

Propriétés thermoélectriques des oxydes de métaux de transition

Sylvie Hébert
 Laboratoire CRISMAT, UMR6508 CNRS et ENSICAEN
 6 Bd du Maréchal Juin
 14050 CAEN Cedex
 courriel: sylvie.hebert@ensicaen.fr

Introduction :

La découverte d'un pouvoir thermoélectrique élevé dans l'oxyde de cobalt lamellaire Na_xCoO_2 [1] a donné lieu à un regain d'activité dans la recherche de nouveaux oxydes thermoélectriques. L'intérêt des oxydes est que, dans la plupart des cas, ils peuvent être utilisés directement sous air, à température élevée.

Les oxydes n'avaient pas été beaucoup étudiés pour les applications thermoélectriques avant 1997 du fait de leur résistivité électrique souvent trop élevée. Depuis l'étude de Na_xCoO_2 , de nombreux articles théoriques ont montré que les corrélations électroniques pouvaient être bénéfiques, et améliorer le facteur de mérite des oxydes. Dans cette revue, nous décrirons d'abord les résultats obtenus dans les oxydes lamellaires de cobalt (Na_xCoO_2 et misfits), et les modèles développés pour analyser ces propriétés. Les propriétés des meilleurs matériaux thermoélectriques, autres que les oxydes lamellaires, seront ensuite résumées.

Rappel historique

Avant 1997, les meilleurs oxydes étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques étaient la prevoskite LaCrO_3 dopée au Sr pour le type p, ($ZT = 0.14$ à 1600K [2]), et $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ pour le type n, avec $ZT = 0.3$ à 1273K [3]. Dans les deux cas, ces matériaux sont de type semi-conducteur [2] ou semi-conducteur dégénéré [3]. En 1997, I. Terasaki et al. [1] a montré que Na_xCoO_2 possède un coefficient Seebeck élevé ($S = 80\mu\text{V/K}$ à 300K) tout en étant métallique ($\rho \sim 0.2\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ à 300K dans des cristaux). Le facteur de puissance obtenu est alors équivalent à celui de Bi_2Te_3 à 300K, avec $50 \cdot 10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$.

Na_xCoO_2 est un oxyde de cobalt lamellaire pouvant être décrit comme un empilement de plans CoO_2 composés d'octaèdres CoO_6 reliés par les arêtes et inclinés par rapport à l'axe c, séparés les uns des autres par des plans désordonnés de Na^+ (figure 1). Le réseau Co des plans CoO_2 forme un réseau triangulaire. Selon le taux de Na^+ , différentes structures cristallographiques existent, et des mises en ordre de Na^+ peuvent apparaître (pour $x = 0.5$ en particulier). La chimie et les propriétés de cette famille de composés lamellaires avaient été précédemment étudiées en détails à Bordeaux [4-5]. Les résultats obtenus par I. Terasaki et al. correspondent à $x \sim 0.7$.

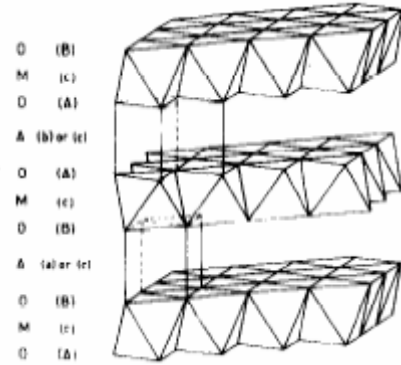


Figure 1 : Structure de Na_xCoO_2 [5]

Les mesures de conductivité thermique effectuées sur des polycristaux [6] (figure 2) ou des cristaux [7] montrent que ce matériau peut être décrit comme un 'Phonon glass / Electron crystal', avec $\kappa \sim 5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300K dans les cristaux [7].

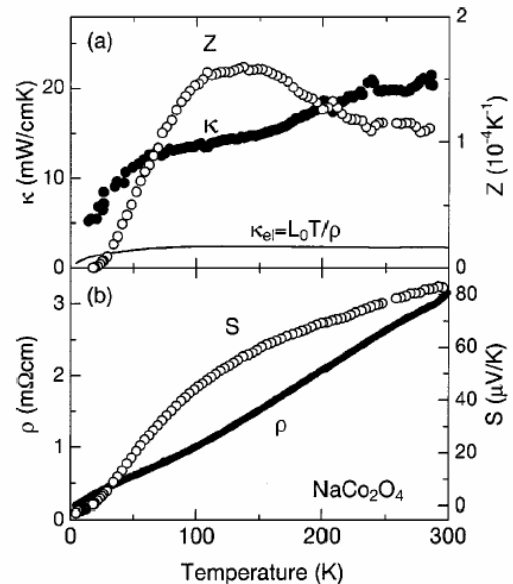


Figure 2 : Résistivité, coefficient Seebeck, conductivité thermique et facteur de mérite de polycristaux de Na_xCoO_2 [6]

Les mesures effectuées à haute T ont montré que S et ρ augmentent légèrement quand T augmente, conduisant à une amélioration du facteur de mérite et $ZT \sim 1$ à 800K [8] pour les cristaux. Du fait de la structure lamellaire de Na_xCoO_2 , les meilleurs résultats sont obtenus dans les cristaux,

pour lesquels la résistivité est la plus faible. Pour les polycristaux, $ZT \sim 0.4$ à 800K [8].

