



HAL
open science

Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre

Céline Barreteau

► **To cite this version:**

Céline Barreteau. Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112167 . tel-00876611

HAL Id: tel-00876611

<https://theses.hal.science/tel-00876611v1>

Submitted on 25 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE de Chimie de Paris Sud
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay

Spécialité : Chimie des Matériaux

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 26/09/2013

par

Céline BARRETEAU

Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre

Directeur de thèse :

Nita DRAGOE

Professeur (Université Paris Sud)

Composition du jury :

Présidente du jury :

Rapporteurs :

Examineurs :

Pascale FOURY
Anne DAUSCHER
Gérard AKA
Michaël POLLET
David BERARDAN

Professeur (Université Paris Sud)
Chargé de recherche (Université de Lorraine)
Professeur (ENSCP)
Chargé de recherche (Université de Bordeaux)
Maître de conférences (Université Paris Sud)

Remerciements

Mes remerciements figurent au tout début de ce manuscrit et pourtant c'est avec cet exercice incontournable que j'achève la rédaction de ma thèse. Il s'agit ici d'avoir une pensée pour tous ceux qui, directement ou indirectement, ont accompagné, guidé et enrichi ces trois années de thèse...

En premier lieu, je tiens à remercier les personnes qui me font l'honneur de juger ce travail : Anne Dauscher et Gérard Aka pour avoir accepté le rôle de rapporteurs du manuscrit ainsi que Pascale Foury et Michaël Pollet pour en être les examinateurs. Bien sûr, pour faire une thèse, en plus d'un sujet et d'un étudiant innocent, il faut un directeur de thèse ; je tiens donc à remercier Nita Dragoë d'avoir endossé ce rôle pendant ces trois ans. Nita, merci de m'avoir accueilli au sein de ton équipe et de m'avoir fait entrer dans le petit monde de la thermoélectricité. Bien que tu sois convaincu qu'Alzheimer te guettes, saches que tu as su être un directeur de thèse attentif et présent tout en m'offrant une grande liberté.

Même si officiellement il n'a pas ce titre, un grand merci à mon autre directeur de thèse, David Bérardan qui m'a encadré admirablement pendant ma thèse. David merci de m'avoir suivi et aidé au jour le jour pendant ces trois années. Je pense qu'il faut souligner la patience donc tu as fait preuve devant mes nombreuses interrogations dans le domaine de la physique. Tu m'auras beaucoup appris dans ce domaine mais également dans tous les autres. De la patience il t'en a également fallu lors des relectures de ce manuscrit pour traquer toutes les virgules mal placées. . .

Merci donc à tous les deux, pour cette aventure scientifique et humaine, vos «on en parle» vont me manquer !

Pendant ces trois années de thèse, les permanents du LEMHE m'ont permis d'intégrer une équipe de recherche et je tiens donc à les remercier. Merci donc à Robert, Vincent, Michel, Marie-Geneviève, Clothilde, Gaël, Corinne, Nghi, Diana, Isabelle, Nathalie, Juan, Jérémy, Séverine ainsi que ceux qui sont passés puis partis. Un grand merci à Patrick qui m'a aidé pour les clichés MEB et les analyses EDX. Une pensée pour Fabienne qui m'a laissé prendre place dans son antichambre et qui m'a ainsi communiqué son énergie et sa bonne humeur. Je remercie également Jérôme qui m'a si gentiment fait une place dans son bureau pour mes derniers mois de thèse et qui m'a fait sourire plus d'une fois en parlant (voir en insultant) son ordinateur. Je tiens également à remercier plus particulièrement Emilie, merci d'être si gentille et ouverte. C'est toujours un plaisir d'aller faire les courses pour les pots avec toi ... Un merci particulier à Céline, qui avec un tel prénom ne

pouvait être que quelqu'un de bien ! On aura beaucoup discuté pendant ces trois années, pas souvent de choses scientifiques, mais ce n'est pas toujours facile d'occuper de longues heures de train pour aller en conférence ou de longues heures derrière le SPS. Dommage que je m'en aille maintenant, on commençait à être des expertes pour passer un nombre considérable d'échantillons en une journée. . . Bon courage pour la dernière année!!!

Bien sûr dans un labo, il y a aussi les non permanents, qu'on côtoie quelques semaines, quelques mois ou bien quelques années. Merci tout d'abord aux jeunes docteurs qui nous ont montré l'exemple : Catalin, Bin, Zhe, Micheline, Emile, Mohamed, Richard. Merci et bon courage également aux futurs docteurs : Nicolas, Neila, Ji, Ning, Xuan, Yan, Yue. . . Et puis il y a tous les stagiaires qui chaque été grossissent les rangs pour aller à la cantine, alors en vrac, merci à Sunanda, Vincent, Isabelle, Salma, Nicolas, Anissa et tous les autres. Je voudrais également remercier Lidong qui a débuté ce sujet et qui a ensuite collaborer avec nous et Lin qui a aussi travaillé pendant son post-doctorat sur ce sujet avec moi.

Durant ces trois années j'ai également travaillé avec des gens d'horizons différents alors en vrac merci à : Fred du LPS pour ses conseils sur le PPMS, à Benjamin de Thiais pour son aide au SPS, à Pierre Lagarde et son équipe de Soleil pour avoir chercher avec moi le seuil du cuivre, à Theresa Fernandez Diaz de l'ILL pour son accueil à Grenoble mais aussi à Fabelo de l'ILL pour m'avoir épaulé pendant ces quelques jours de manip ou j'étais plutôt mal en point. Merci également aux gens du LPCES, voisin du dessous avec qui nous allons fusionner, et plus particulièrement à Patrick Berthet pour les mesures magnétiques et Romuald pour la diffraction des rayons X.

Bien sûr, au deuxième, il y a ma copine Manon, binôme de thèse qui aura su rendre moins ennuyeuses toutes les présentations de chimie organique auxquelles on n'aura pas échappé pendant ces trois ans. Manon, sans toi je ne suis pas sûr que j'aurais réussi à finir cette thèse dans les temps sans perdre une partie de ma santé mentale. Tu as toujours été là quand j'avais besoin de râler ou qu'on me remonte le moral, alors Merci. Et t'en fais pas ce n'est pas parce que j'ai fini de rédiger que je vais t'abandonner, je vais encore venir trainer dans ton bureau un certain temps. . . Et je reviendrais pour ta soutenance c'est sûr !

Un merci également à tous les autres thésards qui j'ai rencontré à l'école d'été de thermoélectricité et qui ont partagé avec moi plein de fous rires et de moments incroyables en conférence que ce soit à Lyon, à Aalborg ou à Kobé. Bon courage à Quentin, Marine, Jean Baptiste, Laetitia, Viktoria et surtout Philippe pour la dernière ligne droite.

Je voudrais remercier aussi ceux qui indirectement m'ont aidé à aller au bout de cette thèse : merci à Jessica, Elisa et Oriane qui sont restées mes amies malgré les problèmes d'emploi du temps et les kilomètres. Merci à Imane de m'envoyer ces mails toujours aussi dingues. . .

Merci également à ma famille qui m'a soutenu pendant ces trois années. Merci à mes parents d'abord qui ont su m'épauler et me reconforter pendant ma thèse même si pour eux c'est un monde totalement inconnu. Merci à mon frère, Ariane et ma petite Sibylle qui m'a permis de relativiser puisqu'elle - pendant ses trois dernières années - aura appris à marcher et parler... Merci à ma petite sœur d'être toujours aussi cool, même si c'est juste en apparence, comme ça ça fait un juste milieu... Merci à Olivia d'échanger avec moi sur l'actualité; même si c'est souvent futile, parfois ça fait du bien! Merci à Marie-Gabrielle et Christian également d'avoir relu quelques passages de ma thèse pour traquer les coquilles et les fautes d'orthographe.

Enfin, je ne peux finir ces quelques lignes sans remercier celui qui m'aura soutenu et supporter au quotidien dans cette aventure qu'est la thèse. Merci Pierre d'être toi, d'avoir fait preuve d'une grande patience devant mes lacunes en informatique, de m'avoir reconforté, aidé, écouté à de nombreuses reprises pendant que je répétais, d'avoir su me redonner confiance en moi, bref merci d'avoir toujours su trouver les mots qu'il fallait pendant ces trois années. (oh et merci de pas trop frimer bien que tu sois docteur à 25 ans ...)

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation des propriétés physiques et chimiques d'une nouvelle famille de composés thermoélectriques, et plus particulièrement le composé BiCuSeO.

Les composés de cette famille, dite 1111, présentent une structure en couche de type ZrCuSiAs. L'une des particularités de cette structure est la nature distincte des couches qui la composent, la couche Bi₂O₂ étant décrite comme "isolante" tandis que la couche Cu₂Se₂ est appelée couche "conductrice".

L'étude approfondie du composé BiCuSeO montre qu'en dépit d'un facteur de puissance ($S^2\sigma$) relativement modéré, ce composé est un matériau thermoélectrique prometteur, notamment à haute température. En effet, BiCuSeO présente une conductivité thermique remarquablement faible, qui permet d'atteindre des facteurs de mérite relativement élevés. De plus, BiCuSeO présente de nombreuses voies d'améliorations possibles.

L'une d'elle concerne l'étude d'un dopage aliovalent sur le site du bismuth. L'analyse des résultats a montré que l'insertion d'un élément divalent permet d'optimiser la concentration des porteurs de charges, entraînant ainsi une forte augmentation du facteur de mérite du composé.

Une autre voie possible d'exploration est l'étude de l'influence de l'ion chalcogène, au travers notamment de la substitution du sélénium par le tellure, avec l'obtention d'une solution solide complète BiCuSe_{1-x}Te_xO. L'étude des propriétés électriques des composés de cette série a permis de mettre en évidence la présence d'une transition métal – semi-conducteur – métal pour les fractions de tellure inférieures à 0.5. Ainsi, bien que l'influence du tellure sur le facteur de puissance soit relativement limitée en raison de cette anomalie, des résultats intéressants ont été obtenus pour les fractions de tellure élevées.

Par ailleurs, des problématiques autour d'une méthode de synthèse alternative du matériau ainsi que sa stabilité sous air sont également abordées dans ce travail.

Nuage de mots-clés

Introduction générale

La découverte des trois effets thermoélectriques par Seebeck, Peltier et Thomson dans la première partie du XIX^e siècle a mis en évidence un nouveau phénomène physique, présent dans certain matériau, qui permet de convertir un flux de chaleur en puissance électrique et réciproquement. Les différentes avancées qui ont marqué l'histoire de la thermoélectricité peuvent être divisées en deux grandes périodes.

La première période, comprise entre 1821 et 1850, englobe la découverte des trois effets thermoélectriques mais également la compréhension de ces effets au niveau macroscopique. Les applications potentielles des matériaux thermoélectriques à la réfrigération, la mesure de la température ou encore la production d'électricité sont alors mises en évidence par les scientifiques. Cependant et malgré ces nombreuses possibilités, il faudra attendre la fin des années 1930 pour que le domaine de la thermoélectricité connaisse de nouveau un essor important. Cette deuxième période de progrès dans la compréhension des phénomènes physique, à l'échelle microscopique notamment, fait écho aux nombreuses avancées réalisées dans le domaine des matériaux semi-conducteurs. En effet, cette période est caractérisée par la découverte et l'optimisation de nouveaux matériaux qui sont, à l'heure actuelle, toujours utilisés dans les dispositifs thermoélectriques. Ces dispositifs thermoélectriques, contrairement aux dispositifs «classiques», présentent de nombreux avantages lors de leur utilisation, tels qu'une durée de vie importante, l'absence de pièce mobile ou de gaz nocifs. Cependant, malgré tous ces développements et leurs nombreux avantages, les matériaux thermoélectriques sont, à l'heure actuelle, principalement cantonnés à des applications de niches, du fait de leur coût élevé de production et de leurs faibles performances. Ainsi, ils sont par exemple utilisés pour la réfrigération des containers permettant le transport des organes, ou encore pour la génération d'électricité dans les sondes spatiales ; deux domaines où la fiabilité et la durabilité priment sur les coûts de fabrication. Le nombre d'applications pourrait très largement augmenter avec l'identification de nouveaux matériaux ou l'optimisation des matériaux actuels dans le but d'améliorer fortement leurs rendements.

Par ailleurs, le contexte économique et environnemental actuel tend à favoriser le développement des énergies renouvelables. En effet, avec l'augmentation croissante des besoins en énergies de la population, la diminution des énergies fossiles, mais également la nécessité de réduire les émissions des gaz à effet de serre, il est essentiel pour les gouvernements et les industriels de trouver des alternatives aux dispositifs classiques. La thermoélectricité peut être l'une de ces alternatives, puisqu'elle permet d'envisager la valorisation des importantes quantités de chaleur perdue (industrie, automobiles, corps humain...) en énergie électrique. L'émergence de ces nouvelles préoccupations depuis les années 1990 a favorisé l'essor de nouvelles voies de recherches dans le domaine de la thermoélectricité. Les deux principaux axes de recherche sont d'une part le développement de matériaux connus sous de nouvelles formes de basses dimensionnalités (nanostructuration, nanofils,

puits quantiques. . .) et d'autre part le développement de nouveaux matériaux à structures complexes et/ou ouvertes (skutterudites, clathrates. . .).

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce deuxième axe de recherche et concernent l'étude d'une nouvelle famille de matériaux, les oxychalcogénures. Les composés de cette famille, de formule générale $MCuChO$ où M est un cation trivalent et Ch est un ion chalcogène, possèdent une structure en couche, de type $ZrCuSiAs$. L'une des particularités de cette structure est la nature distincte des couches qui la composent, la couche M_2O_2 étant décrite comme isolante tandis que la couche Cu_2Ch_2 est appelée couche conductrice.

Mes travaux de thèse portent sur l'étude des propriétés physiques et chimiques d'un composé particulier de cette famille : $BiCuChO$. En effet ce composé, qui possède un facteur de puissance relativement élevé, présente une conductivité thermique remarquablement faible, faisant de lui un matériau thermoélectrique très prometteur. Par ailleurs, la présence au sein d'une même structure d'une couche oxyde et d'une couche chalcogène permet d'envisager la combinaison des avantages des oxydes et des intermétalliques.

Ce manuscrit de thèse est organisé six chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à des rappels succincts de thermoélectricité afin de permettre au lecteur de mieux appréhender les exigences imposées par les matériaux thermoélectriques. Après une brève description des matériaux thermoélectriques et de leurs possibles applications, nous introduirons la notion de facteur de mérite adimensionnel, paramètre essentiel qu'il convient d'optimiser pour obtenir des performances de conversion élevées. Un état de l'art sera également présenté au cours de ce premier chapitre.

Le deuxième chapitre décrira les principales techniques expérimentales utilisées pour cette étude. Les protocoles de synthèse seront présentés, ainsi que les techniques de caractérisations des propriétés chimiques et physiques employées.

Le troisième chapitre sera dédié à la description détaillée du composé $BiCuSeO$ étudié au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous détaillerons la structure cristalline du composé puis sa structure électronique au travers de la structure de bande. Par la suite, l'étude des propriétés de transport électrique et thermique sera présentée, ainsi que les voies d'améliorations possibles pour ce composé.

Les chapitres 4 et 5 traiteront réciproquement de l'influence d'un dopage aliovalent ou de la substitution du sélénium par le tellure sur les propriétés thermoélectriques du composé à basse et à haute températures.

Le chapitre six, présentera la mise en place d'une nouvelle méthode de synthèse pour les composés de types BiCuChO, ainsi qu'une étude de leur stabilité chimique dans une optique plus industrielle.

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iv
Nuage de mots-clés	v
Introduction générale	ix
Table des matières	xiii
1 Thermoélectricité et matériaux thermoélectriques	1
1.1 Les effets thermoélectriques	3
1.1.1 Aspects historiques	3
1.1.2 Equations fondamentales	3
1.2 Applications potentielles	5
1.3 Conversion d'énergie et critères de performance	6
1.4 Optimisation des matériaux thermoélectriques	9
1.4.1 Facteur de puissance	9
1.4.2 Conductivité thermique	12
1.4.3 Critères de sélection des matériaux	13
1.5 Etat de l'art des matériaux thermoélectriques	13
1.5.1 Les matériaux conventionnels	13
1.5.2 Les nouvelles voies de recherches	15
1.6 Les oxychalcogénures	19
1.6.1 Introduction	19
1.6.2 Structure cristallographique	20
1.6.3 Propriétés de transport	21
1.7 Conclusion	22
2 Techniques expérimentales	23
2.1 Synthèse et densification des composés	25
2.1.1 Synthèse des oxychalcogénures	25
2.1.2 Densification des matériaux	25
2.1.3 Préparation des échantillons pour les caractérisations	25

2.2	Caractérisations structurale	26
2.2.1	Diffraction des rayons X	26
2.2.2	Diffraction des neutrons	26
2.2.3	Microscopie électronique à balayage (MEB + EDX)	27
2.3	Caractérisations des propriétés physiques	28
2.3.1	Pouvoir thermoélectrique	28
2.3.2	Résistivité électrique	30
2.3.3	Effet Hall	31
2.3.4	Chaleur spécifique	33
2.4	Laser flash (Conductivité thermique)	34
2.5	Caractérisations des propriétés magnétiques	35
2.6	Modélisations et calculs	36
3	Les oxychalcogénures	39
3.1	Introduction	41
3.2	Structure cristalline et électronique	41
3.2.1	Structure cristalline	41
3.2.2	Liaisons et covalence	43
3.2.3	Structure électronique	45
3.3	Propriétés de transport électronique	48
3.3.1	Résistivité électrique	48
3.3.2	Pouvoir thermoélectrique et porteurs de charges	51
3.4	Propriétés de transport thermique	52
3.5	Voies d'amélioration possibles	54
4	Dopage sur le site du bismuth	57
4.1	Introduction	59
4.2	Etude de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ à basse température	59
4.2.1	Structure cristallographique	59
4.2.2	Propriétés électriques à basse température	63
4.3	Mesures électriques, thermiques et ZT à haute température	72
4.3.1	Cas particulier de $\text{BiCuSeO} : \text{Sr}^{2+}$	72
4.3.2	Cas général de $\text{BiCuSeO} : \text{A}^{2+}$	75
4.4	Conclusion	78
5	Influence de l'ion chalcogène dans BiCuChO	81
5.1	Introduction	83
5.2	Modélisation de la conductivité thermique	83
5.2.1	Hypothèses et approximations	84
5.2.2	Résultats pour BiCuSeO-BiCuTeO	86

5.3 Etude structurale de la solution solide	87
5.3.1 Synthèse des composés de la solution solide	88
5.3.2 Diffractions des rayons X	88
5.4 Structure électronique	92
5.5 Etudes des propriétés de transport électrique	94
5.5.1 Résistivité électrique	94
5.5.2 Pouvoir thermoélectrique et facteur de puissance	100
5.6 Conclusion	102
6 Au-delà du ZT...	105
6.1 Introduction	107
6.2 Procédé alternatif de synthèse	107
6.2.1 Méthode de synthèse : broyage mécanique	108
6.2.2 Optimisation de la méthode	113
6.3 Stabilité chimique	117
6.3.1 Influence de l'atmosphère sur BiCuSeO	117
6.3.2 Etude de l'influence de la température sur BiCuSeO et mécanismes d'oxydation	119
Conclusion générale	127
Annexe	133
Bibliographie	141
Tables des figures et des tableaux	152
Publications et communications relatives à ce travail de thèse	160

1

**Thermoélectricité et matériaux
thermoélectriques**

1.1 Les effets thermoélectriques

1.1.1 Aspects historiques

La thermoélectricité repose sur trois principaux effets, découverts successivement dans la première partie du XIX^e siècle. Le premier de ces trois effets a été mis en évidence par Thomas Seebeck en 1821 [1]. Il remarqua qu'une aiguille métallique est déviée si elle est placée entre deux matériaux conducteurs de natures distinctes, reliés par des jonctions portées à des températures différentes, formant un circuit fermé. Il pensa être confronté à un phénomène d'origine magnétique, et cru alors fournir une explication au magnétisme terrestre en s'appuyant sur la différence de température entre les pôles et l'équateur.

Une dizaine d'année plus tard, en 1834, un horloger français, Jean Charles Peltier, mit en évidence l'apparition d'un gradient de température aux jonctions de deux matériaux de natures différentes parcourus par un courant électrique. Il venait de découvrir le second effet thermoélectrique [2], réciproque de celui découvert par Seebeck. Cependant, il faudra encore attendre quelques années pour que ces deux faits expérimentaux soient reliés l'un à l'autre.

En 1851, William Thomson, qui deviendra par la suite Lord Kelvin, établit la première relation thermodynamique liant les effets Seebeck et Peltier. Les désaccords entre les résultats théoriques et expérimentaux qu'il obtient alors vont l'amener à la conclusion qu'un troisième effet thermoélectrique [3, 4] existe, connu aujourd'hui sous le nom d'effet Thomson. Cet effet est présent lorsqu'un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. La démonstration faite alors par Thomson se base sur des arguments discutables, car empruntés à la thermodynamique des processus réversibles. Néanmoins, des années plus tard, avec le développement de la thermodynamique des processus irréversibles [5] et à l'aide des relations de réciprocity d'Onsager [6, 7], il sera démontré que les relations établies par Thomson étaient correctes.

1.1.2 Equations fondamentales

La première relation fondamentale de la thermoélectricité découle de la découverte de Seebeck, et montre qu'il est possible de générer un champ électrique dans un barreau si celui-ci est soumis à un gradient de température [1]. La relation entre ces deux grandeurs s'écrit alors :

$$dV = -SdT \tag{1.1}$$

où V est le potentiel électrique. Le coefficient S qui intervient ici est appelé coefficient Seebeck, ou pouvoir thermoélectrique du matériau. Il peut être négatif ou positif suivant la nature des porteurs de charges majoritaires. Dans la pratique, l'accès direct au pouvoir thermoélectrique n'est pas aussi simple que le présente la relation 1.1. En effet, pour mesurer une tension, il est nécessaire de connecter au matériau, dont le pouvoir thermoélectrique est noté S_A , des fils conducteurs (pouvoir thermoélectrique noté S_B et de les relier ensuite à un appareil de mesure (figure 1.1). La relation devient alors :

$$dV = (S_A - S_B)dT \quad (1.2)$$

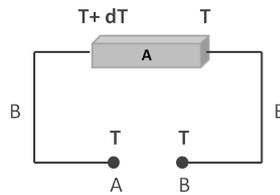


FIGURE 1.1: Dispositif expérimental permettant de mesurer le pouvoir thermoélectrique.

De façon réciproque, le passage d'un courant au travers d'une jonction a-b entre deux matériaux va s'accompagner d'une libération ou d'une absorption de chaleur Q suivant le sens du courant (figure 1.2). Le coefficient de Peltier [2] π_{ab} est alors défini tel que :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (1.3)$$



FIGURE 1.2: Effet Peltier : passage d'un courant I à travers une jonction entre deux matériaux a et b.

Le troisième effet thermoélectrique, l'effet Thomson [3, 4], se manifeste lorsque le matériau est simultanément traversé par un courant électrique et soumis à un gradient de température (figure 1.3). Il y a alors génération ou absorption de chaleur au sein du barreau. Le gradient de flux thermique est alors donné par la relation :

$$\frac{dQ}{dx} = \tau \times I \times \frac{dT}{dx} \quad (1.4)$$

où x est la coordonnée spatiale et τ le coefficient de Thomson du matériau.

Ces trois coefficients sont des propriétés intrinsèques du matériau, au même titre que la résistivité électrique ou la conductivité thermique.

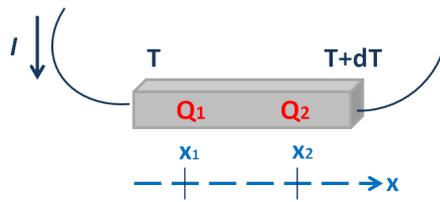


FIGURE 1.3: Effet Thomson : barreau traversé par un courant électrique I et soumis à un gradient de température.

