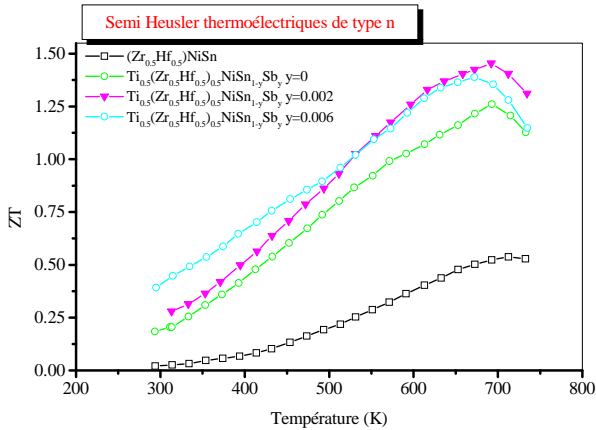


Fig. 19: Effet de diverses substitutions dans le semi Heusler ZrNiSn.

Par exemple, partant de TiNiSn ($ZT < 0,4$ à 750K) et de ZrNiSn le composé, de type n, $Hf_{0,5}Zr_{0,5}Ni_{0,8}Pd_{0,2}Sn_{0,99}Sb_{0,01}$ présente un maximum de ZT à 800K de 0,7 et le composé de type n $Ti_{0,5}(Zr_{0,5}Hf_{0,5})NiSn_{0,98}Sb_{0,02}$ possède un $ZT > 1,4$ à 700K [34].

D'autres systèmes tels que VFeSb, dont le ZT à 900K est de 0,11 avant toute substitution, ont été l'objet d'un travail conséquent [35] mais mériteraient une étude complémentaire des solutions solides possibles. Les intérêts de ce système étant de conduire à des ZT prometteurs (0,4 à 600K pour une substitution simple $V_{0,95}Ti_{0,05}FeSb$ dans le type p. Dans cette série, les composés de type LnPdSb (Ln=Sr, Y ou une terre rare, particulièrement Er) possèdent des coefficients Seebeck très forts à basse température (< 300K) [36], [37] qui pourraient conduire par l'étude de substitutions à des composés intéressants pour la réfrigération.

7.2.b. Zn_4Sb_3

Zn_4Sb_3 existe sous 3 variétés: α stable en dessous de $-10^\circ C$, β de $-10^\circ C$ à $+492^\circ C$ et γ de $492^\circ C$ au point de fusion à $566^\circ C$. La phase β a permis d'obtenir des matériaux avec de fortes valeurs de ZT en type p avec des maxima de 1,25 à $\sim 650K$ dans β - Zn_4Sb_3 augmentant par substitution à $ZT=1,4$ à plus basse température $\sim 525K$ dans $Zn_{3,2}Cd_{0,8}Sb_3$. L'observation de lacunes et d'interstitiels sur le site de Zn et de 2 types d'atomes Sb (ions sphériques Sb^{3-} et dimères Sb^{4-}) entraînent un désordre important (en fait la composition est plutôt $Zn_{6-\delta}Sb_5$) qui contribue à la diminution de la conductivité thermique [38]. Un mode de phonon a été associé aux dimères de Sb [39].

Les propriétés structurales et TE en fonction de la température sont résumées ci dessous:

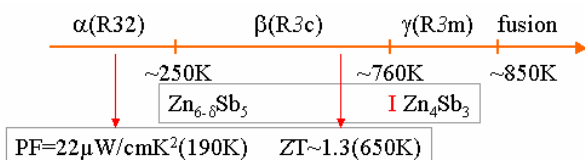


Fig.20: Schéma des structures et propriétés TE de " Zn_4Sb_3 ".

Il ne semble pas que des dopages différents permettent d'obtenir le type n.