Plus récemment, Na_xCoO_2 a été étudié pour $x > 0.7$. M. Lee et al. ont montré [9] que cette famille de matériaux peut également être intéressante pour des applications basse T, avec un pic de $Z = 1.8 \cdot 10^3 \text{K}^{-1}$ à 80K , lié à un pic de S, proche de celui de CsBi_4Te_6 .

Modèles théoriques

Deux approches ont été utilisées pour expliquer les propriétés thermoélectriques de Na_xCoO_2 . La première est l'extension d'un modèle établi en 1976 par P. M. Chaikin et al., dérivé du modèle de Hubbard, et valable pour des systèmes à bande étroite, i. e. des particules localisées en interactions [10]. Le deuxième modèle tient compte de la structure de bandes particulière associée aux plans CoO_2 [11].

Si l'on considère le modèle de Hubbard, on peut montrer que dans la limite $T \rightarrow \infty$, le pouvoir thermoélectrique S est une mesure de l'entropie par porteur. On obtient donc la formule dite de Heikes :

$$S = \frac{-k_B}{|e|} \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) \quad (1)$$

avec x la concentration en porteurs [10]. Si l'on considère le spin des porteurs, un terme d'entropie supplémentaire doit être ajouté. Dans le cas d'un cation à valence mixte $M^{n+} / M^{(n+1)+}$, on obtient :

$$S = \frac{-k_B}{|e|} \ln\left(\beta \frac{1-x}{x}\right) \quad (2)$$

avec $\beta = \frac{2S_n + 1}{2S_{n+1} + 1}$, S_n et S_{n+1} étant les spins

de M^{n+} et $M^{(n+1)+}$ [12].

Ce calcul a été étendu au cas de Na_xCoO_2 , dans lequel les Co^{3+} ($3d^6$) et Co^{4+} ($3d^5$) sont supposés être en état bas spin. Dans ce cas, un terme d'entropie lié au remplissage des orbitales t_{2g} est à considérer [12]. La formule de Heikes généralisée est :

$$S = \frac{-k_B}{|e|} \ln\left(\frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x}\right) \quad (3)$$

où g_3 et g_4 sont les termes de dégénérescence de spin et d'orbitale ($g_3 = 1$ et $g_4 = 6$ dans le cas des états bas spin de Co^{3+} et Co^{4+}) [13] (figure 3).

Par rapport à la formule de Heikes classique, un excès de pouvoir thermoélectrique est donc obtenu, égal à $\sim 150 \mu\text{V/K}$. Cette formule permet de comprendre pourquoi des valeurs de S élevées sont obtenues dans Na_xCoO_2 . Cependant, elle n'est théoriquement valable que pour des porteurs localisés (mais Na_xCoO_2 est métallique) et dans la limite des hautes T.

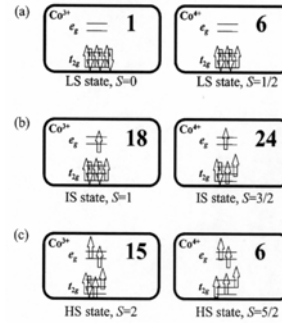


Figure 3 : Valeur des dégénérescences de spin et d'orbitale g_3 et g_4 des différents états de spin pour Co^{3+} et Co^{4+} [13]

Pour rendre compte de la coexistence de S élevé et de la métallicité, la structure de bande de Na_xCoO_2 a été calculée [11]. La symétrie rhomboédrique des plans CoO_2 induit une levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} en deux sous-niveaux e_g et a_{1g} (figure 4). Il y a alors deux types de porteurs, des porteurs légers (e_g) responsables de la métallicité, et des porteurs lourds (a_{1g}) avec un pic dans la densité d'états au niveau de Fermi qui induit un fort pouvoir thermoélectrique en considérant simplement la formule de Boltzmann pour S.

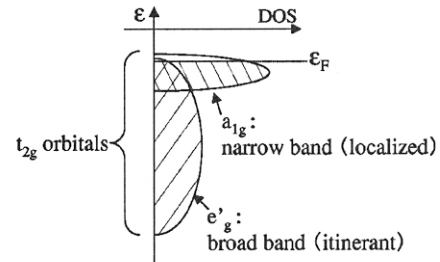


Figure 4 : Levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} des plans CoO_2 montrant les deux types de porteurs [14]

Plus récemment, de nouveaux modèles ont été proposés, permettant de faire le lien entre ces deux approches. Ainsi, M. R. Peterson et al. calculent la valeur de S, ρ et κ (partie purement électronique), en utilisant le formalisme de Kubo, et en considérant à la fois le terme de transport et la limite haute T entropique [15]. Ce modèle permet de décrire la forme des $S(T)$, croissante à basse T, et qui sature assez rapidement en température.

Comme nous le verrons par la suite, la formule de Heikes est une formule générale qui peut s'appliquer à différents porteurs, la spécificité de Na_xCoO_2 étant de ne contenir que des états bas spin pour $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. En première approximation, c'est l'existence de ces états bas spin, et/ou la structure de bande associée aux orbitales t_{2g} , qui seraient

donc à l'origine des propriétés thermoélectriques de Na_xCoO_2 . Notons qu'il est actuellement proposé que les orbitales e_g interviennent également [16]. Des états excités de 'spin polarons' impliquant les orbitales e_g permettent en particulier de comprendre les propriétés magnétiques de ces matériaux [17].