A partir des relations de réciprocity d’Onsager [6, 7] et de la conservation d’énergie, il est possible de relier ces trois coefficients entre eux selon les relations de Kelvin :

$$\pi = S \times T \tag{1.5}$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT}$$

1.2 Applications potentielles

Bien que les effets thermoélectriques aient été découverts au XIX^e siècle, ce n’est que bien des années plus tard que les premières applications de matériaux thermoélectriques virent le jour. Elles reposent sur l’exploitation des effets Seebeck et Peltier, dans le but de convertir une énergie thermique en énergie électrique et réciproquement. Au cours des années 50, les deux principaux domaines d’utilisation des matériaux thermoélectriques, qui sont la réfrigération et la production d’électricité, ont rencontré un essor nouveau, notamment grâce au développement des matériaux semi-conducteurs.

Les matériaux thermoélectriques constituent des alternatives intéressantes dans plusieurs dispositifs du fait de leurs nombreux avantages. Des applications de réfrigération peuvent ainsi être envisagées lorsque le passage d’un courant électrique au sein d’un matériau thermoélectrique soumis à un gradient de température permet l’établissement d’un flux de chaleur. Ce dispositif, contrairement à un système classique, permet de s’affranchir de toute pièce mobile, puisqu’il n’y a pas de cycles compression-détente. Le dispositif possède donc une meilleure fiabilité, couplée à l’absence de vibration ou de bruit. Ces caractéristiques expliquent que des dispositifs de réfrigération thermoélectrique soient présents dans les containers utilisés pour le transport d’organes à transplanter, ou au sein des systèmes de guidage laser et détecteurs à infrarouge. Il est également important de souligner que ces dispositifs thermoélectriques reposent sur la conversion directe du courant électrique en flux thermique et ne nécessitent donc pas l’emploi de gaz nocifs tels que les gaz de type fréon.

D'autre part, la production d'électricité à partir d'un flux thermique permet d'envisager des dispositifs de production d'électricité « propre ». Il est en effet possible de générer un courant à partir de sources de chaleur perdue comme les pots d'échappement, les circuits de refroidissement des centrales nucléaires, etc. L'utilisation de matériaux thermoélectriques dans le secteur automobile pourrait ainsi permettre de diminuer la production de gaz à effet de serre. En effet, en supplément de l'alternateur, un générateur thermoélectrique ayant une efficacité proche de 4-5% pourrait produire jusqu'à 500W d'énergie électrique, ce qui correspondrait à une réduction de 6-7g/km de CO₂ émis¹.

La grande fiabilité des générateurs thermoélectriques, associée à leur longévité, font également de ces dispositifs des systèmes de choix pour l'alimentation en électricité des sondes spatiales. En effet, à grande distance du Soleil, les panneaux solaires étant peu efficaces, ils sont alors remplacés par des générateurs thermoélectriques à radio-isotope (RTG). La source de chaleur provient alors de la décroissance radioactive de matériaux riches en un ou plusieurs isotopes instables, comme le plutonium 238. La chaleur ainsi émise est transformée par les matériaux thermoélectriques en tension électrique continue pouvant atteindre 30V. Depuis le début des années 1960, de nombreuses sondes spatiales de la NASA (Voyager I et II, Cassini, Galileo...) sont équipées de ces dispositifs; certaines comme les sondes Voyager étant en service depuis plus de 35 ans.

En dépit de leurs nombreux avantages, les dispositifs thermoélectriques sont, à l'heure actuelle, encore cantonnés à des applications de niches où leurs mérites permettent de compenser leurs coûts élevés et leur relative faible performance.

1.3 Conversion d'énergie et critères de performance

Les dispositifs thermoélectriques peuvent être comparés entre eux au travers de différents critères, qui permettent de définir leurs performances ou leurs rendements. Plusieurs critères sont présentés dans cette section.

Les dispositifs thermoélectriques, qu'ils soient destinés à la réfrigération ou à la production d'électricité, possèdent le même type d'architecture. Les modules qui composent ces dispositifs sont un assemblage de couples connectés en parallèle du point de vue thermique, et en série du point de vue électrique. Un couple est formé d'un matériau semi-conducteur de type n ($S < 0$) et d'un matériau semi-conducteur de type p ($S > 0$), le choix des matériaux sera décrit plus tard dans ce chapitre. Ces matériaux composent les deux « jambes » du couple et sont reliés entre eux par un troisième matériau, conducteur, dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. La figure 1.4 ci-dessous est un schéma de principe de la

1. (D.Champier, Ecole d'été de Thermoélectricité Juillet 2012, Fiat Research Center)

génération d'électricité (gauche) et la réfrigération (droite) dans le cas d'un convertisseur élémentaire, c'est-à-dire un module constitué uniquement d'un couple.

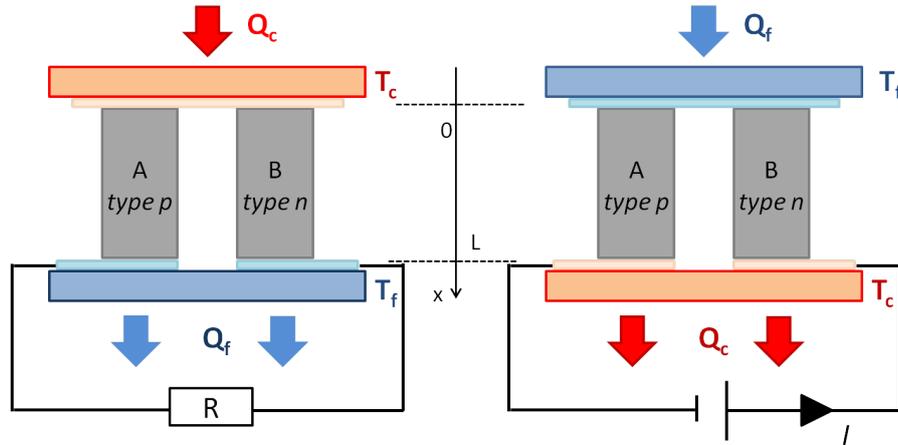


FIGURE 1.4: Schéma d'un module unitaire configuré pour la génération d'électricité (gauche) et la réfrigération (droite).

Dans le cas de la réfrigération, un courant électrique est appliqué à partir d'une source de courant extérieure, déclenchant un flux de porteurs de charges de la source froide vers la source chaude. Ce déplacement des porteurs de charges contribue à un transfert d'entropie entre les deux sources, et donc à la création d'un flux thermique, qui va s'opposer à celui des porteurs de charges. Ce flux va ainsi entraîner l'abaissement de la température au niveau de la source froide. Il est alors possible de refroidir un objet, si celui-ci est en contact avec les zones froides. Dans le mode génération d'électricité, les branches p et n du couple sont connectées à une charge extérieure et leurs extrémités sont mises en contact avec une source froide et une source chaude. La différence de température aux bornes du couple entraîne le déplacement des porteurs de charges et produit un courant électrique dans le circuit. Une puissance électrique est ainsi dissipée dans la résistance de charge.

Ces dispositifs thermoélectriques sont assimilables à des machines dithermes, et sont donc régis par les lois de la thermodynamique, c'est-à-dire que leurs performances resteront toujours inférieures à celles obtenues avec une machine idéale de Carnot. Il est possible de définir le coefficient de performance (C.O.P.) d'un réfrigérateur, comme étant le rapport entre la quantité de chaleur absorbée côté froid Q_f sur la puissance P fournie par la source de courant tel que [8, 9] :

$$COP_{max} = \frac{Q_f}{P} = \left(\frac{T_c}{T_c - T_f} \right) \frac{\left(\sqrt{1 + Z_{pn} T_M} \right) - \frac{T_c}{T_f}}{1 + \left(\sqrt{1 + Z_{pn} T_M} \right)} \quad (1.6)$$

Pour un système utilisé en génération d'électricité, l'efficacité maximum, notée η_{max} correspond au rapport de la puissance électrique utile P_u et du flux thermique traversant le

matériau Q_c :

$$\eta_{max} = \frac{P_u}{Q_c} = \left(\frac{T_c - T_f}{T_c} \right) \frac{(\sqrt{1 + Z_{pn}T_M}) - 1}{(\sqrt{1 + Z_{pn}T_M}) + \frac{T_f}{T_c}} \quad (1.7)$$

L'expression de ces deux rendements de conversion montre qu'ils dépendent uniquement des températures de la source chaude et de la source froide (T_c et T_f) et du facteur de mérite adimensionnel $Z_{pn}T_M$ avec $T_M = (T_c + T_f)/2$. Ce facteur est uniquement fonction des paramètres intrinsèques aux matériaux, tel que :

$$Z_{pn} = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})} \quad (1.8)$$

ou S , κ et ρ sont respectivement le pouvoir thermoélectrique, la conductivité thermique et la résistivité électrique des matériaux p et n. Z_{pn} est le facteur de mérite du couple (pn).

Le facteur Z_{pn} , présenté dans l'équation 1.8, dépend des propriétés de transport des deux matériaux constituant le couple. Ainsi, pour un rendement de conversion maximum, il convient de choisir les matériaux de manière à optimiser ce facteur. Cependant, dans la pratique, il est plus facile de s'intéresser aux deux branches du couple individuellement, afin des les optimiser séparément. Pour cela, un facteur de mérite adimensionnel individuel est défini tel que :

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} = \frac{PF}{\kappa} T \quad (1.9)$$

ou PF est noté facteur de puissance ($PF = S^2/\rho$).

Pour la plupart des températures auxquelles les dispositifs thermoélectriques sont utilisés, le facteur de mérite du couple est approximativement égal à la moyenne des deux facteurs de mérite. Dans ce cas, pour optimiser le facteur de mérite du couple, il est important que les matériaux constituant chaque branche possèdent des propriétés voisines. Il est possible de définir la performance d'un système, pour chaque cas (réfrigération-génération), à l'aide de ce terme. Ainsi, comme illustré dans la figure 1.5, l'optimisation des dispositifs thermoélectriques est directement liée à l'amélioration du facteur de mérite des matériaux qui constituent le couple mais également à la différence de température appliquée.

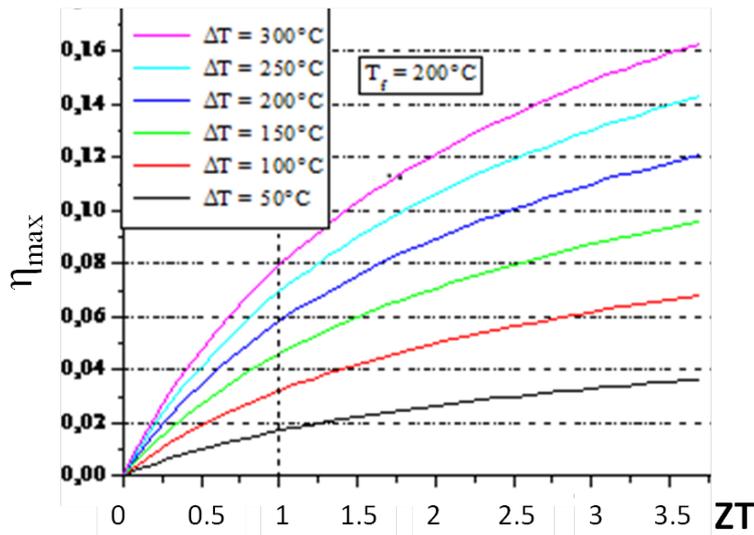


FIGURE 1.5: Evolution du rendement de conversion en fonction du facteur de mérite.

1.4 Optimisation des matériaux thermoélectriques

Comme il a été montré dans le paragraphe précédent, l'optimisation des matériaux thermoélectriques passe par l'amélioration de leur facteur de mérite ZT . Ainsi, le matériau thermoélectrique idéal doit posséder une bonne conductivité électrique, un pouvoir thermoélectrique élevé, et la conductivité thermique la plus faible possible. Ces termes pouvant chacun varier sur plusieurs ordres de grandeur, il est possible de conclure à la possibilité d'amélioration quasi infinie du ZT . Cependant, il est évident que l'alliance, pour un même matériau, d'une conductivité thermique faible (comme dans le cas d'un verre) à une conductivité électrique élevée (comme pour un métal) est un défi important. Ces observations sont reprises dans les critères proposés par Slack [10], qui prédisent qu'un bon matériau thermoélectrique aura un comportement de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal). De plus, il est important d'ajouter qu'un bon matériau thermoélectrique doit également avoir une bonne tenue mécanique et une bonne stabilité thermique, afin qu'aucune dégradation ne s'opère pendant son utilisation dans un module.

1.4.1 Facteur de puissance

Le facteur de mérite est un rapport entre deux facteurs : au numérateur le facteur de puissance et au dénominateur la conductivité thermique. Dans cette première partie, nous allons nous intéresser au facteur de puissance noté PF tel que :

$$PF = S^2 \sigma \quad (1.10)$$

ou σ est la conductivité électrique.

L'optimisation du ZT d'un matériau est donc liée à l'augmentation du facteur de puissance. Cependant, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique ne sont pas indépendants puisqu'ils varient de manière opposée avec la concentration des porteurs de charges. En effet, l'augmentation de la concentration des porteurs de charges permet d'atteindre des conductivités électriques élevées tandis que les meilleurs pouvoirs thermoélectriques sont obtenus pour des matériaux avec une faible concentration de porteurs de charges. Le facteur de puissance devrait donc être maximum pour des matériaux de type semi-conducteurs, ce qui est en accord avec l'expérience.

Considérons un matériau semi-conducteur dont la concentration de porteurs de charges minoritaires peut être négligée. Supposons, de plus, que les temps de relaxation s'écrivent sous la forme $\tau = \tau_0 E^r$ avec τ_0 et r des constantes dépendant des processus de diffusion des porteurs de charges. Il est alors possible de montrer, par approximation de la statistique de Fermi-Dirac, que le coefficient Seebeck est une fonction de l'énergie de Fermi, telle que [11] :

$$S = \pm \frac{k}{e} \left[\left(r + \frac{5}{2} \right) - \frac{E_F}{kT} \right] \quad (1.11)$$

avec E_F le niveau de Fermi, k la constante de Boltzmann et e la charge élémentaire. Le développement de cette relation met en évidence que S décroît comme le logarithme de la concentration de porteurs de charges. Bien que cette relation, obtenue à partir d'approximations, soit valable pour des cas très particuliers, les conclusions qui en découlent peuvent être étendues à de nombreux matériaux.

D'autre part, suivant le même modèle, il est possible de montrer que la conductivité électrique σ est une fonction croissante de la concentration de porteurs de charges, telle que :

$$\sigma = ne\mu \quad (1.12)$$

avec μ la mobilité des porteurs de charges, supposée indépendante de la concentration de porteurs de charges. Globalement, le facteur de puissance est maximum pour une concentration de porteurs de charges correspondant à un semi-conducteur à faible gap (la valeur idéale de gap étant de quelques kT [12, 13]). Ces conclusions peuvent s'étendre à des environnements plus complexes prenant en compte des bandes multiples ou plusieurs types de porteurs de charges [11].

Les variations, en fonction de la concentration de porteurs de charges, de la conductivité thermique et des différents coefficients de transport, S , σ et Z , sont schématisées dans la figure 1.6. Il apparaît ainsi que les meilleures valeurs du facteur de puissance sont observées pour des concentrations de porteurs de charges comprises entre 10^{18} et 10^{21}

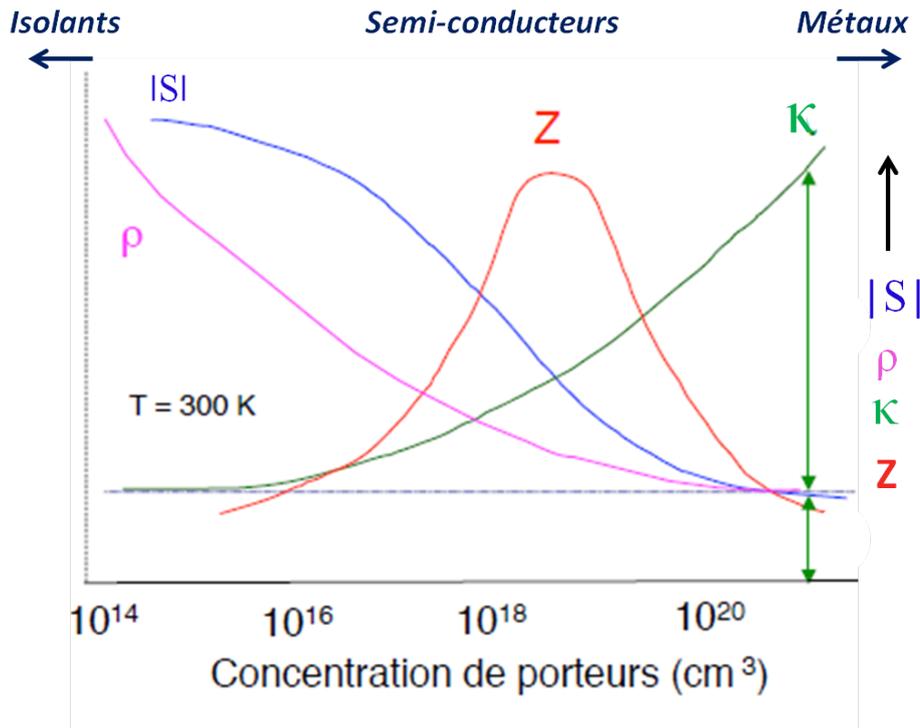


FIGURE 1.6: Variations à 300K du pouvoir thermoélectrique, de la résistivité électrique, de la conductivité thermique et du facteur de mérite, Z , en fonction de la concentration de porteurs de charges.

cm⁻³, c'est à dire pour des matériaux semi-conducteurs fortement dopés. L'évolution de la conductivité thermique sera abordée plus tard dans ce chapitre.

En raisonnant sur des paramètres microscopiques régissant la propagation des porteurs de charges dans un matériau, il est également possible de montrer qu'un ZT élevé peut être obtenu en optimisant le paramètre β , défini tel que :

$$Z \propto \beta \propto \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2} \frac{\mu}{\kappa_L} \quad (1.13)$$

où m^* est la masse effective des électrons ou des trous, m_0 la masse de l'électron dans le vide, μ la mobilité des porteurs de charges et κ_L la conductivité thermique de réseau (ce terme sera discuté au paragraphe suivant). L'équation 1.13 montre que pour atteindre un facteur de mérite optimum, il est important d'améliorer aussi bien la mobilité des porteurs de charges que leur masse effective. Cependant, un compromis doit à nouveau être trouvé pour réussir à optimiser β , une forte mobilité étant associée à une faible masse effective (μ diminue quand m^* augmente).

1.4.2 Conductivité thermique

Le second facteur intervenant dans l'expression du ZT est la conductivité thermique. Une faible conductivité thermique est nécessaire à l'amélioration du facteur de mérite. Elle s'exprime, pour un matériau non magnétique, comme la somme de deux contributions, telle que :

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e \quad (1.14)$$

où κ_L est la contribution due aux phonons (dite de réseau) et κ_e la contribution électronique. Cette dernière est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\kappa_e = \sigma LT \quad (1.15)$$

avec L le facteur de Lorentz et T la température.

Pour un gaz d'électrons libres, le facteur de Lorentz est égal à :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2} \quad (1.16)$$

Cette valeur est généralement admise pour les semi-conducteurs étudiés en thermoélectricité, bien qu'en toute rigueur, L dépend du processus de diffusion des porteurs de charges ainsi que du niveau de Fermi.

Il est donc possible d'écrire le facteur de mérite en fonction de ces deux contributions tel que :

$$ZT = \frac{S^2}{L} \frac{1}{1 + \frac{\kappa_L}{\kappa_e}} \quad (1.17)$$

Au vu de cette expression, il est clair que l'optimisation du facteur de mérite passe par la minimisation de la contribution des phonons à la conductivité thermique totale. Cependant, cela ne doit pas se faire au détriment de la conductivité électrique ; 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 charges.

1.4.3 Critères de sélection des matériaux

Bien que, comme montré précédemment, les facteurs qui interviennent dans l'optimisation de matériaux thermoélectriques tendent à être mutuellement antagonistes, certains critères de sélections ont été établis de manière empirique au cours des années. Ainsi, en examinant les tendances pour des classes données de matériaux, les travaux de Ioffe [14], Goodman [15], Goldsmid et Douglas [16], Slack [10], Mahan [12], ont permis d'obtenir la liste suivante :

- Obtention d'une concentration de porteurs de charges entre 10^{18} et 10^{21} cm^{-3} ;
- Obtention d'une largeur de bande interdite E_g comprise entre 5 et 10 kT , pour des températures de travail T ;
- Optimisation de μ/κ_L en réalisant des solutions solides, pour lesquelles l'augmentation du désordre induit une diffusion importante des phonons par un phénomène de fluctuations de masse, de volume ou de charge au sein du réseau ;
- Diminution de la conductivité thermique de réseau pour des composés multi-éléments de masse atomique élevée, à grande maille et ayant une faible température de Debye ;
- Maximisation de $(m^*/m_0)^{3/2}\mu$ avec des composés à structure de bandes multi-vallées (structure cristalline de haute symétrie) ;
- Présenter une masse effective des porteurs de charge élevée et une forte variation de la densité d'états au niveau de Fermi pour maximiser le pouvoir thermoélectrique ;
- Augmentation de la mobilité des porteurs pour des composés constitués d'éléments ayant une faible différence d'électronégativité.

Les différents critères qui viennent d'être énoncés permettent de construire une base théorique sur laquelle s'appuyer pour appréhender la thématique de la thermoélectricité. Derrière le constat simple qui laisse à penser qu'obtenir un bon thermoélectrique équivaut à optimiser le ZT , ces différents critères montrent que la difficulté réside dans l'interdépendance des propriétés qui définissent ce facteur de mérite. Au cours des dernières décennies, de nombreuses familles de matériaux ont été étudiées pour leurs propriétés thermoélectriques, avec comme objectif commun un meilleur compromis entre les trois grandeurs qui définissent le facteur de mérite.

1.5 Etat de l'art des matériaux thermoélectriques

1.5.1 Les matériaux conventionnels

Les matériaux dits conventionnels sont ceux qui sont utilisés dans les dispositifs actuels, que ce soit en réfrigération ou en génération d'électricité. Bien que découverts il y a plusieurs dizaines d'années, les matériaux qui vont être évoqués dans cette partie font toujours

l'objet de recherches actives de la part de la communauté scientifique, afin d'améliorer leurs propriétés. Ces matériaux peuvent être classés selon leur gamme de température optimale en fonctionnement.

Aux basses températures (150-200K), le matériau thermoélectrique « classique » est une solution solide de Bi-Sb de type n dont le ZT, d'environ 0,4, peut être doublé lorsque le composé est soumis à un champ magnétique [17]. Cependant, jusqu'à ce jour, le meilleur composé de type p (opérant dans la même gamme de température) n'atteint qu'un ZT de 0,2 [18]. Les applications sont également fortement limitées par la très mauvaise tenue mécanique de ces matériaux.

Pour des applications autour de la température ambiante, les meilleurs matériaux sont, à ce jour, les alliages de tellure et de bismuth (Bi_2Te_3). Bien que cet alliage soit un des premiers à avoir été découvert dans le domaine de la thermoélectricité, il reste encore parmi les plus étudiés. Ses propriétés sont fortement améliorées lorsqu'il forme une solution solide avec Sb_2Te_3 (type p) ou Bi_2Se_3 (type n). [19] Dans les deux cas, la recherche des compositions idéales, permet d'atteindre des facteurs de mérite proches de 1 sont obtenus [20]; ces bonnes valeurs de ZT étant principalement dues à la très faible conductivité thermique ($\kappa \sim 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) de ce matériau.