7.3. Solutions solides complexes dérivés d'anciens matériaux

7.3.a. dérivés de Bi_2Te_3

A basse température, les propriétés thermoélectriques de $CsBi_4Te_6$ dopé par 0,05% de SbI_3 équivalent celles des anciennes compositions des alliages $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ avec un $ZT \sim 0,8$ à 225K susceptibles d'être utilisées pour la réfrigération [40].

Dans le système $(Bi_{0,25}Sb_{0,75})_2Te_3$ dérivé de Bi_2Te_3 , l'archétype des thermoélectriques utilisés dans des applications "niche" en réfrigération, la croissance de monocristaux fortement dopés a conduit à l'obtention de valeurs très supérieures à la valeur $ZT \sim 0,8-0,9$ autour de la température ambiante anciennement obtenue. Les meilleurs valeurs en type n concerne des cristaux de $(Bi_{0,25}Sb_{0,75})_2Te_3$ dopé fortement avec 0.07 % (en masse) I, 0.02 % Te, et 0.03 % CuBr [41] et un ZT de 1,1₃ à $\sim 300K$. Tandis que le dopage par 8% en masse de Te conduit à un type p avec un ZT de 1,4 aux mêmes températures [42]. L'effet d'un taux de Te avait été précédemment étudié ainsi que les effets de texturation induits par extrusion à différentes températures dans $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ [43]. Par contre, l'addition de quelques % en masse de PbTe dans $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ ne conduisait pas à une amélioration de ZT à $\sim 300K$.

$K_2Bi_8Se_{13}$ forme deux phases : α - $K_2Bi_8Se_{13}$ (triclinique, gr. $P-1d$) et β - $K_2Bi_8Se_{13}$ (monoclinique, gr. $P 21/m$). La phase β (Fig. 21) possède une architecture faite de fragments de Bi_2Te_3 , CdI_2 et $NaCl$, et une occupation mixte de sites par K/Bi [44]. Tous les sites S, Se sont à occupation mixte, la représentation fig. 21 basse tient compte de l'occupant majoritaire du site.

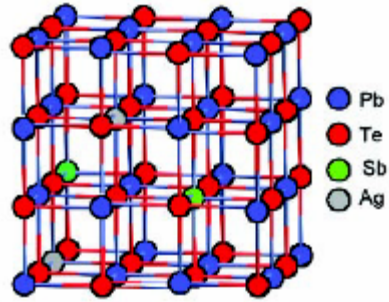
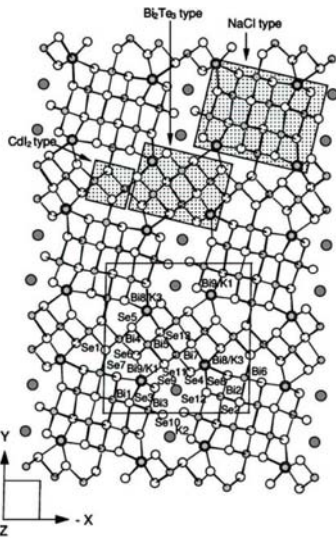


Fig. 22: Structure cubique de $AgPb_mSbTe_{2+m}$

Des valeurs plus faibles ont été observées dans les échantillons déficitaires en Ag et recuits: $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ ($ZT= 1,07$ à 670K pour $x= 0,4$, ou $ZT=0,33$ pour $x=0,3$). La microscopie en transmission à haute résolution montrait des nano-cristaux de phase riche en Ag-Sb dans une matrice riche en Pb-Te, que d'autres auteurs présentaient comme des nano-clusters de $AgPb_3SbTe_5$ dans la matrice de $PbTe$ / [46]/. De tels nano-phases pourraient être responsables des valeurs élevées de ZT prédites théoriquement et observé dans des super-réseaux de puits quantique, ou de "nano dots", etc.. (voir ci dessous nano-matériaux). Le contrôle difficile de la nature, taille et dispersion de ces nano-phases pourraient être responsables de la disparité des résultats de la littérature. Le rôle des recuits n'a pas été élucidé ni d'un éventuel cyclage en température qui pourrait induire un grossissement de ces nano-objets.