Na_xCoO_2 et les 'misfits'

Afin d'optimiser les propriétés thermoélectriques de cette famille d'oxydes, de nombreuses études ont été faites en fonction du x , et en fonction de la technique de synthèse, permettant de modifier la texturation de ces matériaux. De plus, il est possible d'étudier des matériaux possédant les mêmes plans CoO_2 , mais avec des plans séparateurs différents : Na^+ peut être remplacé par K^+ [18], et les plans de Na^+ désordonnés peuvent être remplacés par des plans de type NaCl constitués de $n=2$ [19], $n=3$ [20] ou $n=4$ couches séparatrices [21] (figure 5). Dans ce dernier cas, la famille de ces oxydes est dite 'à structure lamellaire désaccordée' car les deux sous-réseaux peuvent être décrits par des réseaux monocliniques, de paramètres communs a , c et β , mais de paramètres distincts b , avec le rapport b_1/b_2 incommensurable (b_1 pour le réseau type NaCl et b_2 pour les plans CdI_2) et variant entre 1.5 et 2.

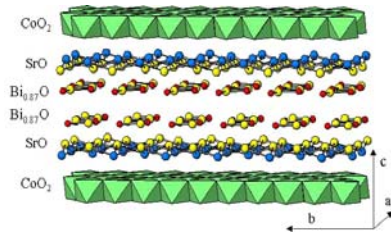


Figure 5 : Structure cristallographique du composé $n = 4$ BiSrCoO [21]

Dans tous ces matériaux, un pouvoir thermoélectrique relativement élevé, compris entre $20\mu\text{V/K}$ [18] et $350\mu\text{V/K}$ [19] est observé à 300K. Lorsque $S < 200\mu\text{V/K}$ à 300K, ces matériaux sont métalliques, avec $d\rho/dT > 0$ à 300K. Pour les valeurs plus élevées de S , $d\rho/dT$ devient négatif. Les misfits possèdent les valeurs plus élevées de S . La différence principale entre les 'misfits' et Na_xCoO_2 ou K_xCoO_2 est que, à basse T , dans la plupart des misfits, une forte augmentation de ρ est observée, associée à une forte magnéto-résistance, par exemple dans $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (aussi décrit par la formule $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.62}$) [22]. Seuls $[\text{Tl}_{0.81}\text{Co}_{0.2}\text{Sr}_{1.99}\text{O}_3][\text{CoO}_2]_{1.79}$ [23] et $[\text{Sr}_2\text{O}_{-\delta}][\text{CoO}_2]_{1.89}$ [24] présentent un comportement métallique jusqu'à 2K (figure 6).

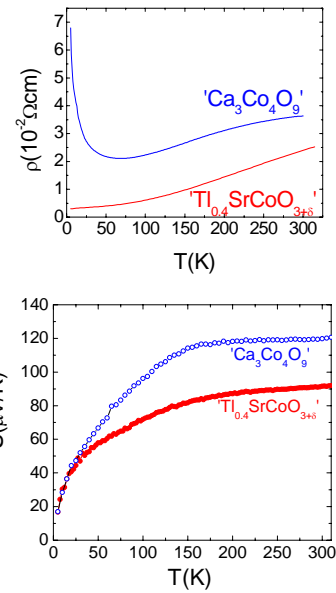


Figure 6 : Résistivité et pouvoir thermoélectrique de deux misfits 'n=3'

Pouvoir thermoélectrique

Les courbes $S(T)$ ont été analysées en tenant compte des différents modèles présentés dans la partie précédente. Dans tous les cas, une forte croissance de S est observée à basse T , puis S sature dès $T \sim 100\text{K}$. Au-delà de 300K, une augmentation de S est observée pour Na_xCoO_2 [8], ainsi que pour les misfits [25]. Cette augmentation est peut-être liée à une désoxygénation du matériau lorsque les mesures sont effectuées sous vide, et doit être confirmée par des études sous atmosphère contrôlée.

La valeur constante entre 100K et 300K peut être modifiée par différents traitements. Des recuits oxydants ou réducteurs permettent de diminuer ou augmenter $S_{300\text{K}}$ dans $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.62}$ [26], le S le plus élevé étant obtenu pour le taux de ' Co^{4+} ' le plus faible. Le paramètre misfit b_1/b_2 permet lui aussi d'ajuster la valeur de S à 300K. Dans la famille $n = 4$, S varie de 90 à $150\mu\text{V/K}$ lorsque b_1/b_2 diminue de 2 à 1.68 (figure 7). La valence formelle du Co dans les plans CoO_2 peut être calculée en tenant compte de l'électro-neutralité entre les deux sous-réseaux. On obtient :

$$v_{\text{Co}} = 4 - \alpha/(b_1/b_2) \quad (4)$$

avec α la charge positive du bloc NaCl . Si b_1/b_2 augmente, v_{Co} augmente. Le S le plus élevé est donc obtenu pour le taux de ' Co^{4+} ' le plus faible. Ces deux exemples montrent que la valeur de S à 300K peut qualitativement être décrite par la formule de Heikes. Cependant, si l'on considère la formule de Heikes généralisée, on obtient une

valence du cobalt proche de 3.5 -3.7, plus élevée que celle obtenue par d'autres techniques [27, 28].