Pour des températures supérieures à 450 K, l'utilisation de Bi_2Te_3 est limitée en raison de son instabilité chimique. Il est alors nécessaire de se tourner vers de nouveaux composés à base de tellure de plomb PbTe et ses alliages (PbSn)Te [21, 22], qui permettent d'obtenir de bons résultats à moyenne température (450-800K). Une fois encore, les deux types de conduction p et n sont disponibles, et présentent des performances comparables ce qui a conduit à utiliser ces matériaux dans le domaine spatial. En effet, entre 1965 et 1972, les composés à base de PbTe sont entrés dans la fabrication des RTGs (Radioisotope Thermoelectric Generators) développés aux Etats-Unis ou en ex-URSS. Dans la même gamme de température que PbTe, il existe également les composés de type TAGS [23] (pour Tellure-Antimoine-Germanium-Argent). Ces matériaux ont été développés pour pallier aux problèmes de stabilité chimique des PbTe de type p et présentent des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700K uniquement en type p. Cependant, leur stabilité reste encore insuffisante. Ces composés sont également cantonnés au domaine spatial en raison du coût des éléments qu'ils contiennent (Ag ou Ge). Par ailleurs, malgré les nombreuses restrictions qui pèsent sur l'emploi du plomb, les composés de type PbTe du fait de leurs performances élevées font encore l'objet de nombreuses recherches.

Les nouveaux RTGs sont à présent segmentés pour offrir des performances optimales dans une large gamme de température. A très haute température, les composés les plus performants sont les alliages de Si-Ge [24, 25]. En effet, ces matériaux possèdent de bonnes caractéristiques thermoélectriques à haute température ($> 1000\text{K}$) et peuvent être de type

p ou de type n, suivant s'ils sont respectivement dopés avec du bore ou du phosphore. Une fois encore, le coût du germanium est un facteur limitant pour des applications dans des domaines autres que le domaine spatial.

Les différents exemples présentés montrent qu'à l'heure actuelle, les matériaux thermoélectriques conventionnels, bien qu'étendus sur une gamme de températures importante (1000K), présentent encore des facteurs de mérite relativement limités. A ces faibles résultats s'ajoutent d'autres limitations telles que la toxicité (Pb) ou le coût élevé (Ge, Ag) des éléments employés. Si cet équilibre inconvénients/avantages est acceptable pour certaines applications de niche, il reste néanmoins fortement limitant pour concurrencer les systèmes traditionnels, que ce soit en réfrigération ou en génération d'électricité. L'amélioration des matériaux existants et le développement de nouveaux matériaux sont donc primordiaux pour envisager des applications économiquement rentables.

1.5.2 Les nouvelles voies de recherches

La thermoélectricité connaît, depuis le milieu des années 90, un fort regain d'intérêt, notamment en raison des problèmes environnementaux et énergétiques auxquels notre planète est confrontée (figure 1.7). Les deux principaux axes de recherche actuellement explorés s'intéressent en premier lieu à la mise en place de systèmes de basse dimensionnalité, mais également à l'identification de nouveaux matériaux massifs, présentant généralement une complexité structurale importante. Ces deux axes sont présentés par la suite.

1.5.2.1 Structures de basse dimension

Les travaux théoriques de Hicks et Dresselhaus présentés en 1993 ont montré qu'il est possible d'améliorer fortement les valeurs du facteur de mérite des matériaux conventionnels massifs (3D) si ceux-ci sont préparés sous forme 2D (puits quantiques), 1D (fils quantiques) voire même 0D (plots quantiques) [26, 27]. Les deux principaux effets expliquant cette augmentation de ZT sont une forte diffusion des phonons par les interfaces induisant une diminution de la conductivité thermique de réseau, et des effets de confinement des porteurs de charges qui modifient fortement les propriétés de transport électrique.

De nombreuses équipes de recherches ont tenté de vérifier ces prévisions et des résultats spectaculaires ont ainsi été établis. Citons entre autres, des composés de PbTe/PbEuTe constitués d'une alternance de couches PbTe et PbEuTe d'épaisseurs différentes et dont le facteur de puissance peut être jusqu'à 5 fois plus élevé [28, 29] que celui du PbTe massif. De même, la réduction par un facteur 100 de la conductivité thermique du silicium en

passant du matériau massif à des nanofils, permet une amélioration importante du facteur de mérite qui avoisine alors l'unité à 200K [29]. Dans le cas de structures multicouches (Bi_2Te_3), des valeurs très élevées de facteur de mérite, de l'ordre de 2,5, ont également été rapportées [30] mais non jamais été reproduites par la suite [31]. Cependant, ce type de structure demeure pour l'instant principalement cantonné au domaine de la recherche, notamment en raison de leur difficile intégration au sein de dispositifs miniaturisés, leur faible stabilité en conditions réelles d'utilisation et leur coût de fabrication élevé.

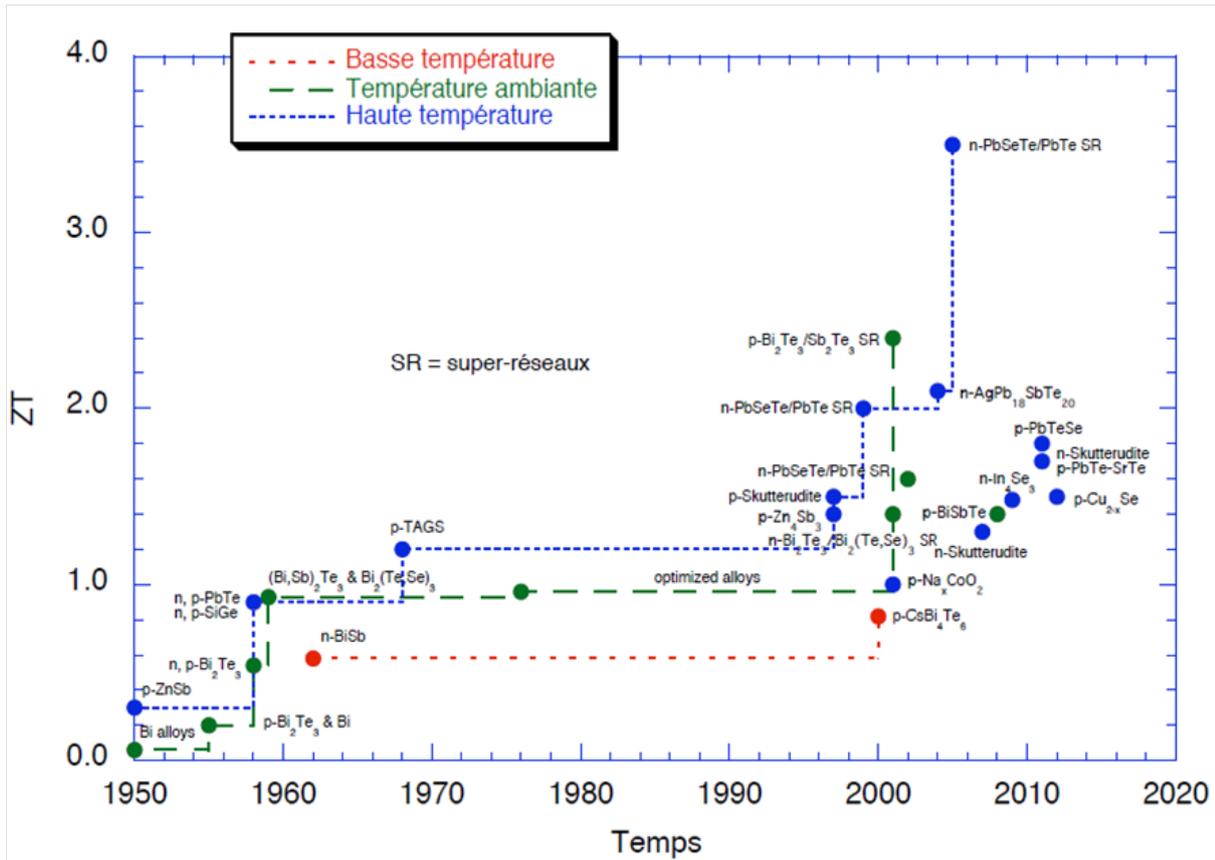


FIGURE 1.7: Evolution du facteur de mérite adimensionnel (ZT) en fonction du temps pour les principaux matériaux thermoélectriques. (B. Lenoir, Ecole thématique de Thermoélectricité, Juillet 2012, Ventron).

1.5.2.2 Nouveaux matériaux et concept PGEC

En parallèle des travaux tournés vers les structures de basse dimensionnalité, un second axe de recherche a émergé, impliquant de nouveaux composés massifs. L'identification de ces nouveaux matériaux est basée en grande partie sur le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystals). L'idée globale de ce concept, énoncé par Slack [10] en 1995, consiste à fabriquer des matériaux dans lesquels seraient favorisées, simultanément, la diffusion des phonons (pour avoir une faible conductivité thermique de réseau) et la mobilité des porteurs de charges (pour avoir une faible résistivité électrique).

Trois classes principales de matériaux ont émergé suite à ce concept.

Les composés de type semi-Heusler, de formule générale XYZ avec X et Y des métaux de transition et Z un métalloïde *sp* ou un métal, cristallisent dans une structure cubique à face centrée [32]. L'absence d'une partie des atomes Y (phases d'Heusler : XY_2Z), remplacée par un sous-réseau ordonné de lacunes [32], permet d'obtenir des propriétés semi-conductrices, voir semi-métalliques. Ces composés présentent ainsi des facteurs de puissance ($S^2\sigma$) relativement élevés, à la fois en type n et en type p. De plus, le nombre considérable de substitutions et/ou dopages possibles permet de moduler aussi bien les propriétés de transport que le type de conduction électrique. Cependant, notamment en raison de leur faible complexité cristalline, ces matériaux possèdent des conductivités thermiques trop élevées pour, à l'heure actuelle, obtenir des ZT supérieurs à l'unité (ZT $\sim 0,7$ à 700-800K) [33, 34].

La deuxième famille de composés est celle des clathrates. Ces matériaux sont, dans la plupart des cas, polyatomiques : les atomes qui les constituent forment des polyèdres complexes, à l'intérieur desquels peuvent se retrouver emprisonnés des atomes ou des molécules (on parle alors de « cages » ou de « cavités »). Les deux principales structures des clathrates sont les types I et II ; ces deux structures diffèrent par le nombre et la taille de leurs cavités. Ces composés présentent généralement une faible conductivité thermique et un très grand nombre de variétés structurales. A l'heure actuelle, les composés les plus étudiés sont constitués d'un réseau Si, GaGe ou GaSn, formant les « cages », tandis que les atomes emprisonnés sont principalement des terres-rares ou des alcalino-terreux [35]. Pour les clathrates et pour des températures proches de 800K, des ZT de l'ordre de 1,2 en type p et de l'ordre de 1,4 en type n peuvent être atteint, comme c'est le cas pour $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ [35, 36, 37, 38]. Néanmoins, ces matériaux sont des matériaux coûteux, du fait des éléments qui les composent (germanium, gallium).

La troisième grande famille de matériaux inspirée du concept PGEC est celle des skutterudites. Les skutterudites font partie des matériaux les plus prometteurs pour des applications à température moyenne (600K-900K). Cette famille de matériaux regroupe des composés binaires de formule générale MX_3 , où M désigne un métal de transition (Co, Rh, Ir) et X un atome du groupe V appelé pnictogène (P, As ou Sb). Ces matériaux possèdent de nombreuses possibilités de substitutions, aussi bien sur le site du métal que sur le site du pnictogène et ils offrent un très large éventail de propriétés physiques (thermoélectricité mais aussi propriétés magnétiques ou supraconductivité). Ces composés peuvent également être représentés sous la forme $\#M_4X_{12}$ où # représente une lacune. Les skutterudites peuvent alors être « remplies » lorsque ces cavités, caractéristiques de leur structure, sont occupées par des atomes tels que des alcalins, des alcalino-terreux ou encore des terres-rares. Parmi tous les composés de cette famille qui ont été synthétisés et étudiés, le composé $CoSb_3$ et ses dérivés possèdent à ce jour les meilleures performances

thermoélectriques [39]. Ce composé est un semi-conducteur qui présente une mobilité de porteurs de charge très élevée, tout comme son pouvoir thermoélectrique. Cependant, ces avantages sont contrebalancés par une résistivité électrique trop importante, due à une faible concentration de porteurs de charges qui couplée à une forte conductivité thermique ne permet pas d'en faire un matériau thermoélectrique attractif. La substitution sur le site du Co et/ou de Sb, ainsi que l'insertion d'atomes dans les cavités est nécessaire pour augmenter la concentration des porteurs de charges et/ou diminuer la conductivité thermique. Il est alors possible d'atteindre des valeurs de ZT supérieures à l'unité, que ce soit pour des matériaux de type n ou de type p [40, 41, 42, 43, 44, 45].

D'autres familles de matériaux ont également suscité un intérêt pour leurs propriétés thermoélectriques. Pour des applications à hautes températures, les phases Zintl, de formule générale $A_{14}MPn_{11}$ (A : élément divalent, M : métal de transition et Pn : pnictogène) telle que $Yb_{14}MnSb_{11}$ se positionnent parmi les meilleurs candidats opérant au dessus de 1000K [46, 47, 48, 49, 50]. Ces polycristaux ternaires de type p possèdent une structure cristalline complexe, qui leur confèrent une conductivité thermique basse et une souplesse de composition chimique. Avec des ZT supérieurs à l'unité dans plusieurs composés ($ZT = 1,3$ à 1223K [46]), ils se présentent comme les futurs remplaçants des composés SiGe au sein des RTGs, avec, une fois encore, une limitation au niveau du coût des matières premières (ytterbium). Les différentes familles de matériaux qui viennent d'être présentées sont inspirées du concept de PGEC décrit par Slack, et des critères de sélections évoqués au cours de ce chapitre. Cependant, ces critères étant théoriques, ils ne doivent pas constituer une barrière dans l'exploration de nouveaux composés.

Les oxydes sont un exemple de ces nouveaux composés qui sont, a priori, classés comme de mauvais thermoélectriques. En effet, leur développement fut longtemps limité en raison de leur facteur de puissance très faible. Néanmoins, les oxydes présentent de nombreux avantages pour la thermoélectricité puisqu'ils sont, a priori, stables thermiquement, et qu'ils sont constitués d'éléments peu coûteux. Par ailleurs, la découverte dans les années 90 des cobaltites métalliques de type Na_xCoO_2 [51] a entraîné un regain d'intérêt pour cette classe de matériau. En effet, ces composés de type p présentent un pouvoir thermoélectrique élevé, couplé à une faible résistivité électrique ($S = 200 \mu V.K^{-1}$ et $\rho = 2 \mu\Omega.m$ à 300K). De plus, leur structure en couches leur confère une faible conductivité thermique ($\kappa = 1 W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300K). Des résultats prometteurs ont également été rapportés dans des monocristaux de $Bi_2Sr_2Co_2O_y$ [52] ou au sein de « misfit » de type $Ca_3Co_4O_9$ [53] qui présentent des $ZT \sim 1$ à 1000K. Des études ont également été orientées vers l'élaboration de matériaux polycristallins denses et parfaitement texturés. Cependant, leurs performances thermoélectriques sont moindres par rapport à celles des monocristaux avec des ZT maximum de 0,8 pour $NaCo_2O_4$ [54] et 0,3 pour $Ca_3Co_4O_9$ [55]. Des efforts ont aussi été réalisés dans le but d'obtenir des matériaux de type n aux performances équivalentes. ZnO et In_2O_3 , des conducteurs transparents, se sont révélés être les meilleurs oxydes de

ce type avec des $ZT \sim 0,65$ à 1247K pour $(\text{Zn}, \text{Al}, \text{Ga})\text{O}$ [56] ou $ZT \sim 0,45$ à 1273K pour $\text{In}_{1,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_3$ [57]. Ces derniers sont des composés à grand gap ($\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ga}_{0,02}\text{O} : E_g \sim 3,3 kT$) et $\text{In}_{1,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_3 : E_g \sim 3,6 kT$), contrairement à la grande majorité des matériaux thermoélectriques qui sont à faibles gap ($E_g \sim 5 - 10 kT$).

Ces nouveaux résultats ont permis d'étendre le domaine des possibles matériaux thermoélectriques à de nouvelles familles. C'est le cas notamment des composés de type $\text{Cu}_2\text{ZnSnCh}_4$, où Ch est un ion chalcogène (S, Se) dont le gap est d'environ 1,44 eV, et qui présentent des valeurs de ZT proches de l'unité à haute température, 0,91 à 860K pour $\text{Cu}_{2,1}\text{Zn}_{0,9}\text{SnSe}_4$ [58] et 0,95 à 850K $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Se}_4$ [59]. Bien que pour cette famille les résultats soient nuancés par leur conductivité ionique élevée, il est intéressant d'explorer ces nouvelles classes de matériaux.

1.6 Les oxychalcogénures

1.6.1 Introduction

La famille de matériaux qui a été explorée au cours de ma thèse fait partie de ces nouvelles classes de matériaux. Étudiés depuis une dizaine d'années pour des applications opto-électroniques [60, 61, 62], ils n'ont que récemment suscité l'intérêt de la communauté de la thermoélectricité.

Le composé principal qui va être présenté dans ce manuscrit est un oxychalcogénure quaternaire, de formule BiCuSeO . Il appartient à la famille des «1111», qui possède une structure de type ZrCuSiAs , reportée pour la première fois par Johnson et Jeitschko en 1974 [63] puis par Palazzi *et al.* en 1980 [64]. Cette famille peut être divisée en deux sous-familles : les oxychalcogénures et les oxypnictides. Les premiers sont de formule brute RCuChO avec R un cation trivalent et Ch un chalcogène ; dans le cas des oxypnictides de la forme RFePnO , le cuivre est remplacé par le fer et le chalcogène par un pnictogène (Pn). Synthétisés pour la première fois en 1980 par Palazzi *et al.* [64], les oxychalcogénures ont été principalement étudiés au début des années 2000, par le groupe d'Hideo Hosono [61], pour de possibles applications en tant que semi-conducteurs transparents.

Dans le même temps, les oxypnictides ont également connu un fort intérêt de la part de la communauté scientifique. En 2006, le groupe d'Hosono décide de les étudier, et met alors en évidence la présence de supraconductivité aux alentours de 4K [65], pour $\text{LaFePO}_{1-x}\text{F}_x$. Par la suite, les différents dopages et substitutions entrepris vont permettre d'augmenter cette température critique, notamment grâce à la substitution du phosphore par l'arsenic

[66]. Cela aboutira, quelques mois plus tard, à la synthèse de SmFeAsO , qui possède une température critique de 55K [67] et $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$, $T_c = 56\text{K}$ [68].

Toutes les études réalisées autour de cette famille de matériaux offrent, comme nous allons le voir par la suite, une base de données importante pour de nouveaux travaux. En effet, bien que les travaux précédents ne portent pas directement sur les propriétés thermoélectriques, les nombreux résultats publiés ont servi de base de départ pour les travaux présentés dans ce manuscrit.

1.6.2 Structure cristallographique

Les oxychalcogénures, RCuChO , possèdent une structure de type ZrCuSiAs , décrite dans un premier temps comme une variante remplie de la structure PbFCl . Les composés cristallisent dans le système quadratique $P4/nmm$ (#129) et présentent une structure en couches [69, 70, 71], le long de l'axe c . Ces couches sont $[\text{R}_2\text{O}_2]^{2+}$ et $[\text{Ch}_2\text{Cu}_2]^{2-}$, pour un composé de formule générale RCuChO , et sont respectivement de type PbO et anti PbO . Chaque couche est composée de tétraèdres, respectivement RO_4 et CuCh_4 , reliés entre eux par les arêtes.

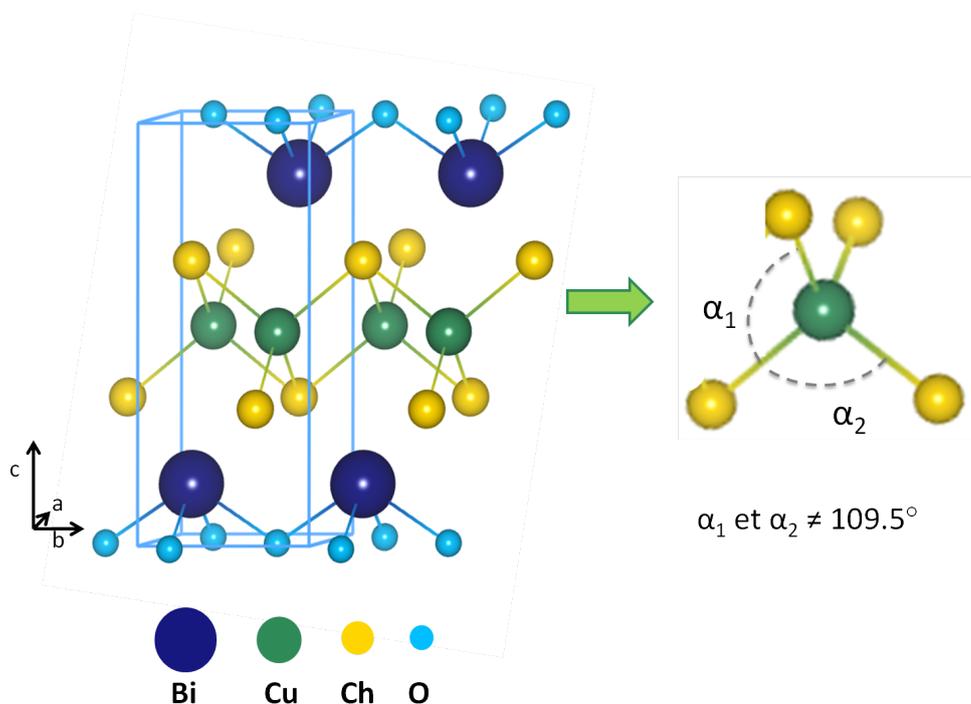


FIGURE 1.8: Structure cristallographique pour BiCuChO et tétraèdre CuCh_4 .

Comme présenté sur la figure 1.8, les positions atomiques sont : Bi ($1/4; 1/4; z_{\text{Bi}}$), Cu ($3/4; 3/4; 1/2$), O ($3/4; 3/4; 0$) et Ch ($1/4; 1/4; z_{\text{Ch}}$).

L'une des particularités de cette structure réside dans le fait que les couches qui la composent sont présentées comme électroniquement distinctes. En effet, dans la littérature [62, 72], la couche oxyde est décrite comme une couche «isolante», qui ferait office de réservoir de charge. La couche chalcogène est dite couche «conductrice».

Cette double nature peut présenter de nombreux avantages. Du point de vue de la thermoélectricité, cette dualité de la structure peut être perçue comme l'association des qualités des intermétalliques et des oxydes. En effet, la couche chalcogène peut se rapprocher des intermétalliques, qui possèdent de très bonnes propriétés thermoélectriques. Par ailleurs, contrairement aux intermétalliques classiques, la couche oxyde peut permettre d'envisager une meilleure stabilité chimique du composé.

1.6.3 Propriétés de transport

En complément de ces caractéristiques cristallines, les résultats obtenus précédemment pour les composés de type $MCuChO$ sont également intéressants au niveau thermoélectrique. Les oxychalcogénures les plus étudiés sont ceux où le cation trivalent est une terre rare. En effet, le gap est de l'ordre de 3 eV pour ces composés, ce qui leur confère une bonne transparence dans le domaine du visible [73]. Néanmoins, il a été montré que le remplacement de la terre rare par le bismuth entraîne une forte diminution du gap, qui est alors compris entre 0,5 eV et 1,1 eV en fonction du chalcogène [62]. Ainsi, avec un gap de 0,8 eV, $BiCuSeO$ est plus proche des critères de Slack ($10kT = 0,75$ eV pour $T = 900K$) que les autres oxychalcogénures.

Les composés de type $RECuChO$ présentent des conductivités électriques relativement faibles. Néanmoins, de nombreuses possibilités de dopage, sur le site de la terre rare notamment, permettent d'atteindre des valeurs de conductivité électrique aux alentours de 100 S.cm^{-1} , faisant de ces matériaux des semi-conducteurs transparents de types p très prometteurs [74, 75, 76, 77].