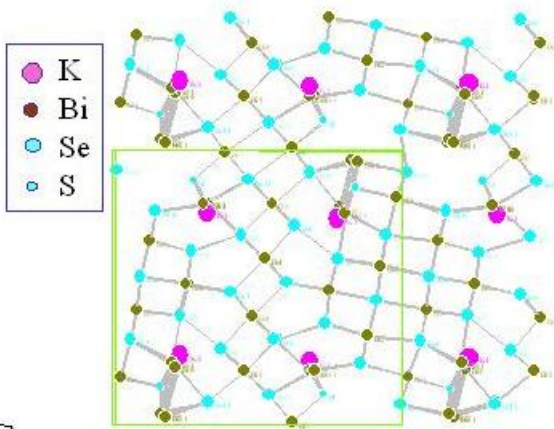


Fig. 21: Structure de β - $K_2Bi_8Se_{13}$

La conductivité thermique γ est très faible (structure complexe, atomes d'alcalin vibrant dans les tunnels), les dopages accroissent le coefficient Seebeck (type n) mais les valeurs actuellement atteintes de ZT sont insuffisantes pour être compétitives pour des applications en refroidissement. Des solutions solides pourraient améliorer ces valeurs et aussi conduire à des matériaux de type p.

7.3.b. dérivés de $PbTe$ et TAGS (Te - Ag - Ge - Sb)

La série de matériaux de structure cubique ($Fm\bar{3}m$) $AgPb_mSbTe_{2+m}$ dopé a donné naissance à des semiconducteurs de type n avec de fortes valeurs de ZT lorsque $m=10$ ($ZT=1$ à 700K) ou $m=18$ ($ZT=2,2$ à 800K) / [45] /.

7.4. Autres matériaux intermétalliques

Récemment plusieurs composés à base d'antimoine ont présenté de bonnes caractéristiques thermoélectriques, cette caractéristique semble due à la propriété de Sb de diffuser les phonons de manière plus efficace qu'un ion plus léger de même configuration électronique (nous avons déjà parlé des skutterudites et de Zn_4Sb_3). De plus, les matériaux constitués de métalloïdes et d'éléments légèrement plus électropositifs (phases de Zintl) semble avoir de grands ZT .

7.4.a. $Yb_{14}MnSb_{11}$

La structure tétragonale d' $Yb_{14}MnSb_{11}$ $I4_1/acd$ complexe (Fig. 23) formé de diverses unités structurales, la flexibilité pour accommoder divers éléments (laissant ouverte la possibilité d'amélioration ultérieure) ont conduit à l'obtention d'un ZT supérieur à 1 dans ce matériau de type p / [47] /. La caractéristique essentielle est d'avoir le maximum de ZT à plus hautes températures que les skutterudites et avec un ZT fortement accru par rapport aux matériaux à base de Si-Ge ou aux meilleures valeurs actuelles dans les phases de Chevrel.

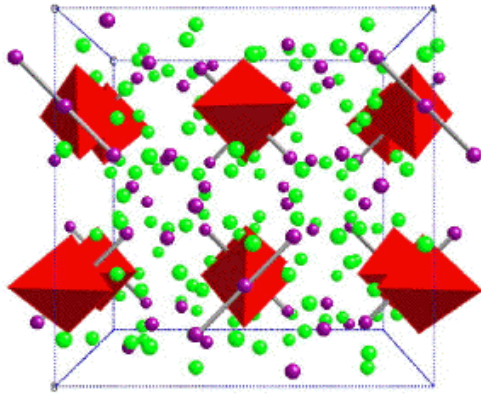


Fig. 23: Structure cristalline de $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

7.4.b. $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ ($x=1,5$ et $1,6$)

La structure Ir_3Ge_7 (Gr. esp. $\text{Im}\bar{3}\text{m}$) des composés $\text{Nb}_3\text{Te}_{7-x}\text{Sb}_x$ / [48] / et $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ ($x=1,5$ et $1,6$) / [49] / forme des chaînes infinies dans les trois directions. $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ n'existe que pour des VEC compris entre 51 et 56, une valeur de 55 étant un pré-requis pour obtenir un état semi-conducteur. Avec un ZT de 0,8 à 1050K, $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ est supérieur aux meilleurs matériaux de type p à base de Si-Ge.