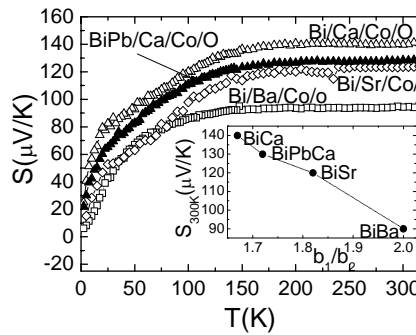


Figure 7 : $S(T)$ des différents misfits $n=4$ de la famille Bi. En insert, l'évolution de S à 300K est présentée en fonction du b_1/b_2 .

Il semble donc que la valeur $g_3/g_4 = 1/6$ soit trop élevée et que la formule de Heikes soit valable avec $g_3/g_4 = 1/2$ [29], c'est-à-dire pour des spins $1/2$, sans tenir compte de la dégénérescence orbitale [30].

A basse T, i. e. pour $T < 100K$, la forme des $S(T)$ a été analysée en tenant compte de l'existence de corrélations électroniques. Il a été proposé que $S \sim \gamma T$, avec γ la partie électronique de la chaleur spécifique [31]. Dans ces matériaux, γ est relativement élevé ($\gamma \sim 40 - 50 \text{ mJ} (\text{molK}^2)^{-1}$ [30, 32]), on obtient donc une pente élevée dS/dT quand $T \rightarrow 0$. De plus, un excès de S peut être obtenu à basse T, associé à l'entropie des spins paramagnétiques $S = 1/2$ [30, 33, 34]. Cet excès de S est observé lorsque la susceptibilité magnétique est maximale [28].

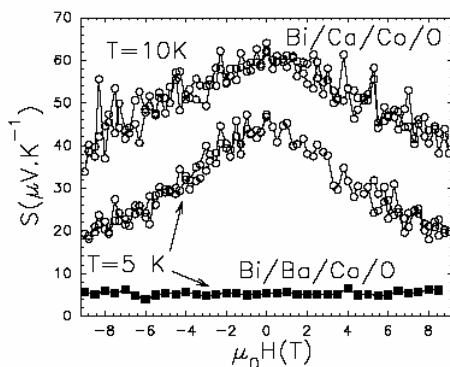


Figure 8 : $S(H)$ de BiCaCoO et BiBaCoO [34].

Pour résumer, S à basse T dépend des corrélations électroniques et varie en γT . Un terme supplémentaire lié à un excès d'entropie de spin peut être observé dans certains matériaux, si leur susceptibilité est suffisamment élevée. A $T > 100K$, la valeur constante de S dépend principalement du taux formel de Co^{4+} . A plus haute T, une augmentation de S est observée, mais cette augmentation reste à confirmer en fonction de différentes atmosphères [8, 25]. Sous vide, cette

augmentation peut être liée à une désoxygénation du matériau, induisant un taux de Co^{4+} plus faible. Néanmoins, en vue d'applications, il est important de noter qu'une très bonne stabilité thermique de Na_xCoO_2 et $(\text{Bi, Pb})\text{SrCoO}$ a été observée sous air [35].

Résistivité électrique

Des mesures de résistivité électrique ont été effectuées sur différents cristaux de la famille $n = 4$. Lorsque le b_1/b_2 diminue, S augmente. Cependant, ρ augmente simultanément. De plus, à basse T, on observe un fort $d\rho/dT < 0$ pour les plus faibles b_1/b_2 . Globalement, le facteur de puissance reste inchangé à 300K, proche de $2 \cdot 10^{-4} \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ lorsque le b_1/b_2 diminue [36]. Ce résultat non conventionnel n'est pas encore compris. Notons également que le taux de porteurs obtenu par effet Hall est relativement élevé, proche de 10^{21} cm^{-3} [37], plus élevé que les valeurs obtenues dans les matériaux thermoélectriques classiques.

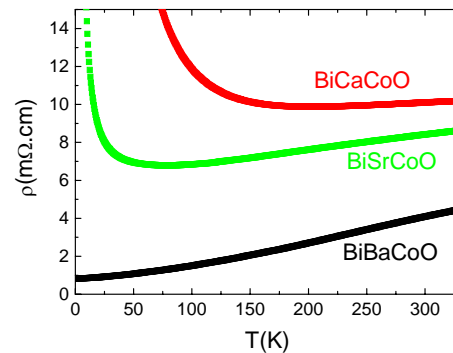


Figure 9 : $\rho(T)$ des différents misfits $n=4$ de la famille Bi.

Ces matériaux étant lamellaires, on observe une forte diminution de la résistivité lorsque les polycristaux sont texturés. Différentes techniques de mise en forme ont été utilisées jusqu'à présent. Parmi elles, le 'SPS' (Spark plasma sintering) permet d'améliorer la densification et d'obtenir un meilleur alignement des grains. Les valeurs de résistivité à 300K diminuent alors de $34 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ pour un échantillon fritté classiquement à $9 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ pour un échantillon SPS [38]. Pour optimiser le ZT, il est donc nécessaire de texturer ce type de matériau.