Les études sur $BiCuChO$ sont moins nombreuses, car ce composé ne présente pas d'intérêt du point de vue des applications d'opto-électroniques du fait de son plus faible gap [62]. Néanmoins, les premiers résultats obtenus ont montré que la conductivité électrique, à température ambiante, est plus grande d'environ un ordre de grandeur pour $BiCuOS/Se$ en comparaison à ses homologues $LaCuOS/Se$ [62, 78, 79]. Ils possèdent donc une plus grande concentration de porteurs de charges et/ou une plus forte mobilité des ces porteurs.

1.7 Conclusion

Ces différentes observations laissent à penser qu'il est intéressant d'explorer cette famille de composés en vue d'applications en thermoélectricité.

Du fait de sa résistivité électrique plus faible, BiCuSeO constitue le point de départ de ce manuscrit, dans lequel seront étudiés les propriétés du matériau non dopé, mais également l'impact des différents dopages et substitutions sur les propriétés du composé.

2

Techniques expérimentales

2.1 Synthèse et densification des composés

2.1.1 Synthèse des oxychalcogénures

La synthèse des composés polycristallins se fait par réaction chimique par voie solide, en deux étapes. Dans un premier temps, les précurseurs (Bi_2O_3 , Bi, Cu, Se, Te, SrO) sous forme de poudres (pureté $\geq 99,5\%$), sont pesés avec précision ($\pm 0,2$ mg), avant d'être mélangés et broyés dans un mortier en agate. Les précurseurs étant assez réactifs et, pour certains, toxiques, les échantillons sont conservés et préparés en boîte à gant, sous atmosphère d'argon contenant moins de 0,5 ppm d' O_2 et 0,5 ppm d' H_2O . Le mélange de précurseurs est placé dans des creusets de silice, qui seront scellés en tube de silice sous argon avant d'être chauffés dans un four pendant 6h, à une température T_1 . A la fin de ce premier traitement thermique, les poudres sont broyées et pressées sous forme de barreau ($3*3*12$ mm³), à l'aide d'une presse uniaxiale ($P = 250$ MPa). Ces barreaux vont de nouveau être scellés en tube de silice sous argon, pour être recuit une semaine à la température T_2 (les températures, T_1 et T_2 , dépendent de l'ion chalcogène). (*Les étapes de synthèse et de frittage sont détaillées en [annexe](#)*).

Les barreaux ainsi obtenus ont une bonne pureté (impuretés $\leq 3\%$ (DRX)) mais peu denses ($\simeq 65\%$), un frittage supplémentaire est donc nécessaire pour obtenir le matériau final qui pourra être caractérisé du point de vue des propriétés de transport.

2.1.2 Densification des matériaux

Pour obtenir une densification rapide, un frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) est réalisé. La poudre à densifier est placée dans un moule en graphite (Φ 15 mm ou 20 mm) protégé par du papier carbone. Les matériaux sont ainsi frittés à une température T_3 (T_2 -25K) pendant 10 min sous une pression uniaxiale de 100MPa, sous argon. Les pastilles obtenues présentent alors une densité supérieure à 95% (*voir [annexe](#)*).

Pour certaines compositions (substitution au tellure notamment) un recuit post SPS peut être nécessaire pour améliorer la cristallinité.

2.1.3 Préparation des échantillons pour les caractérisations

Les pastilles issues du SPS sont d'abord polies grossièrement pour enlever les traces de papier carbone. Ensuite, des barreaux sont découpés dans ces pastilles afin de réaliser les différentes caractérisations. Les analyses de microscopie sont faites sur des morceaux cassés de pastilles SPS, qui ont subi un polissage plus poussé.

2.2 Caractérisations structurale

2.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de connaître la structure cristallographique des échantillons, mais aussi de détecter et d'identifier d'éventuelles phases secondaires si la fraction de celles-ci est supérieure à environ 1%, suivant la cristallinité. Les diffractogrammes sont obtenus à partir de poudre étalée sur un porte-échantillon (lame mince). La poudre analysée est obtenue à partir des barreaux post SPS ou des pastilles densifiées, après broyage en mortier d'agate ; la taille des grains est inférieure à 100 μm .

Les appareils utilisés pour réaliser les diffractogrammes de rayons X sont un diffractomètre Panalytical X'Pert et un diffractomètre Brucker D8 Advance, avec une chambre Anton Paar TTK pour les mesures à basses températures. Les deux appareils sont tous deux de géométrie Bragg-Brentano, équipés d'une anticathode de cuivre couplée à un filtre nickel pour supprimer la raie K_{β} du cuivre.

Le diffractomètre Panalytical X'Pert est celui utilisé pour la majorité des échantillons : le rayonnement monochromatique, $K_{\alpha 1}$ du cuivre, est obtenu grâce à un monochromateur incident de Ge (111). Le porte échantillon se déplace à la vitesse ω , le comptage est lui assuré par un détecteur de type X'celerator qui se déplace à une vitesse 2ω . Le générateur est utilisé à 40 kV et 30 mA, avec une fente de divergence 1°. La majorité des enregistrements sont effectués entre $2\theta = 20^{\circ}$ et $2\theta = 70^{\circ}$, par pas de 0,0167° avec un temps de comptage global de 56s par pas (pour les enregistrements de poudres issues de la synthèse par broyage mécanique, le pas est de 0,066° pour un temps d'acquisition de 300s par pas).

Pour les diffractogrammes en température réalisés sur le diffractomètre Brucker D8 Advance, la régulation de la température se fait par azote liquide (de 300 à 150K). Le balayage se fait également dans la gamme 20-70°, par pas de 0,017s avec un temps de comptage global de 936s par pas.

Les diffractogrammes expérimentaux ont été traités par la méthode d'affinement de Rietveld à l'aide du logiciel FULLPROF [80]. Cette méthode permet l'exploitation des diffractogrammes sur poudres afin d'avoir accès à de nombreux paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions atomiques, les taux d'occupation, etc.

2.2.2 Diffraction des neutrons

Des mesures complémentaires de diffraction de neutrons sur poudre ont été réalisées pour certains échantillons. Ces mesures ont été faites à l'Institut Laue Langevin de Grenoble,

sur les diffractomètres D1B et D20. Les mesures ont été effectuées entre 350K et 2K avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ et $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés, sur poudre, dans une gamme angulaire comprise entre 0° et 128° , avec des pas variables. Les diffractogrammes expérimentaux ont également été traités par la méthode d'affinement Rietveld à l'aide du logiciel FULLPROF.

La technique de diffraction par les neutrons est complémentaire à celle des rayons X, car elle permet de “voir” certains éléments légers, comme l'oxygène. En effet, pour les neutrons, le facteur de diffusion atomique n'est pas liée au numéro atomique Z (contrairement au cas des rayons X) ; elle varie avec l'isotope considéré et peut être très différente pour deux éléments voisins dans le système périodique. De plus, les neutrons sont sensibles aux moments magnétiques des ions, ce qui permet de détecter et de caractériser l'émergence éventuelle d'un ordre magnétique dans un composé.

2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB + EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse et de caractérisation en chimie du solide. Lors du balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons, plusieurs interactions se produisent : absorption et perte d'énergie, diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, Auger, etc (figure 2.1). Chacun de ses effets peut être exploité par l'imagerie en utilisant une technique de détection complémentaire.

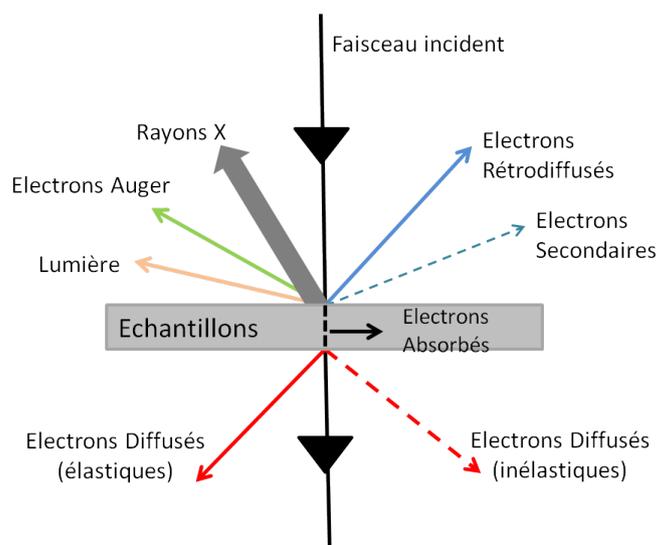


FIGURE 2.1: Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon.

La MEB utilise principalement l'analyse des électrons secondaires, qui est le plus souvent couplée à celle des électrons rétrodiffusés pour obtenir des « images » de l'échantillon. En mode électrons secondaires, les informations recueillies concernent majoritairement la topographie de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés permettent, quant

à eux, d'avoir des informations sur la variation de la composition chimique. Les MEB peuvent être couplés à un dispositif d'analyse EDX (X-ray Energy Dispersion) qui utilise les rayons X émis par l'échantillon, caractéristiques de chaque élément présent.

Dans le cadre de ma thèse, les analyses MEB ont été réalisées sur un microscope de type Zeiss Supra 55 VP SEM, couplé à un système EDAX-TSL pour la microanalyse EDX. Les électrons sont accélérés à l'aide d'une tension de 15kV. Les compositions sont analysées à partir des raies L du cuivre et du sélénium, la raie K de l'oxygène et la raie M du bismuth.

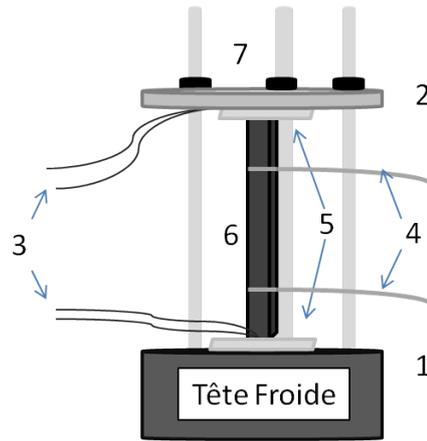
2.3 Caractérisations des propriétés physiques

2.3.1 Pouvoir thermoélectrique

Mesures à basse température

Les mesures à basse température (30K à 300K) sont faites à l'aide d'un dispositif construit au laboratoire, par la méthode des gradients qui consiste à appliquer un faible gradient de température (ΔT) aux bornes du matériau, et à mesurer le gradient de potentiel (ΔV) qui en résulte. Les mesures sont faites sous vide sur des barreaux densifiés au SPS, dans une direction perpendiculaire à l'axe de pressage.

La figure 2.2 présente ce dispositif. L'échantillon (6) est placé entre une chaufferette (1) et un disque de cuivre (2). Le disque de cuivre est maintenu par des vis (7) qui permettent de bloquer l'échantillon en position verticale et d'assurer ainsi les contacts thermiques et électriques. Les températures sont mesurées par des thermocouples (3) de type T, serrés entre des feuilles de cuivre (5) et l'échantillon. Ces feuilles sont maintenues en contact avec l'échantillon grâce au dispositif bloc de cuivre/chaufferette. Les faces du barreau sont également recouvertes de laque d'argent afin d'optimiser les contacts thermique et électrique.



- | | | | |
|---|--------------------|---|--------------------|
| 1 | Chaufferette | 5 | Feuilles de cuivre |
| 2 | Disque de cuivre | 6 | Echantillon |
| 3 | Thermocouples | 7 | Vis de serrage |
| 4 | Tension ΔV | | |

FIGURE 2.2: Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique à basse température.

Le dispositif de mesure est placé dans un tube d'acier qui permet de maintenir l'échantillon sous vide dynamique pendant la mesure. La descente en température est assurée par un cryostat à recirculation Gifford-McMahon, relié au dispositif. La valeur du pouvoir thermoélectrique à une température donnée se fait en mesurant la tension V aux bornes de l'échantillon, et appliquant la formule suivante :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} + S_{fil} \quad (2.1)$$

Le gradient thermique, de l'ordre de $0,2 \text{ K.mm}^{-1}$, est réglé par le logiciel de mesure de l'ordinateur. La calibration de l'appareil a été faite sur un matériau supraconducteur (dont $S = 0 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$) et une skutterudite; la contribution des fils de cuivre à la valeur du pouvoir thermoélectrique est de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ de la température ambiante à basse températures, et est comprise dans la barre d'erreur de la mesure.

Ce dispositif permet également de réaliser, en parallèle, des mesures de résistivité électrique. Pour cela, deux contacts supplémentaires sont réalisés sur le barreau à proximité de ses extrémités (4) (fils de cuivre entourant le barreau et collés à la laque d'argent, séparés par une distance notée L_{contacts}). Les contacts sont alors reliés à des fils de cuivre par des soudures à l'étain; ces nouveaux contacts permettent de mesurer la différence de potentiel dans l'échantillon. L'intensité I (10^{-2} - 10^{-3} A), contrôlée par le logiciel de mesure, est appliquée aux travers des thermocouples. Il est alors possible de connaître la résistance de l'échantillon puis de remonter à la résistivité électrique, telle que :

$$\rho = \frac{R \times A}{L_{contacts}} \quad (2.2)$$

avec A la section de l'échantillon.

2.3.2 Résistivité électrique

Mesures à basse température

Les mesures de résistivité électrique ont également été réalisées à l'aide d'un PPMS (Physical Properties Measurement System) de la marque Quantum Design. Ce dispositif permet de mesurer la résistivité électrique de 2K à 300K, avec l'application possible d'un champ magnétique (gamme de champ : -9T à 9T). Les mesures sont faites sur des barreaux parallélépipédiques placés sur un « puck » de mesure qui permet d'établir les quatre contacts (deux pour appliquer I , et deux pour mesurer V) entre le dispositif de mesure du PPMS et les fils du barreau. Ces quatre contacts électriques (des fils de cuivre) sont réalisés avec de la laque d'argent ou des soudures d'indium (plus précises, elles permettent de limiter la résistance des contacts) sur l'échantillon. Deux sont placés sur les faces opposées du barreau et deux autres entre ces faces, comme schématisé sur la figure 2.3.

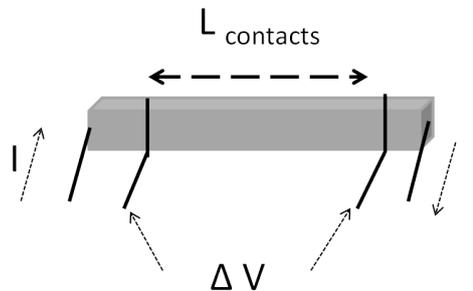


FIGURE 2.3: Dispositif de mesure de la résistivité électrique à basse température.

Le puck est introduit dans la chambre sous vide du PPMS. Un courant alternatif (mesure en mode delta : la polarité de la source de courant est alternée, trois tensions sont mesurées pour chaque calcul de résistance), I , est appliqué sur les extrémités de l'échantillon, tandis que la différence de potentiel est mesurée par les contacts intérieurs. La résistivité électrique est alors obtenue grâce à la relation :

$$\rho = \frac{\frac{\Delta V}{I} A}{L_{contacts}} \quad (2.3)$$

avec A la section de l'échantillon et $L_{contacts}$, la distance entre les fils de cuivre permettant de mesurer la différence de potentiel. L'utilisation d'un courant alternatif, qui permet

d'éliminer la contribution des effets Seebeck et Peltier à la différence de potentiel, est indispensable pour la mesure de matériaux thermoélectriques.

Les mesures de résistivité électrique à basse température ont été réalisées à champ nul pour tous les échantillons. En revanche, des mesures de magnétorésistance ont été faites pour certains échantillons, le dispositif étant le même à ceci près qu'un champ magnétique perpendiculaire au courant (0 à 9T) est appliqué pendant la mesure.

Mesures à haute température

Les mesures à haute température de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique ont également été réalisées sur des dispositifs construits au laboratoire et qui se basent sur les mêmes principes que pour les mesures à basse température [81]. Les mesures sont assurées par des thermocouples de platine, les fils de contact ne sont plus en cuivre mais en platine, pour résister aux hautes températures.

Une fois encore, la mesure de la résistivité électrique est couplée à celle du coefficient Seebeck, sur des barreaux issus des pastilles SPS.

Pour les mesures à haute température, il est possible de travailler sous différentes atmosphères (vides, argon, oxygène), et également de contrôler la pression partielle des gaz introduits.

2.3.3 Effet Hall

La chambre du PPMS associée à un montage mis en place au laboratoire permet de réaliser les mesures d'effet Hall entre 10K et 300K. Le montage consiste en une source de courant Keithley 6220 couplée à un nanovoltmètre Keithley 2182A. Pour la mesure, des morceaux de géométrie carrée et de faible épaisseur ($e \leq 1\text{mm}$) sont découpés dans les pastilles SPS. Les contacts (fils de cuivre) sont collés à l'aide de soudure d'indium (et/ou laque d'argent) aux quatre coins de l'échantillon comme schématisé sur la figure 2.4.

Lorsqu'un champ magnétique, H , est appliqué perpendiculairement au courant j_x qui traverse l'échantillon, une force électromotrice, E_y , apparaît dans la direction normale au plan (H, j_x) . La résistivité de Hall, ρ_H est alors définie comme étant le rapport du potentiel mesuré en y et du courant appliqué j_x :

$$\rho_H = \frac{E_y}{j_x} \quad (2.4)$$

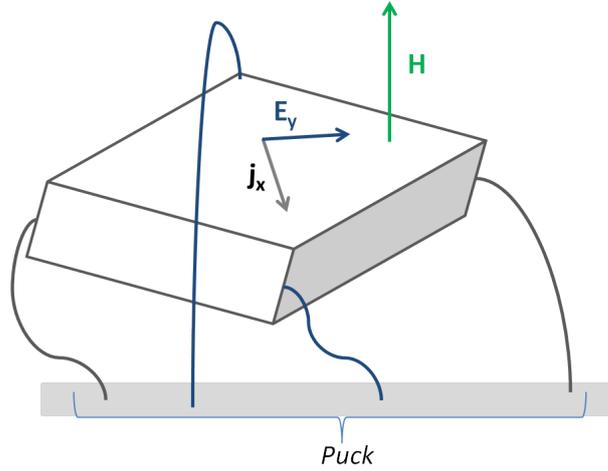


FIGURE 2.4: Dispositif de mesure de la résistivité de Hall (échantillon).

En première approximation, le coefficient de Hall R_H est donné par le rapport de la résistivité de Hall et du champ magnétique. Cependant, cela suppose que l'extrapolation à champ nul de ρ_H est nulle. Un meilleur résultat est obtenu en appliquant la relation :

$$R_H = \frac{d\rho_H}{dH} \quad (2.5)$$

Les mesures sont effectuées entre -9T et 9T afin d'optimiser la valeur de la pente $\rho_H(H)$.

La valeur du coefficient R_H est liée à la concentration de porteurs de charges. Il est négatif lorsque les électrons sont les porteurs de charge majoritaire (type n), et positif si ce sont les trous (type p) qui sont les porteurs de charges majoritaires. Si l'on se place dans le modèle de Drude simple (Théorie de Drude pour les métaux)[82], dans lequel le matériau est assimilé à un métal (où les porteurs de charges sont les électrons qui constituent un gaz en mouvement, tandis que les porteurs de charges positifs (les ions dans le modèle de Drude) beaucoup plus lourds sont considérés comme immobiles), on peut alors écrire :

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2.6)$$

avec n , la concentration de porteur de charge et e , la charge élémentaire des porteurs. Cependant, cette théorie est limitée par le fait que, contrairement au postulat, R_H est dépendant du champ magnétique, de la température et du mode de préparation de l'échantillon, c'est-à-dire de sa pureté. Néanmoins, dans le cas de théories plus élaborées, on note qu'à basse température, pour des champs magnétiques élevés et pour des échantillons de bonne qualité, on retrouve ce résultat pour certains métaux. Dans notre cas, il s'agit d'une bonne approximation du fait du comportement métallique de nos échantillons.

D'autre part, il est possible, à partir des valeurs de concentration de porteurs issues des mesures d'effet Hall ainsi que des mesures de résistivité électrique, de connaître la mobilité de Hall, μ_H , telle que :

$$\mu_H = \frac{1}{\rho n e} \quad (2.7)$$

2.3.4 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique d'un échantillon, C_p , est, en général, obtenue par calorimétrie adiabatique, et découle directement de la définition suivante :

$$C_p = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (2.8)$$

où dQ est un apport de chaleur qui entraîne une augmentation de la température, dT . A partir de cette définition, de nombreuses méthodes complémentaires ont été développées, notamment dans le but de mesurer la chaleur spécifique de petits échantillons.

Le PPMS utilisé au cours de ma thèse pour les mesures de chaleur spécifique est un calorimètre commercial entièrement automatisé, qui repose sur l'une de ces méthodes, à savoir la relaxation thermique, développée par Bachmann *et al.* en 1972 [83]. Cette méthode consiste à déterminer la chaleur spécifique d'un échantillon en mesurant la réponse thermique, lors d'une modification de température, d'un montage constitué d'un échantillon et d'un calorimètre (figure 2.5).

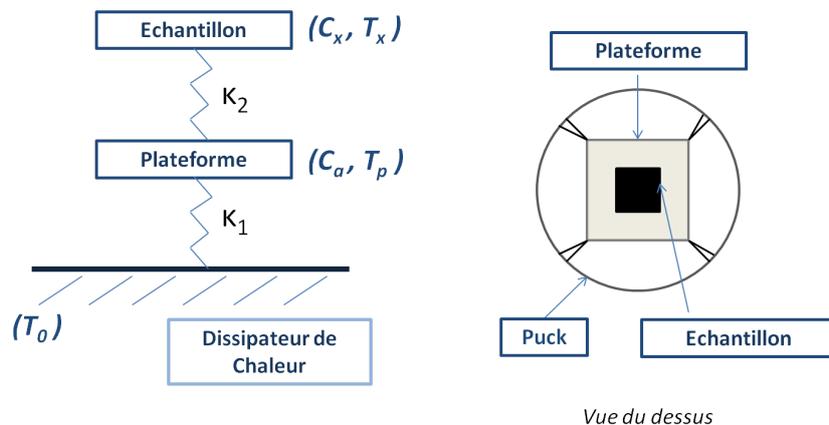


FIGURE 2.5: Mesure de la chaleur spécifique.

Dans cette représentation, C_x et T_x , sont respectivement la chaleur spécifique et la température de l'échantillon ; κ_1 et κ_2 , les conductivités thermiques de la plateforme et de l'échantillon. Dans le cas du système de mesure du PPMS, la plateforme est un fin carré

d'alumine de 3mm*3mm dont la conductivité thermique κ_1 , est élevée. Cette plateforme est déposée sur un film chauffant, et reliée à un capteur de température. Ce lien se fait par des fils très fins (alliage phosphore-bronze) qui assurent à la fois une connexion thermique entre le bain et la plateforme, et une connexion électrique entre le capteur de température et le puck de mesure. La plateforme se trouve à une température T_p , tandis que le dissipateur de chaleur est, quant à lui, maintenu à une température constante T_0 . Le contact entre l'échantillon et la plateforme est optimisé à l'aide d'une graisse (type N : Apiezon) ; cet assemblage échantillon/plateforme est protégé grâce à un bouclier thermique qui permet de recouvrir le puck de mesure. De plus, lors de la mesure, un dispositif de vide supplémentaire ($P \approx 0,01 \mu\text{bar}$) est mis en place afin d'éviter toute convection de chaleur.

Avant chaque mesure, un blanc (addenda) est réalisé afin de connaître C_a , qui correspond à la chaleur spécifique de la plateforme avec la graisse. Le logiciel du PPMS, permet ensuite d'obtenir directement la valeur du C_p de l'échantillon en fonction de la température. Pour réaliser une mesure, une impulsion de chaleur unique, P , est appliquée au système qui enregistre alors la température T_p de la plateforme (3 points par mesure pour avoir une meilleure précision). Les conditions d'équilibre thermique du système sont alors définies par le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} P &= C_a \times \frac{dT_p}{dt} + \kappa_2(T_p - T_x) + \kappa_1(T_p - T_0) \\ 0 &= C_x \times \frac{dT_x}{dt} + \kappa_2(T_x - T_p) \end{aligned} \tag{2.9}$$

En intégrant ce système, il est alors possible d'obtenir les valeurs des différentes constantes recherchées [84].