7.4.c. autres composés de Sb

A la phase Mg_3Sb_2 de structure type $\alpha\text{-La}_2\text{O}_3$ inverse (Gr. esp. $\text{P}\bar{3}\text{m1}$) a été initialement attribué un ZT de 0,55 à 600K qui a été infirmé récemment avec un maximum de $\text{ZT}=0,21$ à 875K / [50] /. De plus la phase perd du Mg et s'oxyde au dessus de 900K en faisant un matériau peu prometteur pour des applications thermoélectriques.

La structure de CaZn_2Sb_2 est la même que celle de Mg_3Sb_2 et le matériau s'oxyde aisément (le produit final contient ~90% de phase CaZn_2Sb_2). Ses propriétés thermoélectriques sont assez proches de celles de Zn_4Sb_3 sauf pour la conductivité thermique plus forte, probablement due à sa structure cristalline simple, avec un ZT de 0,5 à ~770K / [51] /.

7.4.d. $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$

Dès les années 1960, l'Institut Ioffe montre que les composés Mg_2X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) sont semiconducteurs avec des propriétés de la structure de bandes devant favoriser des propriétés thermoélectriques. Divers types de substitution (Si, Ge, Sn, Al, Ca, Sb ...) ont été testés, le meilleur résultat étant obtenu lorsque la différence de masse contribue à diminuer la conductivité thermique, c.à.d. avec Si-Sn / [52] /. La meilleure valeur de ZT ~1.1 à 800K était obtenue en 2006 dans le même Institut / [53] /.

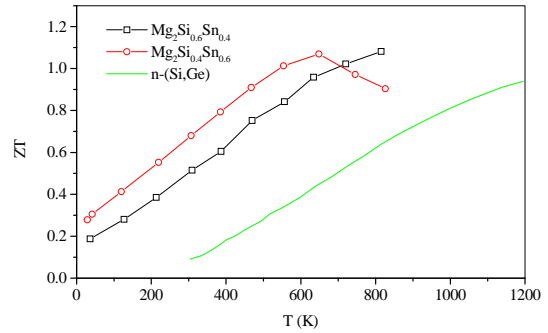


Fig. 24: ZT de $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ comparé au meilleur ZT de (Si,Ge) de type n

7.5. Oxydes

L'avantage principal attendu des oxydes réside dans leur stabilité chimique en atmosphère oxydante, encore que beaucoup d'oxydes voient leurs propriétés changer selon la P_{O_2} . Si de nombreux oxydes possèdent de grands coefficients Seebeck ($S > 100 \mu\text{V/K}$), de faibles conductivités thermiques ($\sim 1 \text{W/K.m}$) leurs performances sont actuellement limitées par des résistivités électriques beaucoup plus fortes que dans les matériaux TE précédemment décrits.

7.5.a. cobaltites

Parmi les oxydes de type p les plus prometteurs, les cobaltites à base de couches conductrices de CoO_2 (de type CdI_2) ont été le point de départ de l'intérêt pour les oxydes en thermoélectricité avec Na_xCoO_2 : un oxyde métallique avec un fort coefficient Seebeck / [54] /.