Conductivité thermique

La conductivité thermique de ces matériaux dépend elle aussi fortement de la microstructure. Ainsi, entre un cristal et un polycristal de Na_xCoO_2 , κ diminue de 5 à $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300K [6, 7]. En utilisant des cristaux, l'augmentation de κ sera donc plus faible que le gain de résistivité : le ZT le plus élevé sera donc obtenu pour des cristaux [8].

Des mesures de κ ont été effectuées sur des cristaux de misfits et de Na_xCoO_2 afin de déterminer l'influence de l'incommensurabilité entre les deux sous-réseaux sur κ . Différents cristaux ont été mesurés par la méthode d'Harman [7]. Une forte disparité est observée entre les différents cristaux de Na_xCoO_2 , associée par les auteurs à des problèmes de contact thermique et au fait que l'effet Peltier est plus faible que dans les misfits. Dans les 5 cristaux mesurés, κ tend vers 4 – 7 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300K. Dans le cas des misfits ($n = 3$ et $n = 4$), κ est proche de 2 – 3 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Il apparaît donc que κ est légèrement plus faible dans le cas des composés misfits.

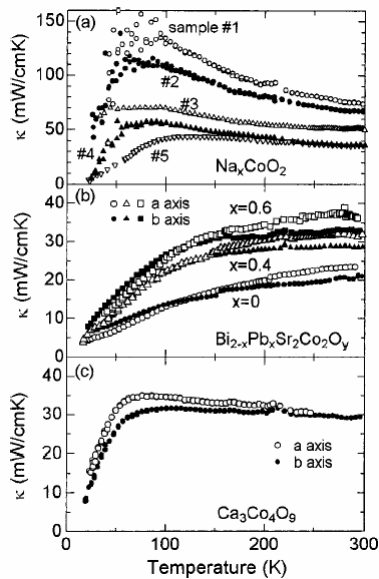


Figure 10 : $\kappa(T)$ mesurée par la méthode de Harman dans Na_xCoO_2 , $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$, et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [8].

Des empilements de cristaux ont ensuite été utilisés pour mesurer κ par une technique 'steady state'. Une forte anisotropie de κ est observée entre les valeurs dans le plan et perpendiculaires aux plans CoO_2 [39]. Le libre parcours moyen extrait est de 28Å dans les plans et 11Å perpendiculairement au plan. Le paramètre c étant égal à 15 Å, les auteurs concluent que la structure misfit permet de réduire fortement κ .

Conclusion

Dans Na_xCoO_2 et les misfits, des valeurs de ZT proches de 1 ont été rapportées (1 à 800K dans Na_xCoO_2 [8], et 1.1 pour BiSrCoO à 1000K [40]). La microstructure de ces matériaux est cruciale pour obtenir de telles valeurs de ZT . La coexistence d'un fort S associé à un comportement métallique en fait un système modèle d'étude des propriétés thermoélectriques.

Autres familles d'oxydes

Deux familles de matériaux ont classiquement été étudiées pour leurs propriétés thermoélectriques, qui peuvent être décrits par des modèles plus classiques que ceux utilisés pour Na_xCoO_2 ou les misfits. Il s'agit d'une part de semi-conducteurs possédant des valeurs de S élevées, et d'autre part des semi-conducteurs dégénérés avec $dp/dT > 0$ et une résistivité relativement faible (ρ qqs $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$).

Dans le cas de semi-conducteurs, une des valeurs de ZT les plus élevées reportées récemment est celle de la pervoskite $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$, avec $ZT = 0.18$ à 300K [41]. En dopant LaCoO_3 qui est isolant avec 5% de trous Co^{4+} , on obtient $S = 700\mu\text{V/K}$ à 300K. La résistivité, de type semi-conducteur, est faible à 300K, $\rho = 27\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. Dans ces matériaux, S peut être décrit par la formule de Heikes, en tenant compte des différents états de spin du Co^{3+} [42], et il est possible également d'obtenir des matériaux dopés p ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) ou n ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$), selon la nature du dopant [43]. Malheureusement, une transition de spin existe dans ces matériaux à $T \sim 600\text{K}$ [44], induisant une transition vers un état métallique à haute T , pour lequel $S \sim 0$. La gamme d'utilisation de ces matériaux est donc relativement limitée.

Les orthochromites (perovskites de chrome) ont été étudiées. De la même façon que pour LaCoO_3 , il est possible de doper PrCrO_3 par du Ca^{2+} afin d'introduire une valence mixte $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$. Le dopage par les trous entraîne une diminution progressive de S , et une diminution de la résistivité. En restant à des taux faibles de Ca^{2+} , S reste élevé, proche de $300\mu\text{V/K}$ [45]. Il n'y a pas de transition de spin dans ces matériaux, et S est constant entre 200 et 700K. La valeur de S a été analysée par la formule de Heikes en tenant compte du terme d'entropie de spin associé au $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ [46].