2.4 Laser flash (Conductivité thermique)

La conductivité thermique, κ , des échantillons n'est pas mesurée directement mais elle est calculée à partir de la formule suivante :

$$\kappa = d \times C_p \times \lambda \tag{2.10}$$

Comme montré précédemment, la valeur de la chaleur spécifique (C_p) a été obtenue soit par une mesure au PPMS (de 2K à 400K), soit à l'aide d'une DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) pour les hautes températures (NETZSCH STA 429). La densité absolue, d , du matériau est-elle mesurée par la méthode d'Archimède. Ainsi, pour pouvoir connaître la conductivité thermique de nos échantillons, il nous faut connaître la diffusivité thermique

du matériau (λ), cette valeur est obtenue à l'aide d'un laser flash (NETZSCH LFA 457). Le principe de la mesure est présenté dans la figure 2.6.

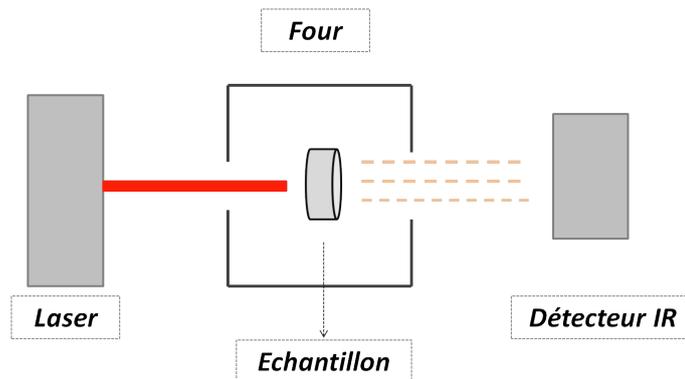


FIGURE 2.6: Mesure de la diffusivité thermique.

L'échantillon à mesurer est placé dans un four, pour être maintenu à une température prédéterminée. La source d'énergie (laser dans notre cas), placée en amont de l'échantillon, va permettre au cours de la mesure d'exposer l'échantillon sur une brève période de temps à une quantité variable de chaleur, qui va être absorbée par la face avant du matériau. Une augmentation relative de la température sur la face arrière est alors mesurée en fonction du temps par le détecteur infrarouge placé en sortie du four. Le « fit » de la température en fonction du temps va permettre de remonter à la diffusivité du matériau.

2.5 Caractérisations des propriétés magnétiques

Des mesures de propriétés magnétiques ont également été réalisées sur certains échantillons à l'aide d'un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) disponible au sein de l'institut. Cet appareil permet de mesurer l'aimantation (M) d'un échantillon en fonction d'un champ magnétique (H). Le SQUID est un dispositif qui permet de mesurer cette aimantation soit à température constante en variant le champ magnétique, soit à champ constant en variant la température.

Le dispositif de mesure est principalement composé d'une boucle supraconductrice fermée par une jonction Josephson et liée par des fils supraconducteurs à une bobine de détection. L'échantillon est suspendu à l'extrémité d'une canne qui effectue un mouvement vertical à l'intérieur de la boucle supraconductrice. Le principe d'une mesure est le suivant : le champ magnétique appliqué à l'échantillon est créé par un aimant supraconducteur, l'échantillon est alors déplacé dans la bobine de détection. Cet échantillon porteur d'une aimantation va perturber le champ magnétique, et produire une variation de flux magnétique, induisant une force électromotrice au sein de la bobine. Le détecteur permet de récupérer la tension

proportionnelle à cette force électromotrice, et donc proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Le SQUID se comporte comme un convertisseur flux-tension.

A l'institut, les mesures sont réalisées sur un magnétomètre de la marque Quantum Design, permettant de travailler avec un champ variant de -5,5 à 5,5T, dans une gamme de température allant de 1,8K à 400K. Pour assurer les conditions nécessaires au fonctionnement de l'appareil, l'ensemble du dispositif (boucle supraconductrice, fils supraconducteurs, bobines, etc.) est immergé dans un cryostat contenant de l'hélium liquide.

2.6 Modélisations et calculs

Les travaux de modélisations présentés dans ce manuscrit ont été réalisés par le Dr Emilie Amzallag.

La modélisation des différentes structures a été réalisée grâce à des méthodes périodiques de type LCAO-DFT [85] (Linear Combination of Atomic Orbitals - Density Functional Theory), développées dans le code CRYSTAL09 [86, 87], qui permet, à partir d'une base d'orbitales localisées de type gaussienne, de réaliser des calculs de propriétés électroniques sur les systèmes périodiques. L'approche DFT utilisée est de type LCAO-B3LYP. Les fonctionnelles hybrides de types B3LYP utilisent la fonctionnelle d'échange de Becke [88, 89] et la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr [90]. Le pavage de la première zone de Brillouin réalisé à partir du réseau de points spéciaux proposé par Pack-Monkhorst comprend 75 points.

Dans le cadre des méthodes *ab initio* de type LCAO, le choix de la base de fonctions gaussiennes conditionne, en partie, la qualité des résultats obtenus. Etant donné que le nombre d'atome par maille présents dans les systèmes étudiés peut aller jusqu'à 216, notre stratégie calculatoire repose sur la prise en compte pour certains atomes des électrons de cœur par des pseudopotentiels. En effet pour le bismuth et le sélénium, les bases de développement utilisées pour modéliser les électrons sont respectivement des pseudopotentiels atomiques de Hay et Wadt [91] (pseudopotentiel à grand cœur) et de Durand et Barthelat¹ (pseudopotentiel à petit cœur). Pour les atomes contenant moins d'électrons, des bases d'orbitales atomiques, déjà optimisées dans des études précédentes, ont été choisies ; c'est le cas pour les atomes d'oxygène (8-411d11G) [92] et de cuivre (86-4111G) [93].

L'optimisation des structures géométriques globales (paramètres de maille et positions atomiques) des systèmes étudiés a été réalisée dans le cadre de l'approche LCAO-B3LYP du programme CRYSTAL09.

1. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets

Les calculs ont été réalisés sur des super-mailles, (2*2*2) pour BiCuSeO et (3*3*3) pour Bi_{0,9}Sr_{0,1}CuSeO (soit 216 atomes, 54 formule unités).

3

Les oxychalcogénures

3.1 Introduction

L'étude de nouvelles familles de matériaux pour la thermoélectricité est une des voies de recherche explorée au cours de ces dernières années. Les composés de la famille des oxychalcogénures, bien que découverts dans les années 80, n'ont jamais été étudiés comme possibles matériaux thermoélectriques. Les résultats décrits dans ce chapitre portent sur un composé particulier de cette famille, BiCuSeO. En effet, ce composé présente une résistivité électrique plus faible que les autres composés de la famille des oxychalcogénures et l'étude de ses propriétés thermoélectriques constitue donc le point de départ de ce manuscrit.

3.2 Structure cristalline et électronique

3.2.1 Structure cristalline

En préambule à toutes mesures ou autres caractérisations des propriétés physiques et chimiques des matériaux, il est important de connaître le plus précisément possible la structure du composé étudié. Cette étape est possible grâce aux analyses par diffraction des rayons X qui permettent d'obtenir les diffractogrammes correspondant au composé. Le diffractogramme d'un échantillon BiCuSeO pur synthétisé au laboratoire est présenté sur la figure 3.1. L'affinement par la méthode de Rietveld réalisé sur ce diffractogramme permet d'indexer la quasi-totalité des pics dans la structure ZrCuSiAs. Des pics supplémentaires peuvent être observés sur certains échantillons ; ils correspondent à une phase secondaire, Bi₂O₃. Néanmoins, cette phase étant largement minoritaire (< 3% atomique), l'échantillon peut être considéré comme monophasé.

Les études de diffraction des rayons X sont réalisées sur des échantillons synthétisés en deux étapes, sous atmosphère inerte en tube scellé. Un premier traitement thermique, sur poudre, à 573K est effectué pour amorcer la synthèse. Il est suivi d'un recuit à 973K d'une semaine, sur barreau, qui permet d'obtenir le produit monophasé et bien cristallisé. Cette dernière caractéristique dépend fortement du temps de recuit : la cristallinité augmente avec le temps de recuit jusqu'à atteindre un palier pour les échantillons recuits une semaine et plus. La température de recuit optimale a, quant à elle, été définie à l'aide de mesures DSC ; la température de décomposition de BiCuSeO se situant aux alentours de 1018K.

Une fois l'échantillon synthétisé, une étape de frittage SPS est réalisée afin de densifier le composé. A nouveau, cette étape permet de nouveau d'améliorer la cristallinité de l'échantillon. Le diffractogramme de rayons X présenté sur la figure 3.1 est réalisé sur

ce type d'échantillon (après SPS) et est représentatif de tous les composés BiCuSeO synthétisés au laboratoire.

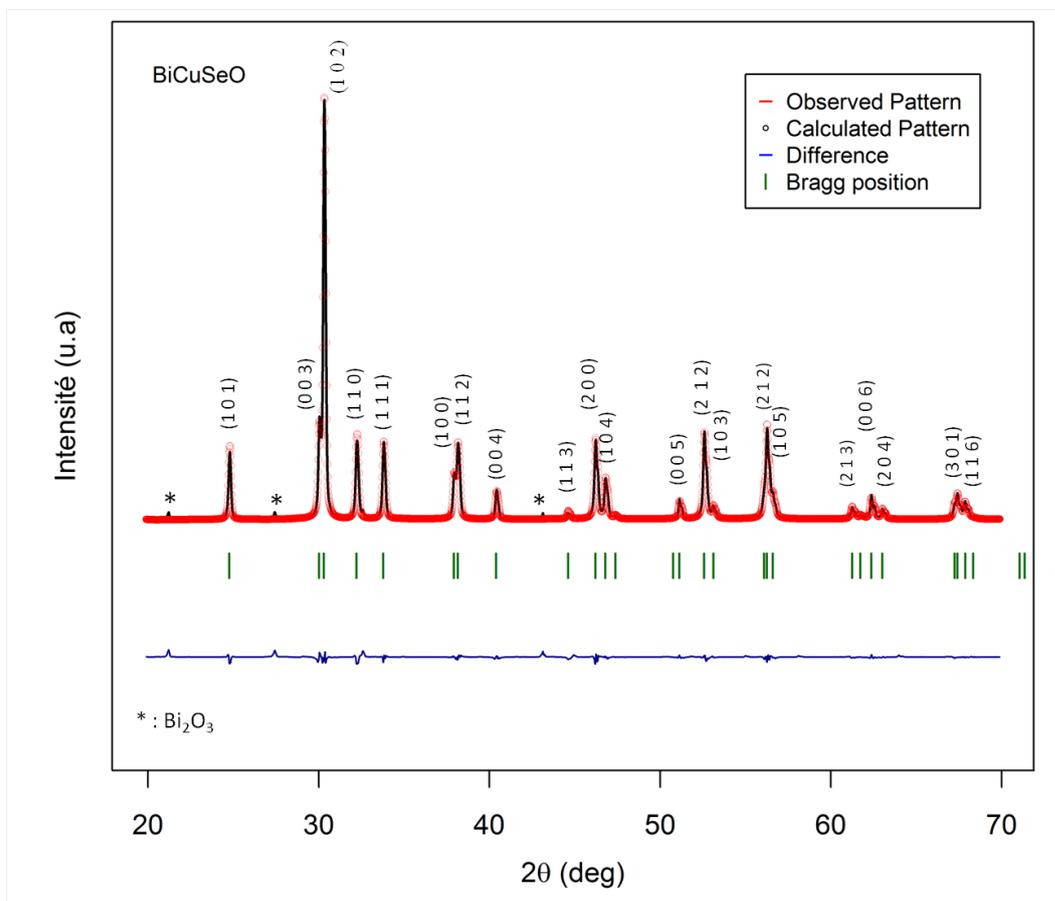


FIGURE 3.1: Diagramme de diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld de BiCuSeO à 300K.

L'affinement par la méthode de Rietveld permet d'obtenir les paramètres structuraux des phases présentes, ces paramètres sont regroupés dans le tableau 3.1.

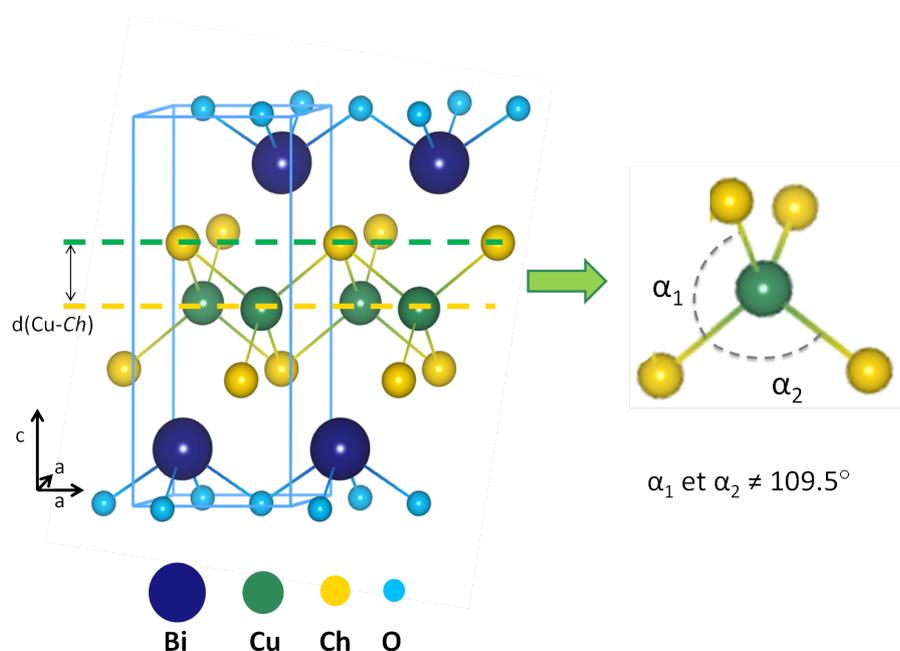
Les grandeurs caractéristiques de cette structure - en plus des paramètres de maille et des positions atomiques - sont les différentes valeurs caractérisant la couche chalcogène : les angles Se-Cu-Se des tétraèdres et la distance intra-planaire Cu-Se, c'est-à-dire la distance qui sépare les plans formés par les atomes de cuivre et les éléments chalcogènes, ici le sélénium. L'étude approfondie de cette couche est liée au fait qu'elle influe directement sur le transport des charges en tant que couche conductrice (figure 3.2).

Les données présentées dans le tableau 3.1 montrent que les tétraèdres de la couche chalcogène ne sont pas réguliers pour BiCuSeO : ils présentent une distorsion des angles (angles $\neq 109,5^\circ$). Cette distorsion dépend des atomes qui composent la structure, comme l'ion chalcogène, et peut être plus ou moins prononcée.

Par ailleurs, une étude théorique a été réalisée durant mes travaux de thèse afin de déterminer la structure électronique de ces échantillons. Ces résultats ont permis de définir les

TABLEAU 3.1: Caractéristiques cristallographiques principales du composé BiCuSeO.

Groupe d'espace	P4/nmm
Densité	8,86
Paramètre de maille a	3,928 Å
Paramètre de maille c	8,933 Å
Positions atomiques	
Bi	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0,141)
O	($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, 0)
Cu	($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$)
Se	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0,674)
Paramètres du tétraèdre CuSe₄	
α_1 (Se-Cu-Se)	103,2 °
α_2 (Se-Cu-Se)	112,6 °
d (Cu-Se)	2,505 Å
d_{plan} (Cu-Se)	3,110 Å

FIGURE 3.2: Structure cristalline de BiCuSeO et tétraèdre CuSe₄.

différentes interactions ayant cours au sein de la structure, mais aussi d'obtenir la densité d'état du matériau. La complémentarité des données expérimentales et théoriques permet de décrire précisément la structure de BiCuSeO.

3.2.2 Liaisons et covalence

Les calculs DFT réalisés ont pour but de décrire la densité d'état et la structure de bande électronique du composé BiCuSeO. La première étape de ce travail consiste à relaxer

la maille parfaite de BiCuSeO, qui servira de référence pour la suite des calculs. Cette étape permet notamment de comparer les valeurs des différents paramètres obtenus par le calcul avec les valeurs expérimentales, et ainsi juger de la pertinence des résultats qui seront obtenus par la suite.

Les résultats obtenus pour la géométrie optimisée de la maille de BiCuSeO conduisent à des estimations de valeurs de paramètres de maille en bon accord avec les valeurs expérimentales, bien que légèrement supérieures. Ainsi, $\mathbf{a} = 3,996 \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 9,341 \text{ \AA}$, soit une augmentation relative de 1,7 et 4,6% par rapport aux données expérimentales. Les valeurs de position atomique issues des calculs sont $z/c_{\text{Bi}} = 0,132$ et $z/c_{\text{Se}} = 0,680$, soit respectivement une contraction de 6% et de 1% par rapport aux données expérimentales. Dans les deux cas, le pourcentage d'erreur relatif est inférieur à 10%, et peut être expliqué par la méthode de calcul utilisée.

A partir de cette maille, il est possible de faire une analyse de la population de Mulliken, afin de connaître les charges atomiques et les recouvrements entre atomes. Les valences calculées pour chaque atome sont +1,46 pour Bi, -1,06 pour O, +0,24 pour Cu et -0,66 pour Se. Ces valeurs sont assez différentes des valeurs obtenues pour un décompte simple d'électrons, $\text{Bi}^{3+}\text{Cu}^{1+}\text{Se}^{2-}\text{O}^{2-}$, représentation d'un modèle ionique.

Ces observations sont par ailleurs complétées par l'analyse des populations de recouvrement entre atomes proches voisins, regroupée dans le tableau 3.2. Le recouvrement entre les atomes de bismuth et d'oxygène de la couche oxyde est quasi nul ce qui permet de conclure à l'existence d'une liaison totalement ionique. Ce résultat est en accord avec les valences calculées, celles-ci étant relativement proches de celles attendues avec un modèle ionique.

TABLEAU 3.2: Recouvrement des populations de Mulliken et distances interatomiques obtenues par le calcul pour BiCuSeO.

Element 1	Element 2	Recouvrement de Mulliken	Distance calculée (Å)	Ecart Relatif entre distances
Bi	Se	0,034	2,354	+1,2%
	O	0,004	3,323	+2,6%
Cu	Se	0,114	2,609	+4%
	Cu	0,047	2,826	-1,7%

Dans le cas du sélénium et du cuivre, les valences calculées évoquent une liaison plutôt covalente en comparaison de la liaison Bi-O. De plus, avec une valence calculée égale à +0,24, le cuivre présente un caractère fortement métallique, lié notamment à la forte covalence entre Cu et Se. Ces premières observations sont confirmées par les valeurs de recouvrement qui ont été calculées. En effet, le recouvrement entre Cu-Se présente une valeur relativement élevée, ce qui est aussi le cas pour Cu-Cu.

Ces premiers résultats sont cohérents avec les descriptions usuelles de cette structure, qui suggèrent une forte covalence à l'intérieur de la couche chalcogène. Néanmoins, avec une valeur relativement élevée, le recouvrement entre les atomes Bi-Se, appartenant à deux couches différentes, est assez inattendu, d'autant plus que cette valeur est probablement sous-estimée. En effet, la valeur du paramètre de maille c étant surestimée par les calculs, la distance Bi-Se calculée est également surestimée par rapport aux résultats expérimentaux. Ces résultats semblent donc montrer que la liaison inter-planaire, c'est-à-dire la liaison entre deux couches de nature distincte, est plutôt de type iono-covalent et non purement ionique comme le suggère la représentation 2D usuelle de la structure. Il en résulte donc plusieurs types d'interactions au sein de la structure, résumées sur la figure 3.3.

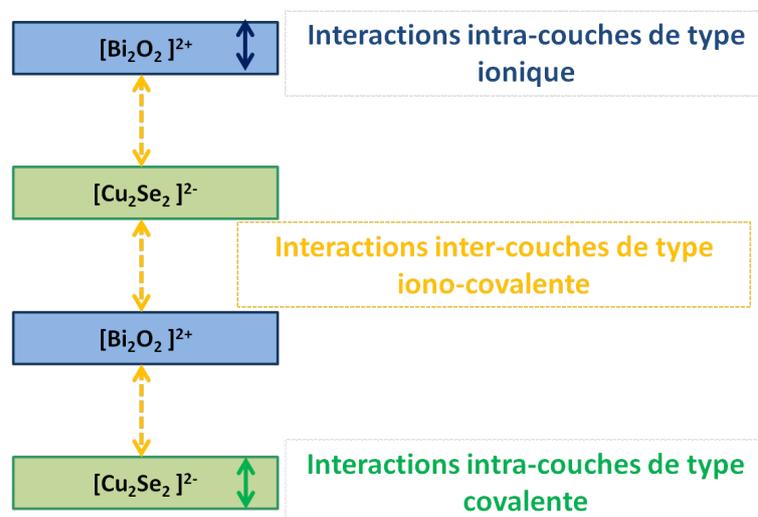


FIGURE 3.3: Représentation schématique des interactions au sein de la structure.

Ces calculs de structure électronique pour BiCuSeO permettent également d'aller plus loin dans l'analyse des propriétés électroniques, avec la modélisation des densités d'état projetées sur les atomes et leurs orbitales atomiques, ainsi que la structure de bande électronique.

3.2.3 Structure électronique

Les résultats qui vont être exposés au cours de ce chapitre, bien qu'obtenus avec une autre méthode, présentent de fortes similitudes avec ceux déjà publiés dans la littérature, notamment par Hiramatsu *et al* [62] et récemment par Zou *et al* [94].

La figure 3.4 présente la contribution de chaque orbitale à la structure électronique. Les niveaux du sélénium et du bismuth étant localisés très profondément dans la bande de valence (BV) (-12 à -10 eV par rapport au haut de la BV), ils ne participent donc pas à

la conduction. Les niveaux $2p$ de l'oxygène sont également assez éloignés du haut de la BV (-7 à -5 eV). Le bas de la bande de conduction (BC) est lui principalement constitué des niveaux $6p$ du bismuth, la bande de valence et la bande de conduction étant séparée par un gap de 1,34 eV. Cette valeur de gap est supérieure à celles obtenues, à l'aide des mesures de propriétés optiques (absorption et transmission), par Hiramatsu *et al* [62] pour des composés de type $MCuChO$. En effet, dans le cas de $BiCuSeO$, notre méthode de calcul surestime le gap de 0,54 eV, la valeur attendue étant de 0,8 eV. Ce type de déviation étant un problème courant avec cette méthode de calcul, la valeur du gap sera ramenée à 0,8 eV dans la suite de la discussion.