7.5.b. Oxydes à misfit

Parmi ces cobaltites, le composé en couches $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ appartient en fait à la famille des oxydes lamellaires à structure désaccordée / [55] / ("misfit" en littérature anglo-saxonne) de formule générale: $[\text{AO}]_n\text{RS}[\text{CoO}_2]_{b_1/b_2}$ comprenant des plans de CoO_2 (comme dans Na_xCoO_2) séparés par des couches AO de type NaCl (d'où la notation anglo saxonne RS Rock Salt) avec des valeurs possibles $n=2, 3$ et 4 . En décrivant le sous réseau CoO_2 (S_2) comme une monocouche NaCl, celle ci s'accorde au sous réseau (AO) (NaCl noté S_1) selon l'axe a mais se désaccorde selon b. Le rapport des axes b de S_1 et S_2 , soit b_1/b_2 indique l'incommensurabilité entre les deux mailles, dans le cas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ce rapport est de 1.625 (13/8) d'où la formule: $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{\text{RS}}[\text{CoO}_2]_{1.62}$.

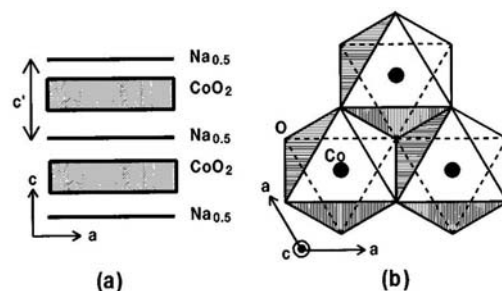


Fig. 25: Structure en couche (a) de Na_xCoO_2 et structure de la couche de CoO_2 (b)

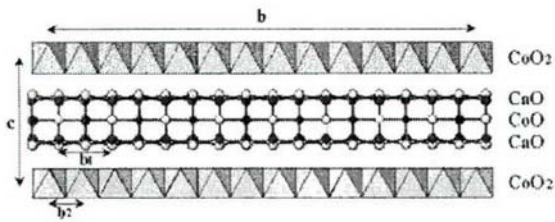


Fig. 26: Structure du composé à "misfit" $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($b \sim 8b_1 \sim 13b_2$)

La famille des oxydes lamellaires à structure désaccordée est particulièrement vaste (choix sur n et sur A , par exemple Ca , Bi , Sr ,... et remplacement de Co par Rh , ...) et de nombreux nouveaux matériaux sont envisageables, mais les valeurs de ZT restent faibles actuellement [56], principalement à cause de la trop forte résistivité électrique.

La plus forte valeur de ZT dans un oxyde a été obtenue sur un monocristal de Na_xCoO_2 (valeur estimée ~ 1.2 à 800K) de petite taille. L'impossibilité de faire croître des cristaux de grande taille en quantité suffisante pour des applications en génération de courant a amené de nombreuses études sur l'utilisation de procédés de texturation (avec cependant l'inconvénient que la conductivité électrique dans les plans CoO_2 diminue par rapport au monocristal).

7.5.c. autres oxydes

D'autres familles d'oxydes ont également été étudiées pérovskites type ACoO_3 , manganites AMnO_3 , delafossite CuFeO_2 , YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$), ZnO , ruthénates ARuO_3 et A_2RuO_4 , In_2O_3 etc.. Les meilleures valeurs de ZT atteignent 0.4 en type p et 0.3 en type n dans les oxydes conventionnels et 0.56 dans les "misfits".

La structure du composé InO_3 (Ia-3) présente une alternance de plans (In) ordonnés et désordonnés (voir une projection 010, Fig. 27). La limite de solubilité du Ge n'est que de 0.5 atome %, pour les taux plus élevés le matériau forme un composite In_2O_3 + inclusions de taille micronique ($\sim 100 \mu\text{m}$) d' $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Dans ce composite la conductivité thermique est nettement abaissée et le ZT de 0.45 à 1243K est le meilleur actuellement observé dans un oxyde de type n [57].