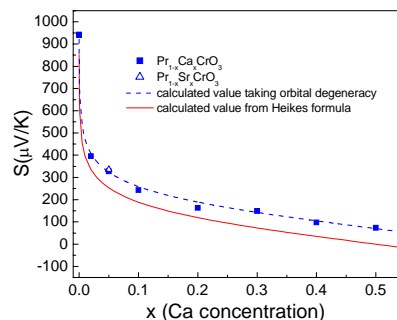


Figure 11 : S à 300K en fonction du taux de Ca^{2+} ou Sr^{2+} [45].

Des valeurs de S élevées sont obtenues grâce à la dégénérescence de spin. Cet effet avait déjà été observé dans les oxydes de manganèse riches en Mn^{3+} [47]. Cette approche est en théorie utilisable pour de nombreux oxydes de type semi-conducteur,

afin d'obtenir des types p ou n. La conductivité thermique est toujours faible dans ces matériaux, le facteur limitant le ZT est donc principalement la résistivité électrique. Dans le cas des orthochromites, un facteur de puissance égal à $2.10^4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ est obtenu à 300K, proche des valeurs mesurées dans les misfits.

Dans ces deux exemples, les valeurs de résistivité restent relativement élevées, et avec $d\rho/dT < 0$ à 300K. Un autre type d'oxydes thermoélectriques est obtenu dans des matériaux à plus faible résistivité, avec $d\rho/dT > 0$, tels que les conducteurs transparents ou les oxydes de manganèse riches en Mn^{4+} . Dans ce type de matériau, on observe un comportement de type métallique, $d\rho/dT > 0$, des valeurs de résistivité proches de 10 -20 m Ω .cm à 300K, et des pouvoirs thermoélectriques variant linéairement en T. Dans la plupart des cas, ces matériaux sont de type n. Des valeurs élevées de ZT ont été obtenues. Ainsi, $ZT = 0.3$ a été mesuré dans $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ à 1273K [3]. Le facteur limitant de ZT dans ce cas est la conductivité thermique, égale à $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300K.

De même, dans la perovskite $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, le La^{3+} induit un dopage en électrons (Ti^{3+} à la place de Ti^{4+}). La résistivité est très faible (0.2 – 4 m Ω .cm à 300K), et le pouvoir thermoélectrique est négatif, proche de -150 $\mu\text{V/K}$ à 300K pour $x = 0.05$ (figure 12) [48]. Un facteur de puissance maximal de $36 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ est obtenu pour $x = 0.02$. La conductivité thermique est élevée ($\sim 10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300K), et limite donc ZT ($ZT \sim 0.1$). Dans cette famille de matériaux, le ZT le plus élevé a été rapporté dans $\text{Sr}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{TiO}_3$, avec $ZT = 0.22$ à 573K [49]. Les propriétés de transport (S et ρ) de $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ont été analysées en considérant un modèle de Boltzmann, avec une bande parabolique. Le taux de porteurs extrait est de 10^{20} - 10^{21} cm^{-3} , plus élevé que dans les matériaux conventionnels. La masse effective élevée serait à l'origine du facteur de puissance élevé.

Les oxydes de manganèse riches en Mn^{4+} tels que les perovskites $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ possèdent le même type de comportement. Le ZT maximum est de 0.1 à 900°C dans $\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ [50].

Plus récemment, un $ZT = 0.4$ a été rapporté dans $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$, de structure bixbyite, de type n [51], présentant les mêmes caractéristiques ($d\rho/dT > 0$ et S linéaire en T jusqu'à 1100K). Le facteur limitant est à nouveau la conductivité thermique trop élevée.

La majorité des matériaux présentant ces caractéristiques sont de type n. Cependant, les oxydes à structure delafossite présentent des caractéristiques proches. La particularité des delafossites est de posséder des plans CrO_2 équivalents aux plans CoO_2 de Na_xCoO_2 ou des

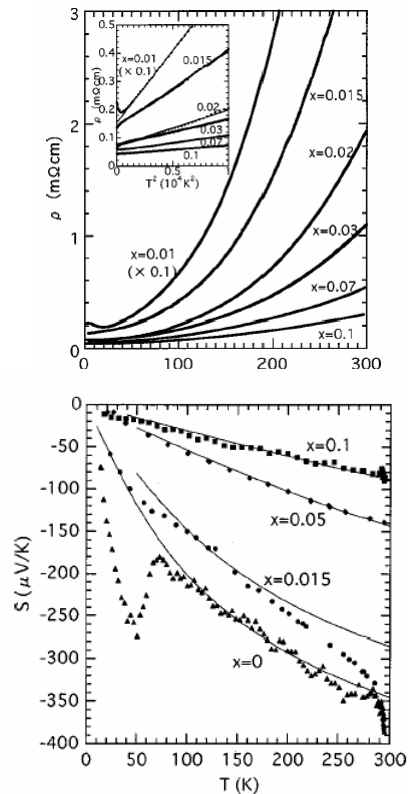


Figure 12 : S(T) et $\rho(T)$ de $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ [48].

misfits, avec des octaèdres de CrO_6 reliés par les arêtes. Ces plans CrO_2 (ou RhO_2) peuvent être dopés par du Mg^{2+} induisant une valence mixte $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{4+}$ (ou $\text{Rh}^{3+} / \text{Rh}^{4+}$). Lorsque le dopage augmente, la résistivité passe d'un comportement semi-conducteur à semi-métallique, S diminuant simultanément. Des valeurs de résistivité très faibles ont été obtenues dans $\text{CuRh}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ ($\sim 2 - 4 \text{ m}\Omega$.cm [52]). Le pouvoir thermoélectrique reste élevé, et peut être décrit par la formule de Heikes, comme dans $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ [53], en tenant compte du terme de dégénérescence de spin. Comme dans les semi-conducteurs dégénérés, la conductivité thermique est élevée lorsque la conductivité électrique est élevée ($10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [53]) et limite ZT. Pour $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, un ZT maximum de 0.04 est rapporté à 950K [52]. Il est plus élevé pour le $\text{CuRh}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$, avec $ZT = 0.15$ à 1000K.