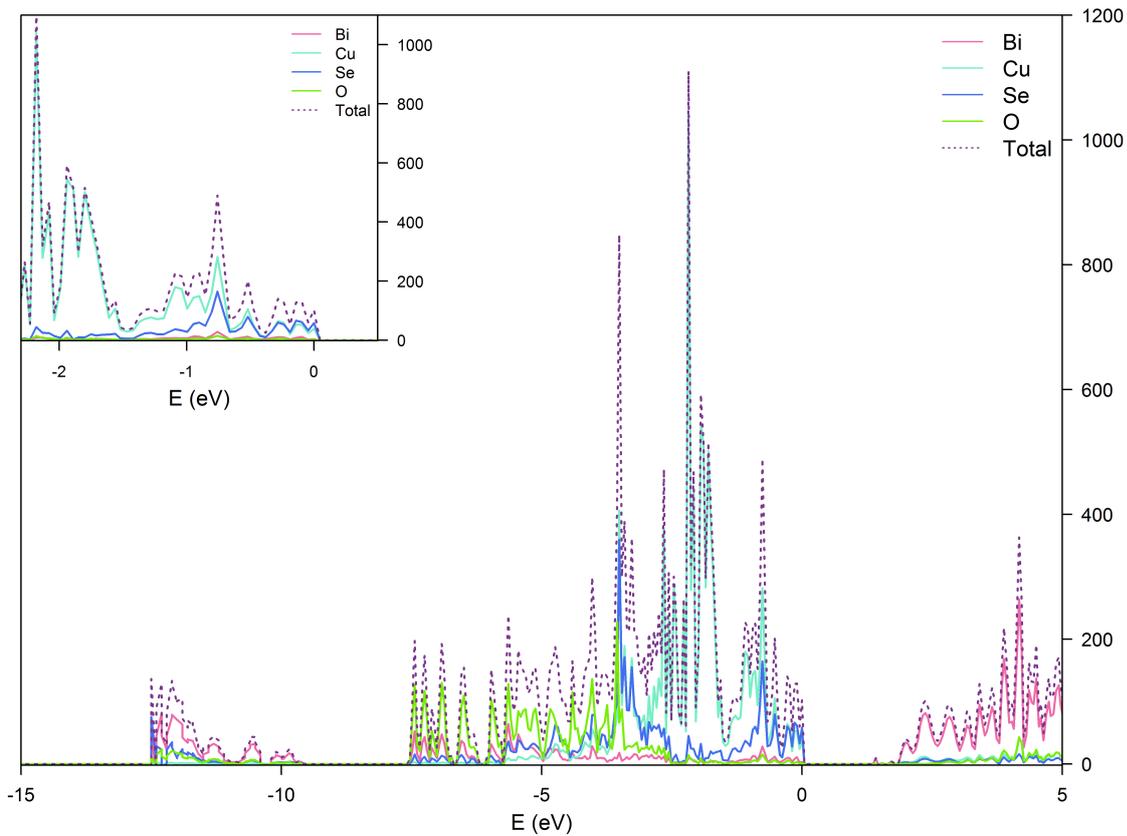


FIGURE 3.4: Densité d'état calculée pour $BiCuSeO$.

Le haut de la bande de valence est formé des niveaux hybridés Cuivre/Sélénium : les états liants $Cu\ 3d-Se\ 4p$ (-7 à -5 eV), les états $3d$ non liant du cuivre (-3 à -1 eV) et les états antiliants $Cu\ 3d-Se\ 4p$ (-1 à 0 eV). Une étude plus précise du haut de la bande de valence permet de montrer qu'au voisinage du niveau de Fermi, malgré une faible contribution du bismuth, celle-ci est principalement constituée des orbitales $3d$ du cuivre et $4p$ du sélénium. En effet, ces deux éléments contribuent de manière presque identique à la densité d'état, avec environ 1 état. $eV^{-1}.fu^{-1}$. Ces résultats sont en bon accord avec les premières descriptions faites au début de ce chapitre. En effet, comme le montre la densité d'état, la couche chalcogène constituée des éléments cuivre et sélénium contribue majoritairement à la conduction électronique.

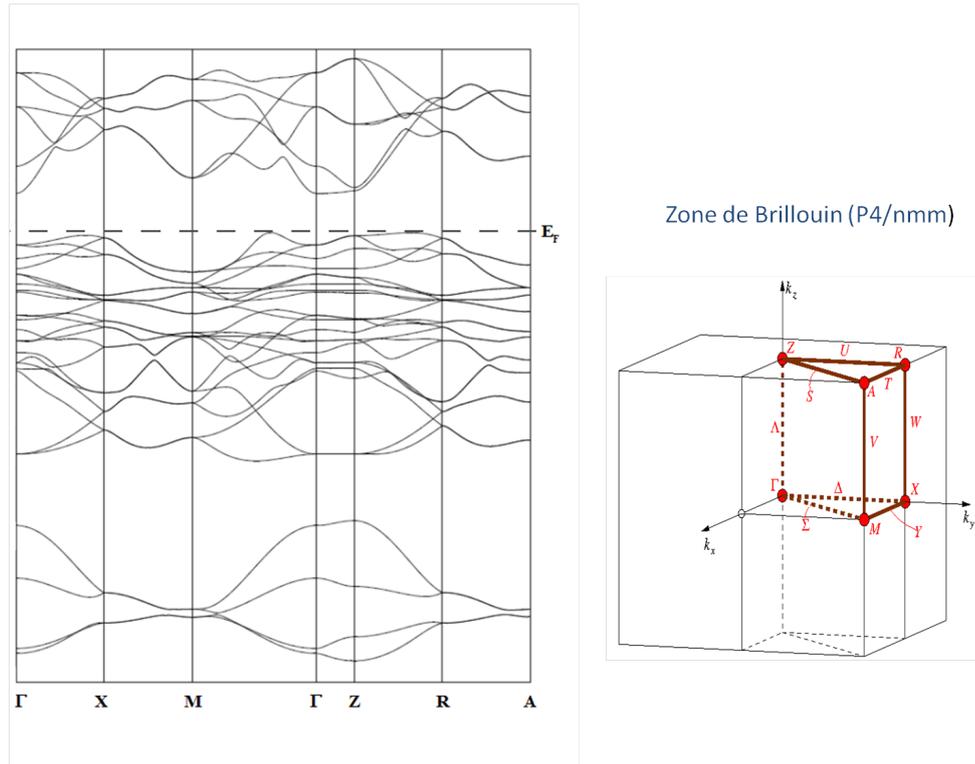


FIGURE 3.5: Structure de bande électronique et zone de Brillouin pour BiCuSeO.

L'étude de la structure de bande électronique (figure 3.5), notamment au voisinage du niveau de Fermi, montre que BiCuSeO est un semi-conducteur multibande à gap indirect. Le haut de la BV est constitué d'une poche de trous dans la direction Γ -M tandis que le bas de la bande de conduction est situé au point Γ de la zone de Brillouin. D'autres poches de trous sont également observées dans la direction Γ -X et au point Z. Les bandes localisées en Γ -X et en Z sont situées à environ 0,15 eV sous le niveau de Fermi et contribuent à la conduction dans le cas des échantillons dopés ou à haute température. En effet, des calculs ont également été réalisés pour un composé dopé tel que $\text{Bi}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuSeO}$. La nouvelle structure de bande électronique obtenue pour cette maille dopée est presque identique à celle d'un échantillon non dopé, avec un décalage du niveau de Fermi dans la bande de valence.

Ces résultats complémentaires permettent de décrire la structure dans un modèle de bandes rigides. Ces bandes sont moyennement dispersives, et vont donc plutôt correspondre à des trous «légers». Compte tenu de la nature bidimensionnelle du matériau, il est surprenant de trouver une poche de trous localisée en Z. Elle correspond à une contribution des états $6p$ du Bi à la densité d'état 0,15 eV en dessous du niveau de Fermi d'environ 0,2 état. $\text{eV}^{-1}.\text{fu}^{-1}$, contribution modérée mais non négligeable par rapport à la densité d'état totale à cette énergie d'environ 3,5 état. $\text{eV}^{-1}.\text{fu}^{-1}$. Ces observations tendent à montrer que l'anisotropie attendue dans les propriétés électroniques, du fait de la nature bidimensionnelle de la structure cristalline du matériau, sera probablement modérée.

Ce type de matériau est généralement décrit comme un «natural multiple quantum wells» [95, 72] possédant une forte densité d'état au voisinage du niveau de Fermi associée à une forte anisotropie, comme c'est le cas dans les super-réseaux [96]. Cependant, les différents résultats présentés ici montrent que cette description est fautive. Bien que la structure cristallographique soit celle d'un composé en couche, les propriétés de transport électriques du matériau sont plus proches de celles d'un matériau «3D classique», avec une densité d'état de type parabolique. Ainsi, bien que les matériaux BiCuSeO soient décrits comme des oxydes de type semi-conducteurs transparents, leur structure électronique les démarque des oxydes «classiques» et les rapprochent des intermétalliques et des alliages métal-chalcogènes.

3.3 Propriétés de transport électronique

3.3.1 Résistivité électrique

En comparaison des autres oxychalcogénures, BiCuSeO présente une résistivité électrique relativement faible, inférieure d'un ordre de grandeur à celle de LaCuSeO [62]. Cette différence étant liée à une concentration de porteurs de charges et/ou une mobilité des porteurs supérieure lorsque le cation trivalent est l'élément bismuth. Par ailleurs, avec un gap de 0.8 eV qui réduit toute activation des porteurs de charges, BiCuSeO devrait posséder un comportement de semi-conducteur, comme c'est le cas pour les autres oxychalcogénures. Néanmoins, comme le montre la dépendance en température de la résistivité électrique (figure 3.6), les composés de BiCuSeO qui ont été synthétisés au sein de notre laboratoire présentent une pente $\rho(T)$ positive. Ce comportement métallique, bien qu'inattendu, peut s'expliquer par la présence d'un dopage involontaire au sein de ces échantillons. En effet, les différents résultats qui vont être présentés dans la suite de ce manuscrit (*chapitre 4*) permettent de mettre en évidence la présence de lacunes de cuivre involontaires au sein des composés BiCuSeO. Ce dopage étant lié à la méthode de synthèse, il est très difficile d'obtenir des échantillons présentant une stœchiométrie parfaitement égale à 1111.

La dépendance en température de la résistivité électrique pour BiCuSeO présente, par ailleurs, une anomalie autour de 260K. Les premiers résultats obtenus laissent à penser que cette anomalie était liée au champ magnétique, l'augmentation du champ semblant entraîner un déplacement en température de cette anomalie. Cependant, des travaux complémentaires ont permis de mettre en évidence que ce phénomène est indépendant du champ magnétique (figure 3.6). En effet, la température d'apparition de la « bosse » dépend en réalité de l'histoire thermique de l'échantillon, une légère hystérésis apparaissant entre la montée et la descente en température. De précédents travaux, publiés par

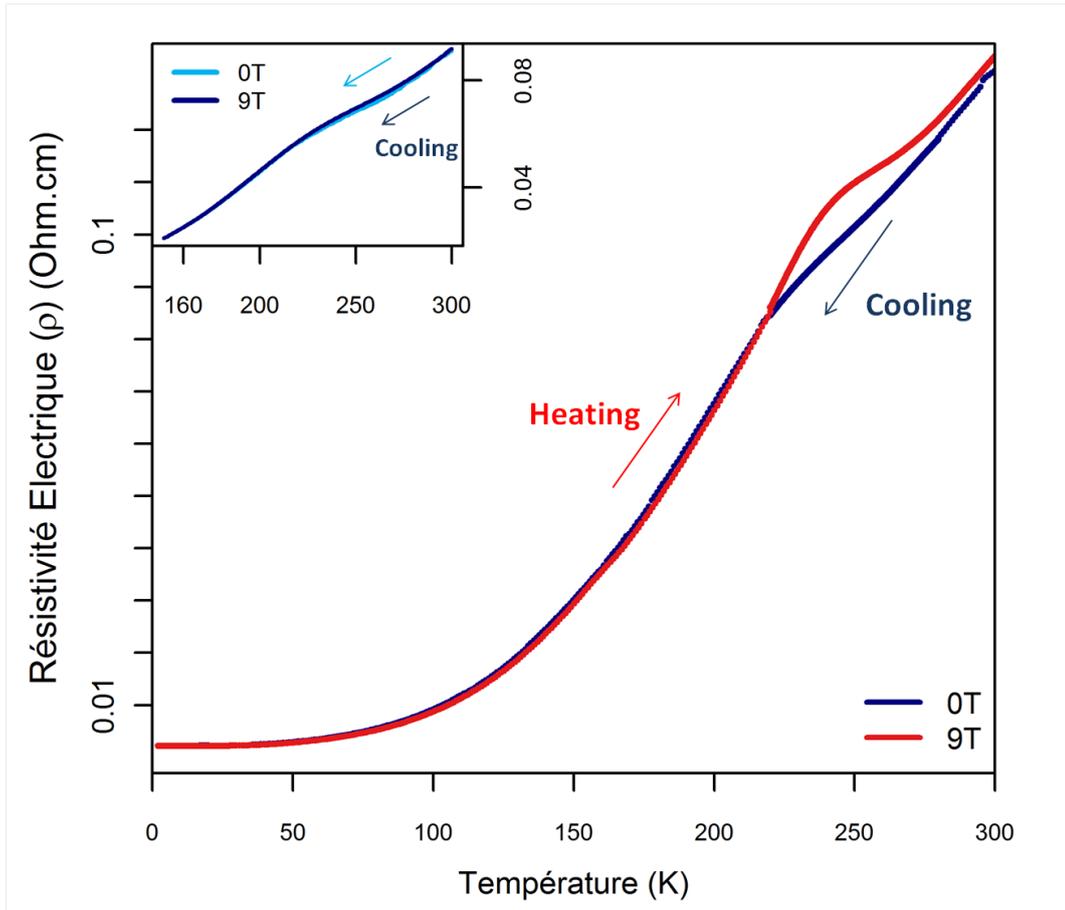


FIGURE 3.6: Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique pour BiCuSeO.

Ohtani *et al* [97], mettent déjà en évidence ce type d’hystérésis au sein de composé du type $\text{BiCu}_{1-x}\text{SeO}$, celle-ci étant liée à une transition de phase du premier ordre. Néanmoins et, contrairement aux résultats précédents, les mesures de calorimétrie (DSC : *Differential Scanning Calorimetry*) faites sur nos échantillons n’ont pas permis de conclure à la présence d’une transition de phase de premier ordre. De même, les mesures de chaleur spécifique entre 300K et 2K ne présentent aucune anomalie.

Une anomalie de résistivité électrique est également présente pour les composés de type LaFeAsO . Dans le cas des oxypnictides, les études ont montré qu’une onde de densité de spin couplée à une transition structurale, de $P4/nmm$ à $Cmma$ [98], étaient responsables de cette anomalie. Cependant, les analyses de susceptibilité magnétique réalisées sur les composés BiCuSeO n’ont révélé aucun ordre magnétique, excluant que cette anomalie soit d’origine magnétique.

Dans le but de connaître l’origine de cette anomalie, des analyses structurales complémentaires en températures ont été réalisées, les données ont ensuite été analysées par la méthode de Rietveld. La figure 3.7 présente une partie des diffractogrammes obtenus pour un même composé à différentes températures. Quelle que soit la température, les pics

peuvent être indexés dans la structure $P4/nmm$. De plus, la diminution des paramètres de maille avec la température est cohérente avec la contraction thermique.

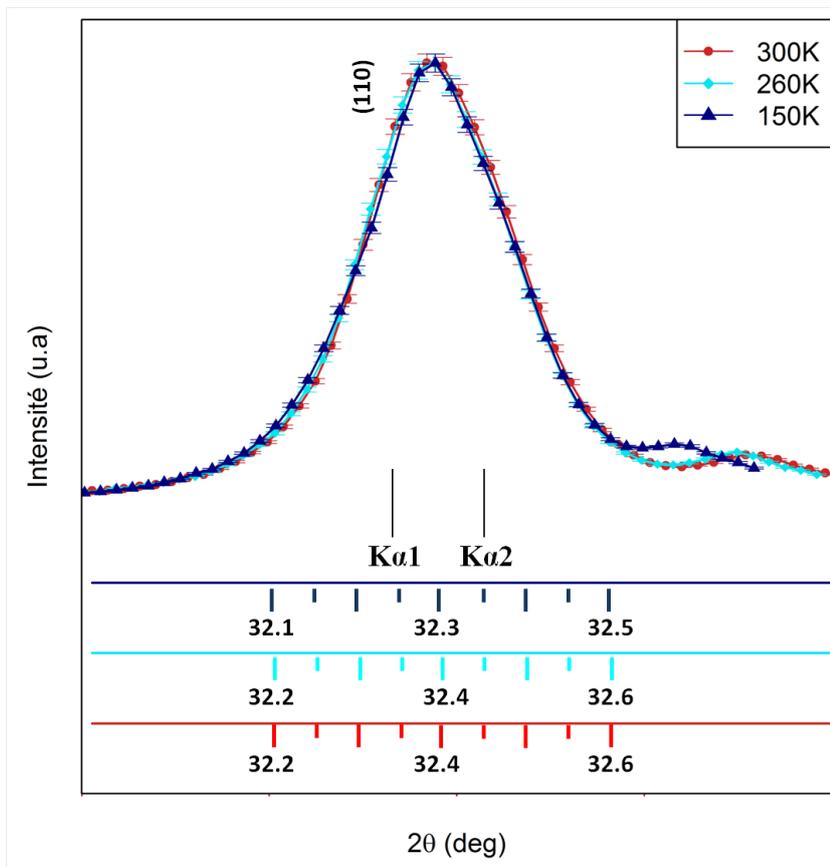


FIGURE 3.7: Evolution de la position du pic $[110]$ en fonction de la température pour BiCuSeO (les pics sont décalés en 2θ pour se superposer).

Le pic $[110]$ ne présente aucune distorsion entre les températures d'apparition et de disparition de l'anomalie. Ces résultats tendent donc à confirmer que l'origine de cette anomalie n'est pas structurale.

Les études en diffraction des rayons X ont été complétées par des analyses de diffraction des neutrons, en température, au sein de l'ILL. L'affinement par la méthode de Rietveld des différents diffractogrammes obtenus a permis d'extraire les paramètres de maille du composé (a , c et positions atomiques). La figure 3.8 présente l'évolution de ces paramètres avec la température, de 2K à 300K. La variation de ces paramètres est, comme dans le cas des rayons X, tout à fait cohérente avec une contraction de la maille lors du refroidissement. De plus, la comparaison des diffractogrammes à des températures différentes ne montre aucun changement significatif des pics ; ceux-ci étant parfaitement superposables si l'on s'affranchit du décalage lié à la contraction thermique.

En complément des ces résultats, et afin de s'assurer que cette anomalie ne soit pas due à des phénomènes de conductivité ionique, des mesures ont été réalisées sur différents échantillons (dopés et non dopés). Les résultats ont montré que la conductivité ionique

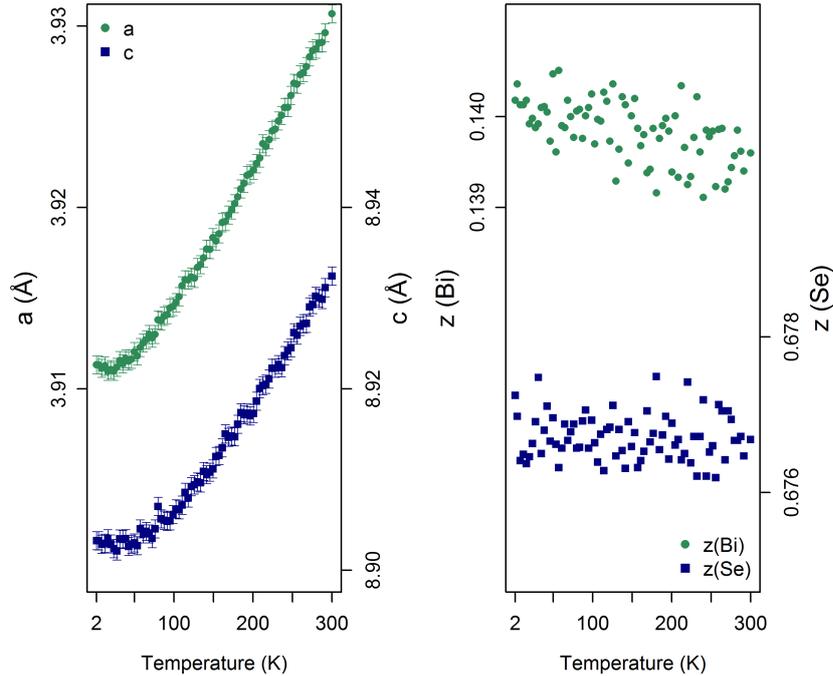


FIGURE 3.8: Evolution des paramètres de maille issus de l'analyse des résultats de diffraction des neutrons en fonction de la température.

au sein de cette famille de matériau est nulle, contrairement à ce qui peut être mesuré dans d'autres composés en couche à base de cuivre [99, 100]. Même si ce type de composés présente des valeurs de ZT élevées, ils sont inutilisables pour des applications thermoélectriques, le passage d'un courant entraînant le déplacement des ions cuivre en raison de leur conductivité ionique importante.

En dépit des nombreuses études complémentaires réalisées sur BiCuSeO il est, à l'heure actuelle, toujours très difficile de connaître l'origine de l'anomalie constatée autour de 260K.

3.3.2 Pouvoir thermoélectrique et porteurs de charges

En vue d'applications dans le domaine de la thermoélectricité, la connaissance du pouvoir thermoélectrique de BiCuSeO est essentielle. La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique tracée sur la figure 3.9 ne présente aucune anomalie entre 300K et 50K. En effet, les échantillons de BiCuSeO synthétisés possèdent un comportement identique à celui des semi-conducteurs ou des métaux en général.

Les valeurs positives du pouvoir thermoélectrique indiquent que les propriétés de transport électriques sont dominées par les trous, qui sont donc les porteurs de charges majoritaires. La valeur élevée du pouvoir thermoélectrique de BiCuSeO, $430 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300K, est cohérente avec les valeurs de résistivité électrique également relativement élevées.

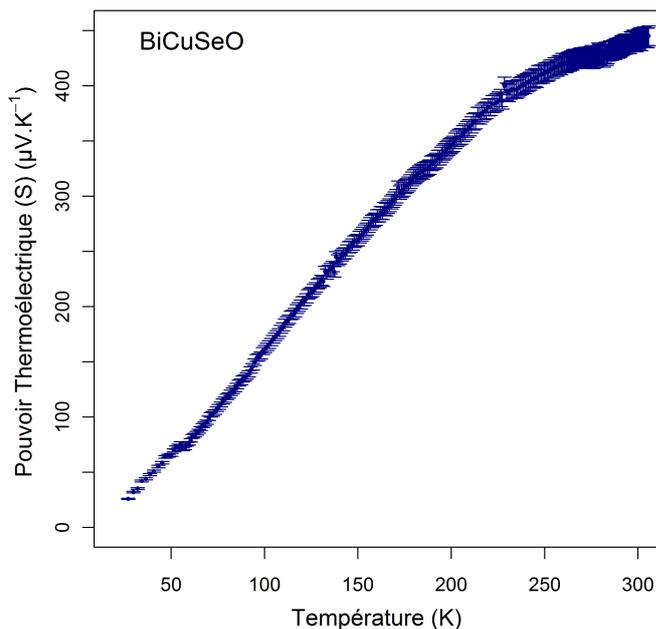


FIGURE 3.9: Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température.

Les composés BiCuSeO non dopés présentent une concentration de porteurs de charges et une mobilité de porteurs de charges à 300K, respectivement égales à $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $20 \text{ cm}^2. \text{V}^{-1}. \text{s}^{-1}$. La concentration de porteurs de charges obtenue pour BiCuSeO est notablement plus grande que celle attendue pour un composé dont le gap est égal à 0,8 eV ; elle est cependant cohérente avec le comportement métallique des échantillons. Ces résultats sont donc en bon accord avec les observations précédentes, confirmant la possibilité d'un dopage involontaire au cours de la synthèse. Ainsi, en supposant que les lacunes de cuivre soient à l'origine de ce dopage et en considérant que chaque lacune entraîne la création d'un trou dans la bande de valence, il suffirait d'une fraction de lacunes égale à 2.10^{-4} pour arriver à la concentration de porteurs de charges mesurée dans nos échantillons. Il semble donc très difficile de synthétiser des échantillons qui possèdent réellement une stœchiométrie 1111.