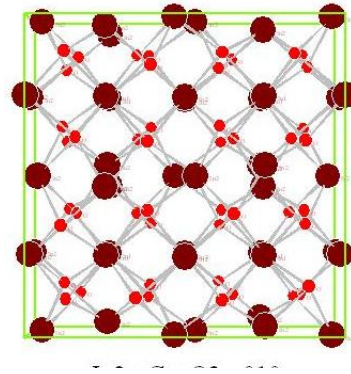


Fig. 27: Projection (010) de la structure d' In_2O_3

8. Nano-Matériaux Thermoélectriques

Les propriétés de transport dans les nano-structures et les macro-structures diffèrent notablement. La conductivité thermique des nano-structures telles que les super-réseaux (matériau alternant périodiquement des couches nanométriques de divers éléments ou substances) est plus faible que dans les matériaux massifs. Ceci constitue un aspect potentiellement positif pour la thermoélectricité. Cependant ces nano-structures, généralement obtenues par techniques de dépôts de films minces (épitaxie par jet moléculaire, cellules de Knudsen, laser pulsé, CVD) ne sont pas de taille à permettre des applications de grande taille, leurs faibles épaisseurs étant de plus peu compatibles avec l'établissement de gradients de température importants. Elles sont par contre adaptées au refroidissement en micro-électronique. Les propriétés de transport électronique sont aussi modifiées par les effets de dimensionalité sur la structure de bandes [58].

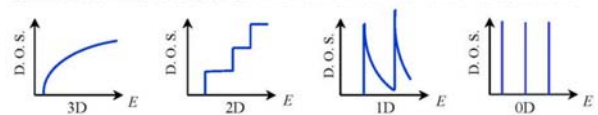


Fig. 28: Densité d'états pour un semiconducteur 3D, un puits quantique 2D, un nanofil ou nanotube 1D et un plot quantique 0D.

En résumé, alors que dans un matériau tridimensionnel, S , σ et λ étant reliés, il est difficile d'ajuster les trois quantités, dans les cas de plus basse dimensionalité, de nouvelles possibilités existent de les ajuster indépendamment. De plus, les nouvelles interfaces créées peuvent augmenter la diffusion des phonons plus que celle des porteurs de charges contribuant à l'accroissement de ZT .

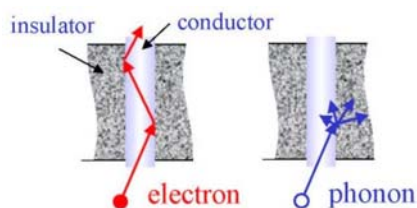


Fig. 29: Modèle proposé pour la diffusion des phonons et des porteurs de charge dans une structure 1D.

Il est assez remarquable que l'augmentation de ZT ait été prédite théoriquement avant d'avoir été observée expérimentalement.

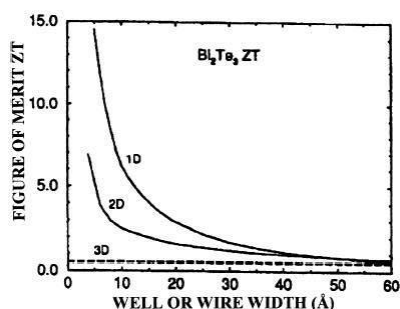


Fig. 30: Évolution de ZT calculée selon la dimensionalité.

Les preuves expérimentales des effets bénéfiques de diverses formes de nano-structures [59] concernent par exemple:

- des super-réseaux incluant de puits quantiques PbTe-PbSeTe [60] dans lesquels des valeurs de ZT de 1,6 étaient calculées (au lieu de ~0,4 pour l'alliage massif)

- des super-réseaux de $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ avec une valeur de ZT de 2,4 (au lieu de 1,0) [61]- une diminution de la conductivité thermique d'une matrice de Ge avec des inclusions de nano-fils de Si fonction du rayon de ces nano-fils [62],

- une augmentation de la valeur de ZT de différentes compositions de Bi_2Te_3 par addition de nano-poudres de Bi_2Te_3 , [63] ...