Pour ces derniers exemples, le problème majeur est la conductivité thermique. Une des voies actuelles d'augmentation du ZT est la nanostructuration, sous forme par exemple de superréseaux, ou de nanoparticules permettant de diminuer κ . La nanostructuration a également des effets sur le facteur de puissance. Récemment, l'annonce la plus spectaculaire concerne SrTiO_3 [54]. SrTiO_3 est isolant, et $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ est métallique. Des superréseaux à base de ces matériaux ont été synthétisés, le but étant de réduire au maximum l'épaisseur de la couche conductrice

de $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$. Une forte augmentation de S est observée lorsque l'épaisseur de $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ devient inférieure à 15.6\AA ($440\mu\text{V/K}$ au lieu des $108\mu\text{V/K}$ observés dans les polycristaux), augmentation attribuée à l'effet de confinement des porteurs. Pour augmenter cet effet de réduction de taille, des superréseaux $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ ont été synthétisés afin de confiner des électrons aux interfaces. Dans ce cas, S est égal à $1000\mu\text{V/K}$, pour un taux de porteurs à l'interface de $1.4 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$. En comparant ces valeurs à celles obtenues dans des cristaux de SrTiO_3 , un effet de confinement quantique a été mis en évidence (figure 13).

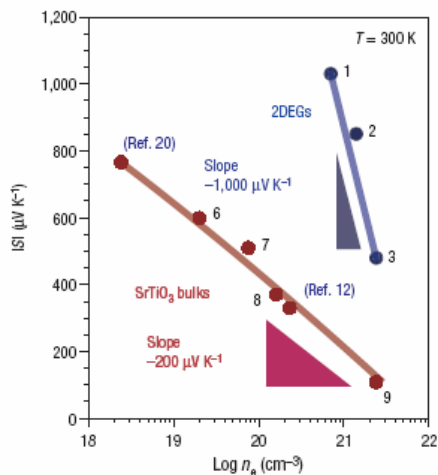


Figure 13 : S en fonction du taux de porteurs dans des cristaux de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ et dans des superréseaux $\text{TiO}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3$ [54].

En utilisant le taux de porteurs pour déterminer la résistivité électrique, et la valeur de κ d'un cristal, une valeur $ZT = 2.4$ a été rapportée à 300K . En tenant compte du nombre de barrières réelles, un ZT effectif de 0.24 est rapporté. Les valeurs extrapolées de ZT sont sans doute largement surestimées, mais cette voie mérite d'être poursuivie.

En ce qui concerne la conductivité thermique, l'influence d'une réduction de la taille des particules sur κ est en cours d'étude. Citons en particulier les résultats obtenus dans les oxydes de manganèse dopés riches en Mn^{4+} , ou dans $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [55]. En utilisant des techniques de chimie douce, il est possible de réduire la taille des particules de $3\text{-}5\mu\text{m}$ à $20\text{-}50\text{ nm}$. Une réduction de κ est observée dans $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (de 1.6 à $1.2\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300K). Le coefficient Seebeck n'est pas modifié, mais l'influence de cette réduction de taille sur la résistivité reste à déterminer.

Conclusion

Pour résumer, les meilleurs ZT des oxydes sont reportés figure 14. Des ZT proches de 1 ont déjà été rapportés pour les types p, les types n présentent pour l'instant un ZT maximum de 0.4 .

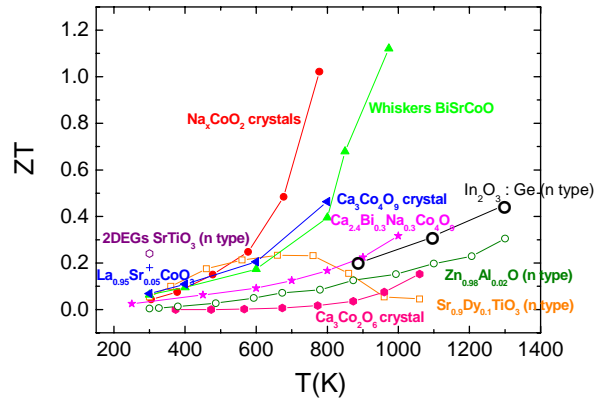


Figure 14 : ZT en fonction de la température de différents oxydes [3, 8, 25, 40, 41, 49, 51, 56, 57].