3.4 Propriétés de transport thermique

Le dernier facteur important en vue d'applications thermoélectriques est la conductivité thermique. Les mesures de conductivité thermique pour BiCuSeO, présentées sur la figure 3.10, montrent qu'elle décroît en $1/T$ avec l'augmentation de la température, de $0,98 \text{ W.m}^{-1}. \text{K}^{-1}$ à 295K à $0,46 \text{ W.m}^{-1}. \text{K}^{-1}$ à 873K. Ces valeurs très faibles sont comparables à celles des meilleurs thermoélectriques [101], voire même plus faibles que dans Bi_2Te_3 [102] ou PbTe [103] à hautes températures. La conductivité thermique se décompose en deux contributions : la contribution des phonons (dite de réseau) et la contribution électronique,

cette dernière pouvant être estimée avec la loi de Wiedemann-Franz. Pour BiCuSeO, les valeurs relativement modérées de la conductivité électrique permettent de dire que la contribution électronique à la conductivité thermique sera elle aussi relativement faible. En effet, les calculs montrent que la contribution électronique ne représente que 0,35% de la conductivité thermique totale (figure 3.10), celle-ci étant donc presque exclusivement due à la contribution du réseau. Ces conclusions sont cohérentes avec la dépendance en $1/T$ de la conductivité thermique, caractéristique d'un matériau cristallin et indiquant une contribution prédominante des phonons.

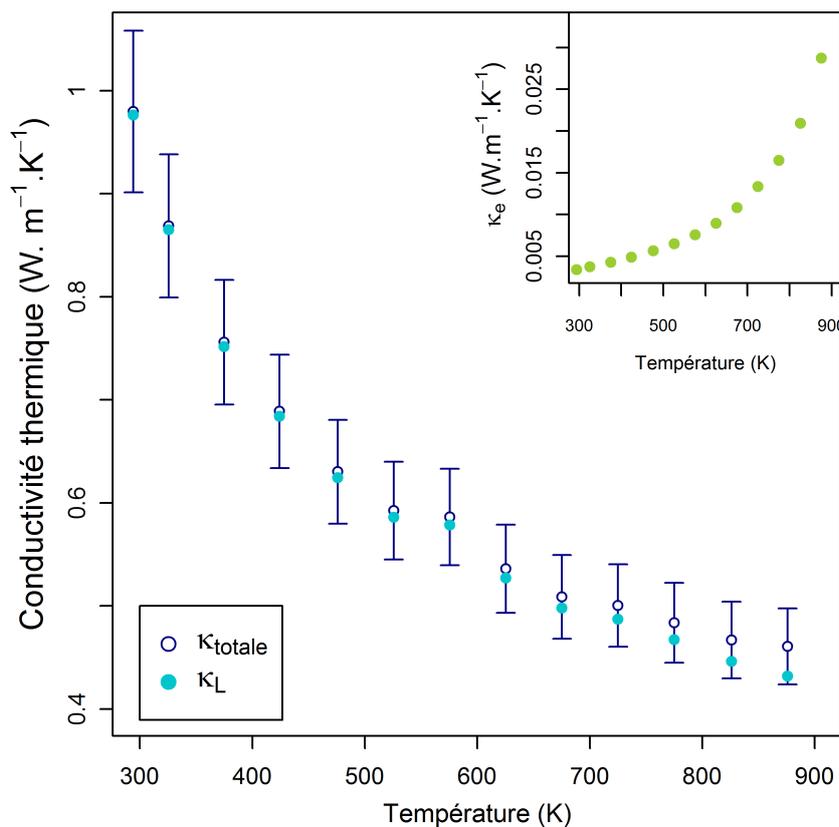


FIGURE 3.10: Evolution de la conductivité thermique totale, de réseau et électronique en fonction de la température.

La faible conductivité thermique de BiCuSeO peut être expliquée à l'aide de plusieurs facteurs tels que la structure en couche du composé. Cependant, les valeurs de conductivité thermique mesurées au sein de notre échantillon sont très largement inférieures, plus d'un ordre de grandeur, à celles mesurées dans d'autres composés en couches tels que les « misfit » $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ par exemple [104]. Il semble donc qu'il existe d'autres facteurs pouvant expliquer ces faibles valeurs.

L'anharmonicité des liaisons mettant en jeu le bismuth peut être l'un des ces autres facteurs. En plus de constituer les sommets des tétraèdres OBi_4 , le bismuth fait également

parti des prismes BiO_4Se_4 , qui sont très irréguliers. En effet, la distance Bi-O est relativement faible, $d(\text{Bi-O}) = 2,33 \text{ \AA}$ nettement inférieure à la somme des rayons ioniques de Bi^{3+} et O^{2-} , tandis que la distance Bi-Se est elle nettement plus élevée, celle-ci étant égale à $3,23 \text{ \AA}$ c'est-à-dire nettement supérieure à la somme des rayons ioniques de Bi^{3+} et du rayon covalent du sélénium, même en supposant que celui-ci constitue une sous évaluation du rayon réel du sélénium au sein du composé. Au vue de ces résultats, il semble donc évident que les vibrations du bismuth vont être anisotropes et anharmoniques. Par ailleurs, le bismuth est également connu pour l'anharmonicité de ses vibrations du fait d'un doublet $6s^2$ non liant, comme c'est le cas par exemple pour Bi_2Te_3 [105, 106].

3.5 Voies d'amélioration possibles

Contrairement aux propriétés de transport thermique, les propriétés électriques du composé BiCuSeO sont plutôt modérées. En effet, son facteur de puissance, représenté dans la figure 3.11, varie entre $60 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 295K et $200 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ à 873K, ces valeurs étant relativement faibles en comparaison de celles obtenues au sein des meilleurs thermoélectriques.

Le composé BiCuSeO présente donc un facteur de mérite compris entre 0,06 à 300K et 0,4 à 873K (figure 3.11). Bien que ces valeurs soient assez éloignées de l'unité, ce composé semble prometteur pour des applications thermoélectriques, principalement pour la gamme de température comprise entre 600K et 900K. D'autant plus que ces résultats sont obtenus pour un matériau non optimisé et qu'il existe plusieurs voies d'amélioration possibles.

En règle générale, les deux grandes voies d'optimisation des matériaux thermoélectriques concernent d'une part les propriétés électriques et d'autre part la conductivité thermique. Dans le cas d'un composé tel que BiCuSeO , il semble plus judicieux, dans un premier temps, de s'orienter vers l'amélioration des propriétés électriques, les valeurs de conductivité thermique étant déjà très faibles.

La faible valeur du facteur de puissance dans BiCuSeO est principalement due à une résistivité électrique élevée en raison de la faible concentration de porteurs de charges dans le matériau. L'un des moyens privilégiés pour augmenter cette concentration de porteurs de charges est le dopage. Bien que les sites de dopage soient assez nombreux dans BiCuSeO , nous nous sommes intéressés au cours de ma thèse à un site en particulier, celui du bismuth. En effet, le dopage sur le site du bismuth semble être un moyen efficace d'augmenter la concentration de porteurs de charges sans influencer directement la structure de la couche chalcogène.

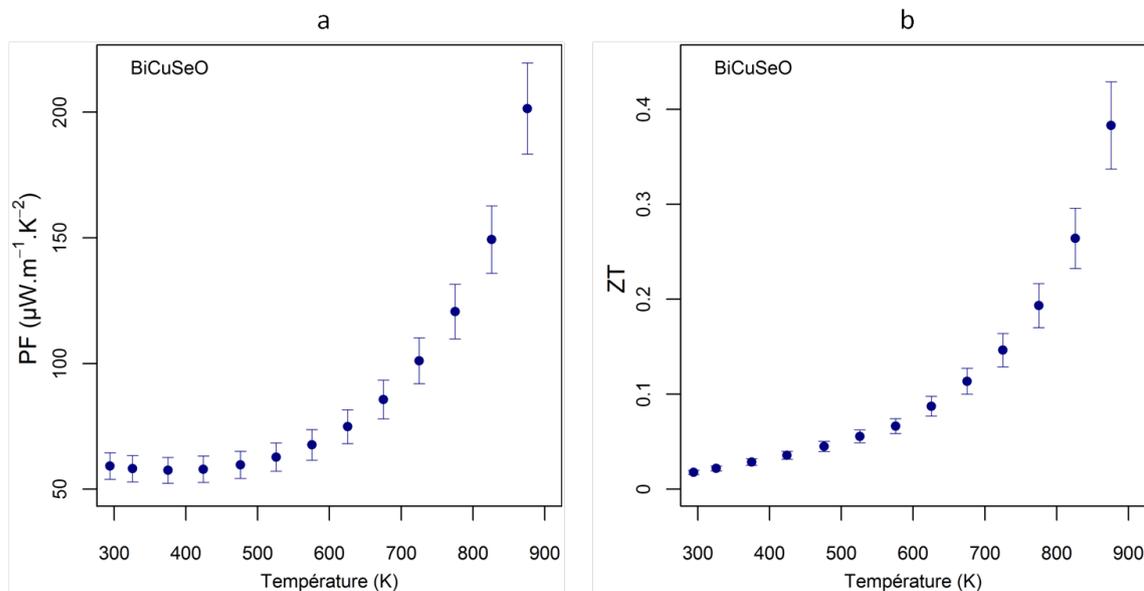


FIGURE 3.11: Evolution en fonction de la température du facteur de puissance (a) et du facteur de mérite (b).

Une autre voie d'optimisation possible est l'amélioration du pouvoir thermoélectrique. En effet, bien que BiCuSeO soit un matériau multibande dégénéré, sa masse effective relativement faible lui confère un coefficient Seebeck modéré. Une modulation précise de sa structure de bande électronique et cristalline pourrait permettre d'augmenter le facteur de puissance. Dans ce cas, il semble plus pertinent d'intervenir directement dans la couche chalcogène, puisque celle-ci influence plus fortement la densité d'état au niveau de Fermi. D'autre part, une diminution de la distorsion des tétraèdres CuSe_4 pourrait permettre d'augmenter la mobilité des porteurs. Une des voies possibles est d'étudier l'influence de l'ion chalcogène sur la couche conductrice. De plus, des travaux précédents ont montré que la conductivité électrique augmente avec l'ion chalcogène Ch : Se et Te [62]. Le chapitre 5 de ce manuscrit est donc consacré à l'étude du composé $\text{BiCu}Ch\text{O}$.

Bien que les voies d'amélioration proposées précédemment portent principalement sur le facteur de puissance, il peut être intéressant de réduire la conductivité thermique. Dans cette optique, la substitution de Se par Te peut permettre d'envisager un effet d'alliage qui pourrait s'avérer bénéfique. D'autres pistes seront également évoquées dans la dernière partie de ce manuscrit.

4

Dopage sur le site du bismuth

4.1 Introduction

Les résultats présentés dans le chapitre 3 ont montré que BiCuSeO est un matériau prometteur pour la thermoélectricité. En effet, malgré un ZT relativement faible (0,4 à 873K), ce matériau possède une conductivité thermique remarquablement basse, inférieure à celles des meilleurs thermoélectriques. De plus, les voies d'amélioration possibles pour ces composés sont nombreuses. L'une d'elle consiste à augmenter le facteur de puissance au travers d'un dopage qui permettrait d'augmenter la concentration des porteurs de charges.

Ce chapitre va porter sur l'influence d'un dopage au sein de la couche oxyde, sur le site du bismuth. Le cas du dopage par le strontium sera étudié de manière approfondie, à basse et haute températures. Enfin, une revue plus complète sera proposée en s'appuyant sur les travaux réalisés au sein de notre laboratoire ou en collaboration avec d'autres groupes de recherche.

4.2 Etude de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ à basse température

4.2.1 Structure cristallographique

En plus de son influence sur les propriétés électriques ou thermiques, l'insertion ou le remplacement d'un atome au sein de la maille se traduit, en général, par une évolution de la structure. En effet, les paramètres de la structure cristalline sont dépendants des atomes qui la composent et vont donc être modifiés avec le dopage.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ [107], avec x compris entre 0 et 0,4, montre que la majorité des pics de diffraction peut être indexée dans la structure de type ZrCuSiAs (figure 4.1). Pour les échantillons ayant une fraction de strontium inférieure ou égale à 0,35, les pics supplémentaires appartiennent à une phase secondaire de type Bi_2O_3 , qui ne représente qu'un faible pourcentage du matériau (< 3% atomique). Pour ces fractions, les échantillons $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ peuvent être considérés comme monophasés ; l'augmentation de la fraction de strontium s'accompagnant d'un décalage des pics vers les bas angles. En revanche, pour les fractions de strontium supérieures à 0,35, le nombre de pics supplémentaires augmente fortement. De nouvelles phases minoritaires telles que $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{CuO}_x$ ou SrCuO_3 apparaissent, indiquant que les échantillons ne sont plus monophasés. Ces premiers résultats suggèrent donc que la limite de solubilité du strontium dans BiCuSeO correspond à des fractions de dopants comprises entre 0,35 et 0,4.

Pour compléter ces premières conclusions, les affinements par la méthode de Rietveld ont permis d'extraire les paramètres structuraux des échantillons dopés. Ces différents

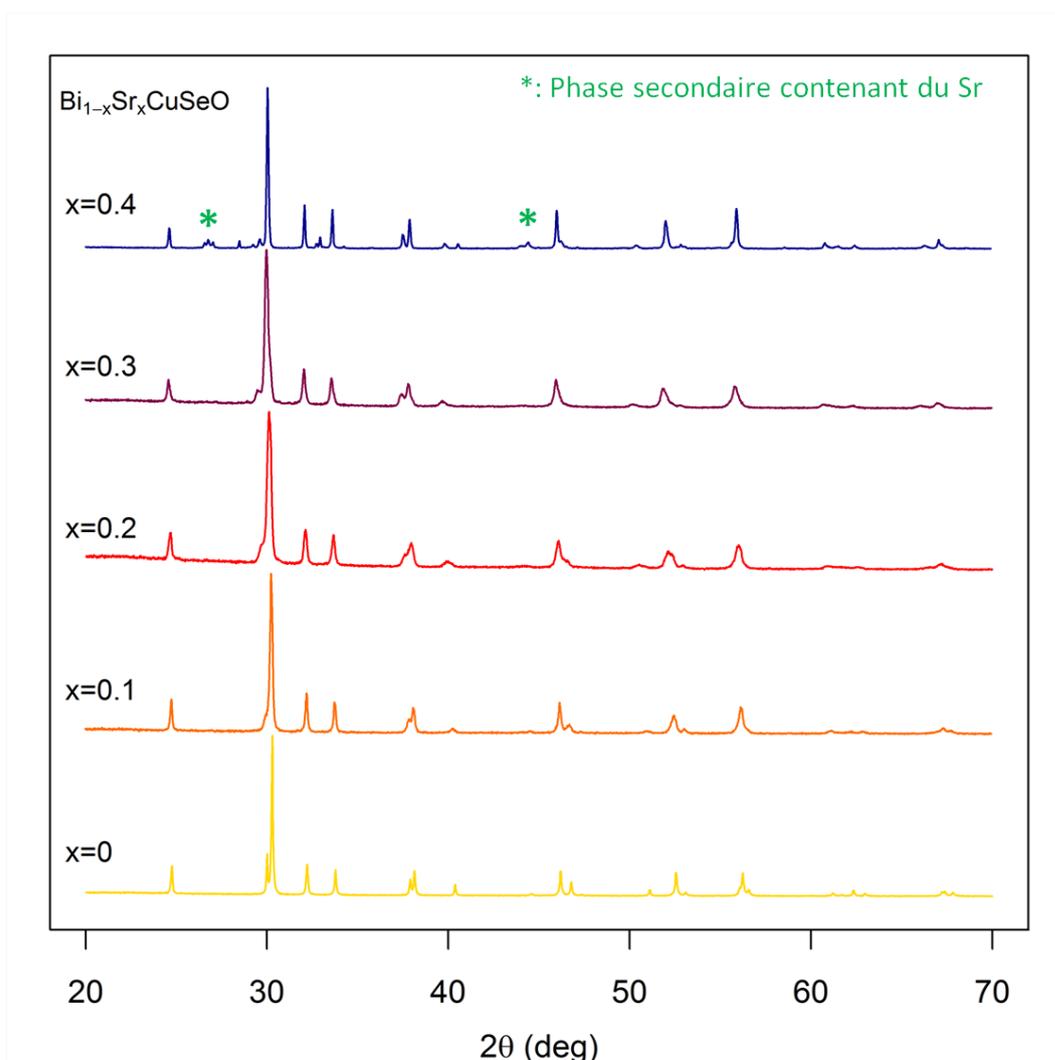


FIGURE 4.1: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$.

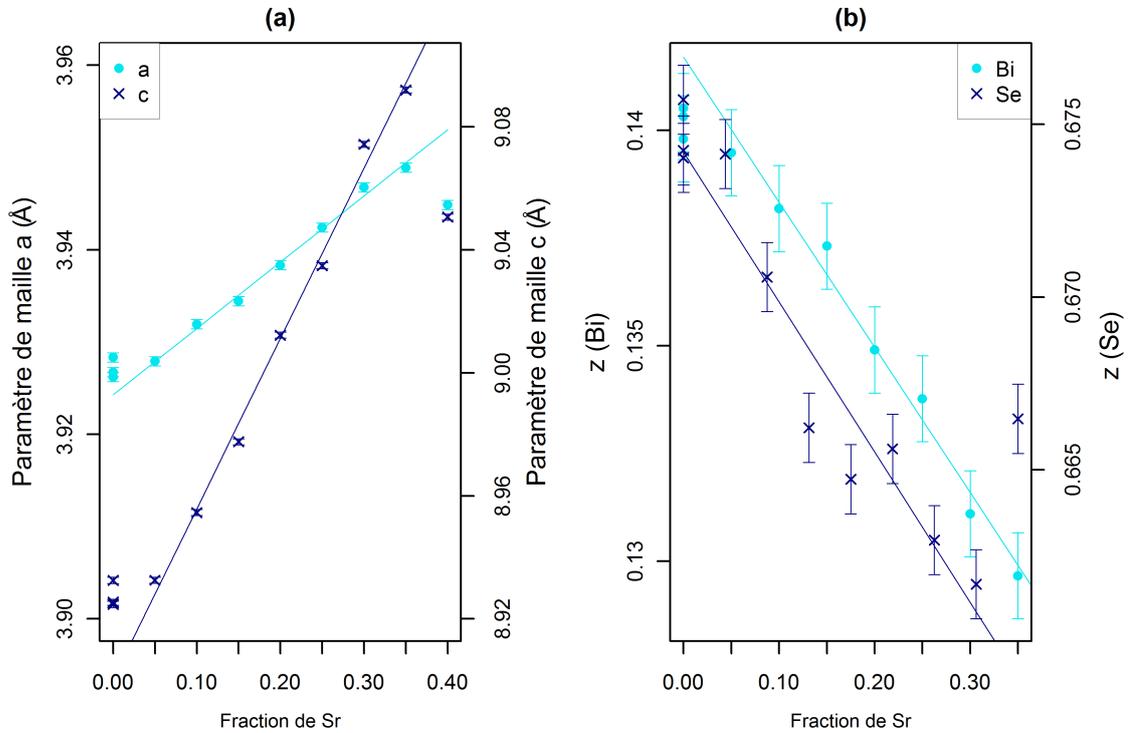
paramètres sont regroupés dans le tableau 4.1 et sont, en partie, tracés dans les figures 4.2 et 4.3.

L'évolution des paramètres de maille \mathbf{a} et \mathbf{c} en fonction de la fraction de strontium est présentée dans la figure 4.2. Ces paramètres augmentent linéairement avec la fraction de strontium jusqu'à x égal à 0,35, décrivant une loi de Vegard. Pour une fraction supérieure à 0,35, les paramètres de maille s'écartent de la droite issue de la loi de Vegard, et diminuent. Ces observations sont cohérentes avec les conclusions précédentes ; l'apparition de phases secondaires contenant du strontium et la décroissance des paramètres de maille correspondent à des fractions de strontium supérieures à 0,35. Ainsi, la limite de solubilité du strontium dans $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ est comprise entre 0,35 et 0,4.

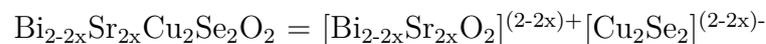
L'augmentation des paramètres de maille \mathbf{a} et \mathbf{c} avec le dopage est en bon accord avec les valeurs des rayons ioniques ; le rayon ionique de Sr^{2+} (1,18 Å) étant supérieur à celui de Bi^{3+} (1,03 Å) [108]. La variation relative du paramètre \mathbf{c} , deux fois plus grande que celle

TABLEAU 4.1: Paramètres de mailles pour $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$.

x	a (Å)	c (Å)	z_{Bi}	z_{Se}	α_1 (°) (Se-Cu-Se)	α_2 (°) (Se-Cu-Se)	d(Cu-Se) (Å)	$d_{\text{plan}}(\text{Cu-Se})$ (Å)
0	3,928	8,933	0,140	0,674	103,2	112,6	2,505	3,110
0.05	3,928	8,933	0,139	0,674	103,2	112,7	2,505	3,111
0.1	3,932	8,955	0,138	0,671	104,3	112,1	2,490	3,055
0.15	3,934	8,978	0,137	0,66	105,6	111,4	2,469	2,985
0.2	3,938	9,012	0,135	0,665	105,9	111,2	2,466	2,969
0.25	3,942	9,035	0,134	0,665	105,6	111,4	2,475	2,993
0.3	3,947	9,074	0,132	0,663	106,3	111,1	2,466	2,958
0.35	3,949	9,092	0,130	0,662	106,7	110,9	2,462	2,940

FIGURE 4.2: a : Evolution des paramètres de maille, \mathbf{a} et \mathbf{c} , en fonction de la fraction de strontium ; b : Evolution des positions atomiques, z_{Bi} et z_{Se} , en fonction de la fraction de strontium.

du paramètre \mathbf{a} , peut s'expliquer par la nature du dopage, qui est aliovalent. En effet, l'insertion du Sr^{2+} dans la couche oxyde s'accompagne d'un transfert de charge vers la couche conductrice tel que :



Ainsi, le remplacement des ions Bi^{3+} par des ions Sr^{2+} tend à réduire la charge formelle de chaque couche. L'interaction entre les couches étant partiellement ionique (chapitre 3),

la diminution de l'attraction Coulombienne entre les couches entraine une augmentation du paramètre c plus importante que celle du paramètre a .

Malgré une évolution linéaire des paramètres a et c avec le dopage, il apparait que pour le composé non dopé BiCuSeO, les valeurs expérimentales sont supérieures à celles attendues avec la loi de Vegard. En effet, les valeurs obtenues pour l'échantillon non dopé sont plus proches de celles mesurées dans le cas de l'échantillon dopé avec une fraction de strontium égale à 0,05. Les analyses EDX réalisées écartent l'hypothèse d'un dopage extérieur - involontaire - puisque dans le cas des échantillons dit non dopés, seuls les éléments Bi, Cu, Se et O sont présents. Néanmoins, ces deux observations - déviation des paramètres de mailles et résultats EDX - semblent cohérentes avec les résultats obtenus dans le chapitre 3, qui ont montré la présence possible de lacunes de cuivre dans la structure dues à un dopage involontaire.

En complément des paramètres de maille, les positions atomiques de Se et Bi sont représentées sur la figure 4.2. Les deux positions évoluent linéairement avec la fraction de strontium, montrant l'influence double du dopage, à la fois sur la couche oxyde et sur la couche chalcogène.