Ces deux derniers exemples, ainsi que le cas de $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ rapporté précédemment, montrent que l'étude de nano-composites pourrait permettre de bénéficier des performances thermoélectriques liées aux nano-tailles tout en pouvant disposer d'échantillons de tailles centimétriques, la mise en forme étant obtenue par pressage à chaud. Dans les études récentes cette mise en forme est généralement obtenue par Spark Plasma Sintering, une technique rapide évitant le grossissement des grains observés lors d'un pressage à chaud conventionnel.

Les prochaines années devraient être décisives pour la compréhension des mécanismes dans les nano-composites indispensable pour accroître les effets bénéfiques par rapport à ceux qui tendent à limiter les valeurs de ZT.

- 1 - T. Caillat, *et al.*, in Proceed. 23rd International Conference on Thermoelectrics- Adelaide, Australia 25 – 29 July 2004 (2004),
- 2 - G. D. Mahan, *et al.*, Physics Today, Vol.50, (1997), 42
- 3 - G. S. Nolas, *et al.*, (2001),
- 4 - G. A. Slack, Thermoelectric Handbook- Ed. Rowe DM- Chemical Rubber, Boca Raton FL (1995), 407
- 5 - B. Abeles, Physical Review, Vol.131, (1963), 1906
- 6 - J. Callaway, *et al.*, Physical Review, Vol.120, (1960), 1149
- 7 - P. G. Klemens, Physical Review, Vol.119, (1960), 507
- 8 - J. M. Worlock, Physical Review, Vol.147, (1966), 636
- 9 - G. S. Nolas, *et al.*, in Proceed. 21st conference on thermoelectrics (2002),
- 10 - D. M. Rowe, CRC Taylor & Francis (2005),
- 11 - G. S. Nolas, *et al.*, Springer series in Materials Science, 45, (2001),
- 12 - T. He, *et al.*, US Patent - US 2005/0229963 A1 (2005),
- 13 - J. D. Dunitz, *et al.*, Journal of Physical Chemistry, Vol.92, (1988), 856
- 14 - D. Bérardan, *et al.*, Journal of Alloys and Compounds, Vol.351, (2003), 18-23
- 15 - B. C. Chakoumakos, *et al.*, Acta Crystallographica, Vol.55, (1999), 341
- 16 - B. C. Sales, *et al.*, Physical Review B, Vol.56, (1997), 15081
- 17 - J. P. Fleurial, *et al.*, in Proceed. 16th International Conference on Thermoelectrics. 26-29 Aug. 1997 Dresden, Germany (1997), 1-11
- 18 - B. C. Sales, *et al.*, Journal of Solid State Chemistry, Vol.146, (1999), 528
- 19 - B. C. Sales, *et al.*, in Proceed. MRS 626, (2000), Z7.1.1
- 20 - J. S. Kaspar, *et al.*, Science, Vol.150, (1965), 1713
- 21 - Y. Mudryk, *et al.*, Journal of Physics : Condensed Matter, Vol.14, (2002), 7991-8004
- 22 - B. C. Chakoumakos, *et al.*, Journal of Alloys and Compounds, Vol.322, (2000), 127
- 23 - G. S. Nolas, *et al.*, Applied Physics Letters, Vol.73, (1998), 178
- 24 - H. Anno, *et al.*, in Proceed. 21st International Conference on Thermoelectrics- Long Beach, California, USA - Aug. 25-29 (2002), 77
- 25 - A. Bientien, *et al.*, in Proceed. 22nd International Conference on Thermoelectrics ICT2003, La Grand Motte, France, August (2003), 131
- 26 - E. Alleno, *et al.*, in Proceed. 5th European Conference on Thermoelectrics- ECT 2007- Odessa, Ukraine- Sept. 10-12 (2007), 108
- 27 - J. W. Sharp, *et al.*, Applied Physics Letters, Vol.74, (1999), 3794
- 28 - K. Kurosaki, *et al.*, Applied Physics Letters, Vol.87, (2005), 061919
- 29 - B. Wolfing, *et al.*, Physical Review Letters, Vol.86, (2001), 4350