Les meilleurs type n peuvent être décrits par des modèles de semi-conducteurs dégénérés. Le facteur limitant ZT est dans ce cas la conductivité thermique. En ce qui concerne les types p, les meilleurs résultats sont obtenus dans la famille de Na_xCoO_2 ou des misfits. Il faut noter cependant que pour ces matériaux fortement anisotropes, la mise en forme est cruciale, et le ZT diminue fortement pour des polycristaux. Ces matériaux constituent un système modèle, puisqu'il est possible d'obtenir un comportement métallique, associé à de fortes valeurs de S . La compréhension des propriétés thermoélectriques de ces matériaux est donc très importante pour pouvoir générer d'autres familles d'oxydes thermoélectriques.

References :

- 1- Terasaki I. *et al.*, *Phys. Rev. B* 56, R12685 (1997).
- 2- Weber, W. J. *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 265 (1987).
- 3- Ohtaki M. *et al.*, *JAP* 79, 1816 (1996).
- 4- Fouassier C. *et al.*, *JSSC* 6, 532 (1973).
- 5- Molenda J. *et al.*, *Solid Stat. Ion.* 12, 473 (1989).
- 6- Takahata K. *et al.*, *PRB* 61, 12551 (2000).
- 7- Satake A. *et al.*, *JAP.* 96, 931 (2004).
- 8- Fujita K. *et al.*, *JJAP.* 40, 4644 (2001).
- 9- Lee M. *et al.*, *Nature Materials.* 5, 537 (2006).
- 10- Chaikin P. M. *et al.*, *PRB.* 13, 647 (1976).
- 11- Singh D. J. , *PRB.* 61, 13397 (2000).
- 12- Doumerc J. P. , *JSSC* 110, 419 (1994).
- 13- Koshibae W. *et al.*, *PRB* 62, 6869 (2000).
- 14- Yamamoto T. *et al.*, *PRB* 65, 184434 (2000).
- 15- Peterson M. R. *et al.*, *PRB* 76, 165118 (2007).
- 16- Landron S. *et al.*, *PRB* 77, 125106 (2008).

- 17- Daghofer M. *et al.*, *PRL* 96, 216404 (2006).
- 18- Blangero M. *et al.*, *Inorg. Chem.* 44, 9299 (2005).
- 19- Shizuya M. *et al.*, *cond-matt/* 0510031 (2005).
- 20- Boullay P. *et al.*, *Chem. Mater.* 8, 1482 (1996).
- 21- Leligny M. *et al.*, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 56, 173 (2000).
- 22- Masset A. C. *et al.*, *PRB* 62, 166 (2000).
- 23- Hébert S. *et al.*, *PRB* 64, 172101 (2001).
- 24- Ishiwata S. *et al.*, *JPSJ* 73, 165121 (2006).
- 25- Shikano M. *et al.*, *APL* 82, 1851 (2003).
- 26- Karppinen M. *et al.*, *Chem. Mater.* 16, 2790 (2004).
- 27- Brouet V. *et al.*, *PRB* 76, 100403 (2007).
- 28- Bobroff J. *et al.*, *PRB* 76, 100407 (2007).
- 29- Pollet M. *et al.*, *JAP* 101, 083708 (2007).
- 30- Limelette P. *et al.*, *PRL* 97, 046601 (2006).
- 31- Behnia K. *et al.*, *JPCM* 16, 5187 (2004).
- 32- Limelette P. *et al.*, *PRB* 71, 233108 (2005).
- 33- Wang Y. *et al.*, *Nature* 423, 425 (2003).
- 34- Maignan A. *et al.*, *JPCM* 15, 2711 (2003).
- 35- Morita Y. *et al.*, *JSSC* 177, 3149 (2004).
- 36- Kobayashi W. *et al.*, to be published.
- 37- Eng H. W. *et al.*, *PRB* 73, 033403 (2006).
- 38- Liu Y. *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 1137 (2005).
- 39- Terasaki I. *et al.*, *PRB* 70, 214106 (2004).
- 40- Funahashi R. *et al.*, *APL* 81, 1459 (2002).
- 41- Androulakis J. *et al.*, *APL* 84, 1099 (2004).
- 42- Berggold K. *et al.*, *PRB* 72, 155116 (2005).
- 43- Maignan A. *et al.*, *EPJB* 39, 145 (2004).
- 44- Senaris-Rodriguez M. A. *et al.*, *JSSC* 118, 323 (1995).
- 45- Pal S. *et al.*, *EPJB* 53, 5 (2006).
- 46- Marsh D. B. *et al.*, *PRB* 54, 7720 (1996).
- 47- Palstra T. T. M. *et al.*, *PRB* 56, 5104 (1997).
- 48- Okuda T. *et al.*, *PRB* 63, 113104 (1997).
- 49- Muta H. *et al.*, *J. Alloys and Comp.* 350, 292 (2003).
- 50- Ohtaki M. *et al.*, *JSSC* 120, 105 (1995).
- 51- Bérardan D. *et al.*, *SSC* 146, 97 (2008).
- 52- Okuda T. *et al.*, *PRB* 72, 144403 (2005).
- 53- Kuriyama H. *et al.*, Proceedings ICT 2006.
- 54- Ohta H. *et al.*, *Nature Materials* 6, 129 (2007).
- 55- Weidenkaff A. *et al.*, *Physica Status Solidi* 1, 247 (2007).
- 55- Xu G. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3760 (2002).
- 55- Mikami M. *et al.*, *J. Appl. Phys.* 94, 10 (2003).