- 30 - T. Caillat, *et al.*, Solid State Sciences, Vol.1, (1999), 535-544
- 31 - M. A. McGuire, *et al.*, Journal of Solid State Chemistry, (2006),
- 32 - A. M. Schmidt, *et al.*, Journal of Alloys and Compounds, Vol.431, (2007), 262
- 33 - P. Gougeon, *et al.*, Inorganic Chemistry, Vol.43, (2004), 1257
- 34 - N. Shutoh, *et al.*, in Proceed. 22nd International Conference on Thermoelectrics ICT2003, La Grand Motte, France, August (2003), 312
- 35 - L. Jodin, *et al.*, Physical Review B, Vol.70, (2004), 184207
- 36 - K. Mastronardi, *et al.*, Applied Physics Letters, Vol.74, (1999), 1415
- 37 - J. Oestreich, *et al.*, Journal of Physics : Condensed Matter, Vol.15, (2003), 635
- 38 - G. J. C. Snyder, Mogens; Nishibori, Eiji; Caillat, Thierry; Iversen, Bo Brummerstedt, Nature Materials, Vol.3, (2004), 458
- 39 - W. Schweika, *et al.*, Physical Review Letters, Vol.99, (2007), 125501
- 40 - D. Y. Chung, *et al.*, Science, Vol.287, (2000), 1024
- 41 - O. Yamashita, *et al.*, Journal of Applied Physics, Vol.95, (2004), 6277
- 42 - O. Yamashita, *et al.*, Journal of Applied Physics, Vol.93, (2003), 368
- 43 - S. J. Hong, *et al.*, Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, Vol.356, (2003), 345
- 44 - D. I. Bilc, *et al.*, Physical Review B, Vol.71, (2005), 085116
- 45 - K. F. Hsu, *et al.*, Science, Vol.303, (2004), 818
- 46 - H. Lin, *et al.*, Physical Review B, Vol.72, (2005), 174113
- 47 - S. R. Brown, *et al.*, Chemistry of Materials, Vol.18, (2006), 1873
- 48 - S. Wang, *et al.*, in Proceed. 21st International Conference on Thermoelectrics- Long Beach, California, USA - Aug. 25-29 (2002), 170
- 49 - F. Gascoin, *et al.*, Journal of Alloys and Compounds, Vol.in press, (2006),
- 50 - C. L. Condon, *et al.*, Journal of Solid State Chemistry, Vol.179, (2006), 2252
- 51 - D. Stark, *et al.*, in Proceed. 21st International Conference on Thermoelectrics- Long Beach, California, USA - Aug. 25-29 (2002), 181
- 52 - M. I. Fedorov, *et al.*, in Proceed. 22nd International Conference on Thermoelectrics ICT2003, La Grand Motte, France, August (2003), 142
- 53 - V. K. Zaitsev, *et al.*, Physical Review B, Vol.74, (2006), 045207
- 54 - I. Terasaki, *et al.*, Physical Review B, Vol.56, (1997), 12685
- 55 - A. C. Masset, *et al.*, Physical Review B, Vol.62, (2000), 166
- 56 - K. Koumoto, *et al.*, MRS Bulletin, Vol.31, (2006), 206
- 57 - D. Bérardan, *et al.*, Solid State Communications, Vol.146, (2008), 97
- 58 - M. S. Dresselhaus, *et al.*, Physics of the Solid State, Vol.41, (1999), 679
- 59 - T. C. Harman, *et al.*, Science, Vol.297, (2002), 2229
- 60 - L. D. Hicks, *et al.*, Physical Review B, Vol.53, (1996), R10493
- 61 - R. Venkatasubramanian, *et al.*, Nature, Vol.413, (2001), 597
- 62 - R. Yang, *et al.*, Physical Review B, Vol.72, (2005), 125418
- 63 - H. L. Ni, *et al.*, Journal of Alloys and Compounds, Vol.397, (2005), 317