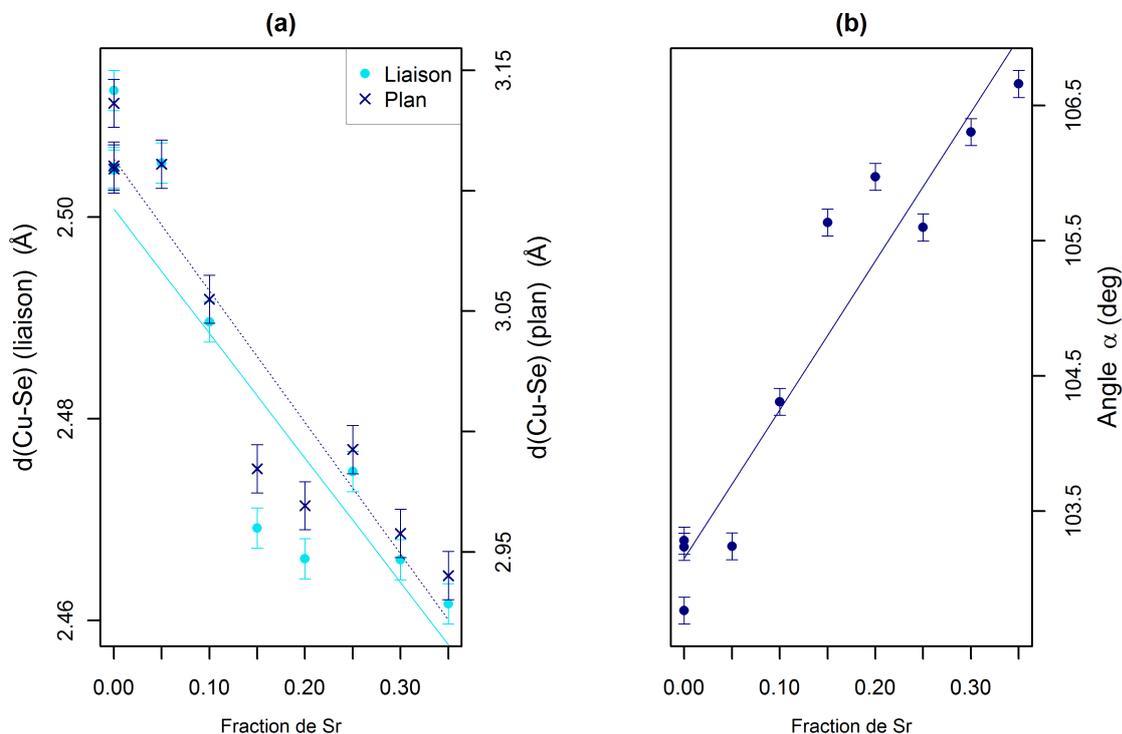


FIGURE 4.3: a : Evolution de la longueur de liaison Cu-Se et de la distance entre les plans cuivre et sélénium en fonction de la fraction de strontium ; b : Evolution de l'angle α (Se-Cu-Se) en fonction de la fraction de strontium.

La figure 4.3 représente l'évolution des différents paramètres permettant de caractériser la couche chalcogène, celle-ci étant directement responsable des propriétés électroniques

du matériau. D'après la figure 4.3 a, la distance entre les atomes de cuivre et de sélénium ainsi que celle entre les plans cuivre et sélénium diminue avec l'augmentation de la fraction de strontium ce qui peut sembler paradoxal puisque les paramètres de maille augmentent. Les calculs de densité d'état électronique présentés au chapitre précédent permettent d'expliquer ces résultats. En effet, le dopage sur le site du bismuth par le strontium se traduit dans la densité d'état électronique par un abaissement du niveau de Fermi dans la bande de valence. Ce déplacement entraîne un dépeuplement des niveaux hybridés Cu 3d-Se 4p antiliants, conduisant à une diminution des distances Cu-Se. Parallèlement, au sein de la couche $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ qui peut être décrite par un modèle ionique, le dopage conduit à une diminution de la charge formelle des cations, Bi^{3+} devient $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x^{(3-x)+}$. Cette évolution, couplée au fait que le rayon ionique de Sr^{2+} est supérieur à celui de Bi^{3+} et à la diminution de l'attraction coulombienne entre les couches, conduit à une augmentation des paramètres de maille **a** et **c**.

Le second graphique de la figure 4.3 représente l'évolution des angles caractéristiques des tétraèdres CuSe_4 . L'évolution dans des directions opposées des paramètres de mailles et des distances au sein de la couche $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]$ se traduit par un changement de géométrie des tétraèdres CuSe_4 . L'augmentation de la fraction de strontium entraîne une diminution de la distorsion des tétraèdres. Bien que ce dopage ne permette pas d'obtenir des tétraèdres réguliers, cette diminution de la distorsion devrait s'accompagner d'une amélioration de la mobilité des porteurs de charges.

4.2.2 Propriétés électriques à basse température

4.2.2.1 Concentration et mobilité des porteurs de charges

Le dopage aliovalent sur le site du bismuth par le strontium permet d'introduire des trous dans la structure électronique, et devrait donc s'accompagner d'une augmentation de la concentration des porteurs de charges. Pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$, des mesures de résistivité de Hall ont été réalisées pour des températures comprises entre 10K et 300K, permettant d'obtenir la concentration des porteurs de charges et la mobilité de Hall pour tous les échantillons de la série.

Ces résultats, ainsi que la concentration de porteurs de charges nominale sont représentés sur la figure 4.4 en fonction de la fraction de strontium, à 300K. La concentration de porteurs de charges nominale a été calculée à partir des fractions nominales obtenues en analyses EDX, les résultats ayant montré que les fractions nominales et expérimentales sont très proches, et en considérant qu'un ion Sr^{2+} apporte un trou à la structure. Ainsi, les résultats représentés sur la figure 4.4 montrent que le dopage sur le site du bismuth peut être considéré comme un dopage efficace, les concentrations de porteurs de

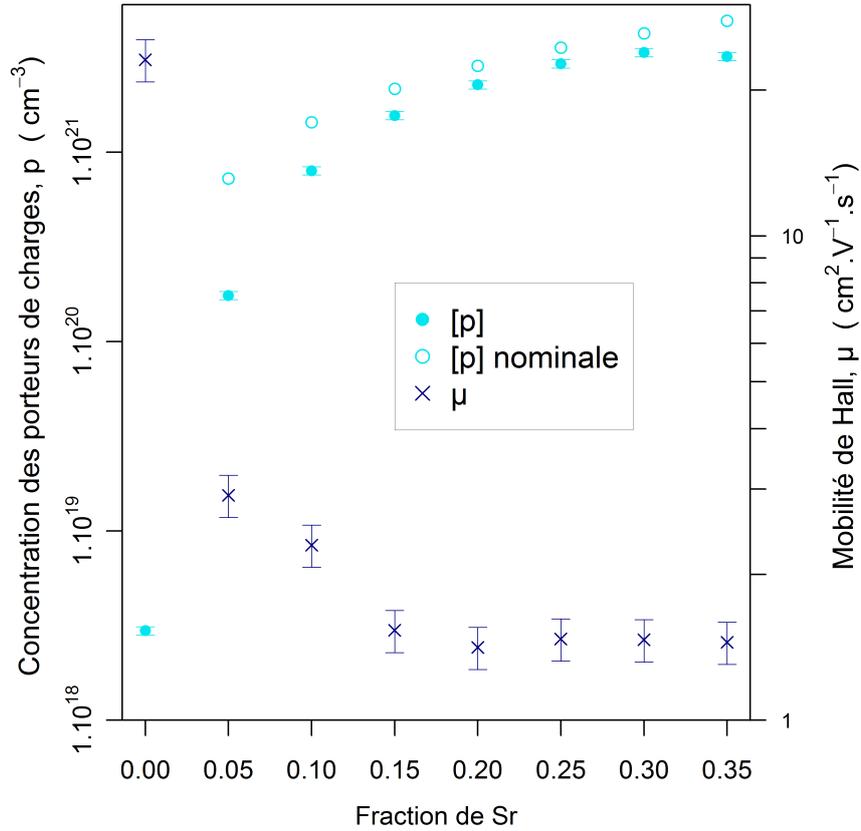


FIGURE 4.4: Evolution de la concentration de porteurs de charges (expérimentale et nominale) et de la mobilité de Hall en fonction de la fraction de strontium à 300K.

charges nominales et expérimentales étant similaires. La faible déviation entre les valeurs de concentration de porteurs de charges peut être expliquée par la méthode de mesure. En effet, notre technique de mesure ne permet pas de mesurer p directement, mais seulement R_H . A partir de cette valeur, la concentration de porteurs de charges est calculée à partir de l'approximation $p = p_H$ qui n'est valable en toute rigueur que pour un gaz d'électrons libres (une seule bande parabolique).

L'insertion de strontium dans la structure permet d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur la concentration de porteurs de charges, avec pour une fraction de strontium supérieure à 0,10, une concentration de porteurs de charges supérieure à $1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Pour le matériau non dopé, la concentration de porteurs de charges est supérieure à celle attendue pour un matériau dont le gap est de 0,8 eV. Néanmoins, ce résultat est cohérent avec les conclusions précédentes d'un possible dopage involontaire par des lacunes de cuivre [109]. Ainsi, en admettant qu'une lacune de cuivre apporte un trou, une fraction de lacunes de cuivre de l'ordre de 2.10^{-4} suffirait à avoir une concentration de porteurs de charges égale à $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Au vu de ces résultats, il semble donc difficile d'obtenir des échantillons avec une stœchiométrie 1111 exacte.

La figure 4.4 représente également l'évolution de la mobilité de Hall en fonction de la fraction de strontium. La mobilité des porteurs évolue de $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour BiCuSeO à des grandeurs de l'ordre de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $x \neq 0$. Ces valeurs sont faibles en comparaison des autres matériaux thermoélectriques, les skutterudites par exemple présentent des valeurs de mobilité de porteur charges qui peuvent être 10 à 100 fois supérieures à celles de BiCuSeO pour des concentrations de porteurs de charges similaires [110].

Pour les faibles fractions de strontium, la fraction de dopant est encore trop faible pour avoir une augmentation significative des phénomènes de diffusion des électrons, ce qui explique que la diminution de la mobilité soit relativement faible. En revanche, lorsque les fractions de strontium augmentent les processus de diffusion des électrons due à l'interaction avec les impuretés ionisées ou à la fluctuation de masse par exemple augmentent eux aussi, néanmoins, la diminution de la mobilité des porteurs de charges reste modérée. Cette faible diminution peut s'expliquer par le fait que les propriétés électriques ne sont pas pilotées par la couche oxyde, dans laquelle à lieu le dopage, mais par la couche chalcogène.

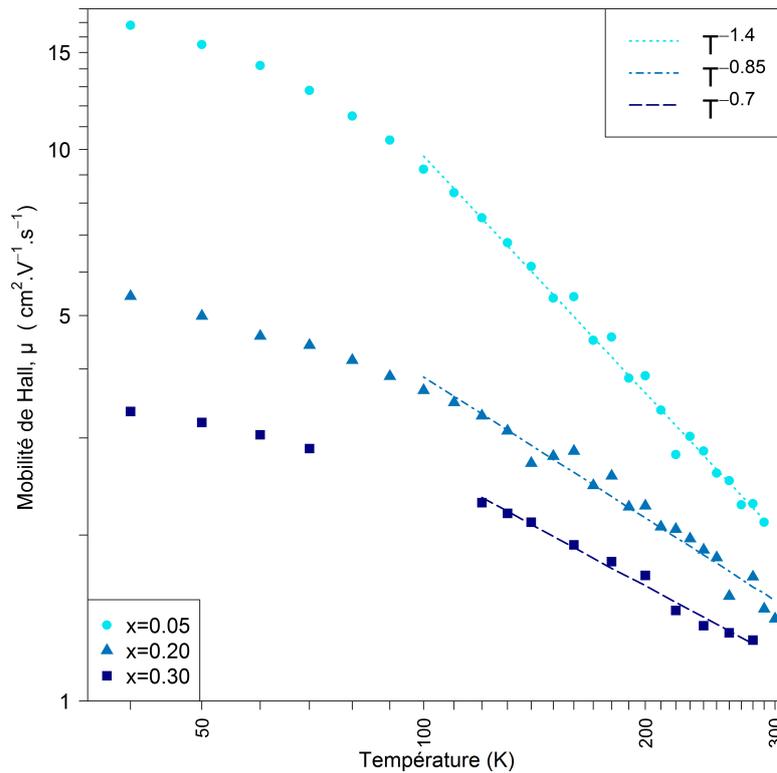


FIGURE 4.5: Evolution de la mobilité de Hall en fonction de la température pour $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$.

L'évolution de la mobilité de Hall des porteurs de charges en fonction de la température a permis d'identifier leur processus majoritaire de diffusion (figure 4.5). Quelle que soit la fraction de strontium ($x = 0,05 - 0,2 - 0,3$), la diffusion par les phonons acoustiques

reste le mécanisme de diffusion majoritaire. En effet, pour des températures comprises entre 100K et 250K, la mobilité de Hall peut être décrite par une loi de puissance de la forme $\mu_H = T^{-r}$ avec r qui évolue de $-3/2$ pour x égal à 0,05 (diffusion par les phonons acoustiques) à r environ égal à -1 pour une fraction de 0,3 (diffusion par les phonons acoustiques dans un modèle fortement dégénéré).

Le dopage par le strontium sur le site du bismuth permet d'augmenter efficacement la concentration des porteurs de charges. Par ailleurs, l'influence de ce dopage sur la mobilité des porteurs est relativement modéré en comparaison de l'augmentation de la concentration des porteurs de charges, ce qui entraîne une diminution relativement faible de la mobilité des porteurs au sein des composés dopés.

Au vu des ces premiers résultats, une augmentation notable de la conductivité électrique est attendue avec l'augmentation de la fraction de strontium. Néanmoins, cet accroissement de la concentration des porteurs de charges devrait aussi entraîner une diminution du pouvoir thermoélectrique, celui-ci étant inversement proportionnel à $[p]$. L'évolution de ces deux paramètres étant opposée, il est primordial de les étudier en détail pour connaître l'influence du dopage sur le facteur de puissance.

4.2.2.2 Facteur de puissance

La figure 4.6 présente l'évolution de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique à basses températures (10K à 300K) pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$. La résistivité électrique, représentée sur le graphique de gauche, diminue avec le dopage, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges. Dans le cas des échantillons dopés, aucune anomalie n'est constatée autour de 260 K, contrairement aux échantillons BiCuSeO non dopés.

Tous les échantillons de la série possèdent un pouvoir thermoélectrique positif, confirmant que les porteurs de charges majoritaires sont des trous. Le pouvoir thermoélectrique diminue avec l'augmentation de la fraction de strontium, c'est-à-dire avec l'augmentation de la concentration en porteurs de charges.

La figure 4.7 représente l'évolution des différentes propriétés électriques, la conductivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et le facteur de puissance, en fonction de la fraction de strontium à 300K. La conductivité électrique augmente de deux ordres de grandeurs avec le dopage, passant de $0,11 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ pour BiCuSeO à $7,5 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ pour $\text{Bi}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CuSeO}$ à 300K.

En comparaison de la conductivité électrique, l'augmentation du facteur de puissance est relativement modérée. En effet, l'augmentation du facteur de puissance est limitée

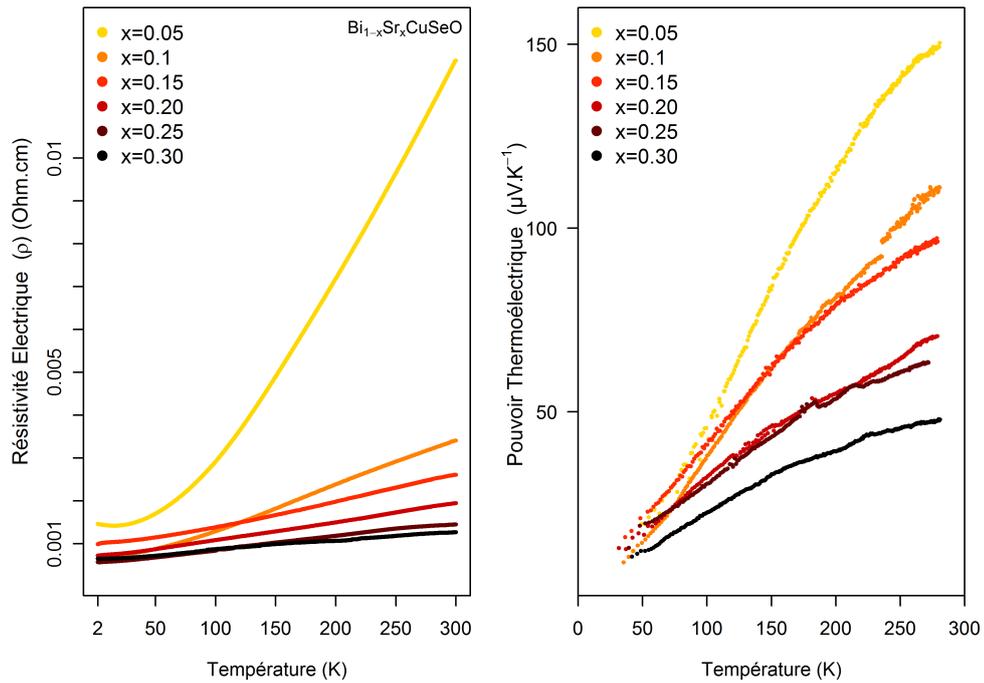


FIGURE 4.6: Evolution de la résistivité électrique (gauche) et du pouvoir thermoélectrique (droite) en fonction de la température pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$.

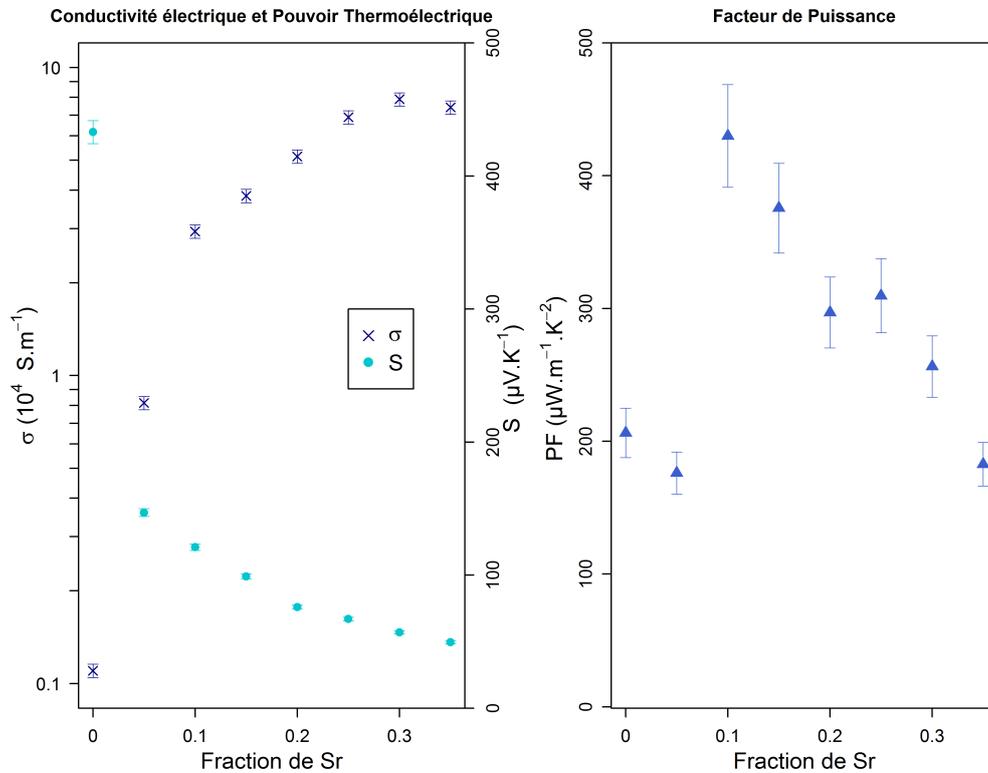


FIGURE 4.7: Evolution à 300K de la conductivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et du facteur de puissance en fonction de la fraction de strontium.

par la diminution simultanée du pouvoir thermoélectrique avec le dopage, qui varie entre $430 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour BiCuSeO et $50 \mu\text{V.K}^{-1}$ pour $\text{Bi}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CuSeO}$. L'évolution du facteur de puissance n'est donc pas linéaire avec le dopage mais présente un optimum à $430 \mu\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ pour x égal à 0,1, ce qui est modéré par rapport aux meilleurs matériaux thermoélectriques.

4.2.2.3 Densité d'états au niveau de Fermi

Les résultats des calculs présentés au chapitre précédent ont montré que la structure de bande électronique de BiCuSeO peut être décrite dans un modèle de bandes rigides. Ainsi, le dopage sur le site du bismuth par le strontium entraîne un décalage du niveau de Fermi dans la bande de valence. Afin de relier les calculs et les résultats expérimentaux, des mesures de chaleur spécifique à basse température ont été réalisées pour tous les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$. Les résultats pour $\text{Bi}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuSeO}$ présentés dans la figure 4.8 sont représentatifs des échantillons de la série. L'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température ne présente aucune anomalie.

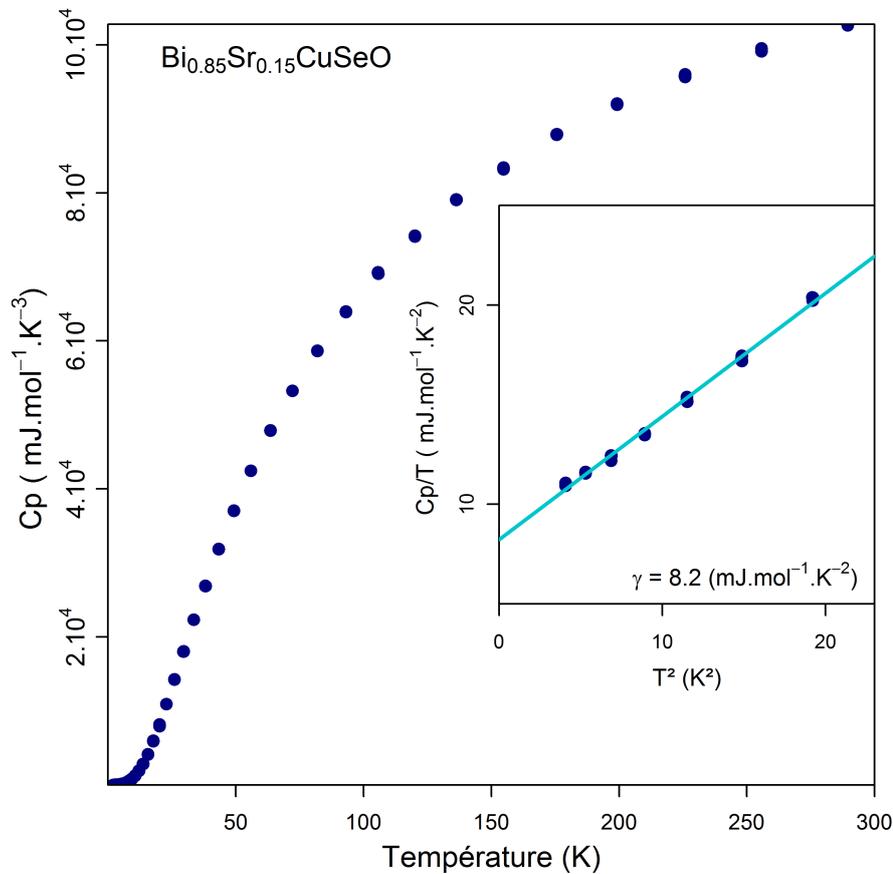


FIGURE 4.8: Dépendance en température de la chaleur spécifique C_p pour $\text{Bi}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuSeO}$ et régression linéaire $C_p/T = f(T^2)$ à basse température.

La chaleur spécifique est définie comme étant la somme de la contribution électronique (γT) et de la contribution des phonons (βT^3)¹ telle que :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (4.1)$$

où γ est le coefficient de Sommerfeld. A très basse température, il est possible de négliger le terme en T^3 , la régression linéaire de C_p/T en fonction de T^2 permettant de connaître le coefficient de Sommerfeld. Ce coefficient peut s'écrire d'après la théorie de Sommerfeld des métaux [82] :

$$\gamma = \frac{\pi^2 k B^2}{3} D(E_f)(1 + \delta) \quad (4.2)$$

Avec $D(E_f)$ la densité d'états au niveau de Fermi et δ la constante de couplage électron-phonon. En faisant l'approximation que le coefficient δ est égal à 0, il est possible d'estimer la densité d'états au niveau de Fermi pour chaque échantillon de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$.

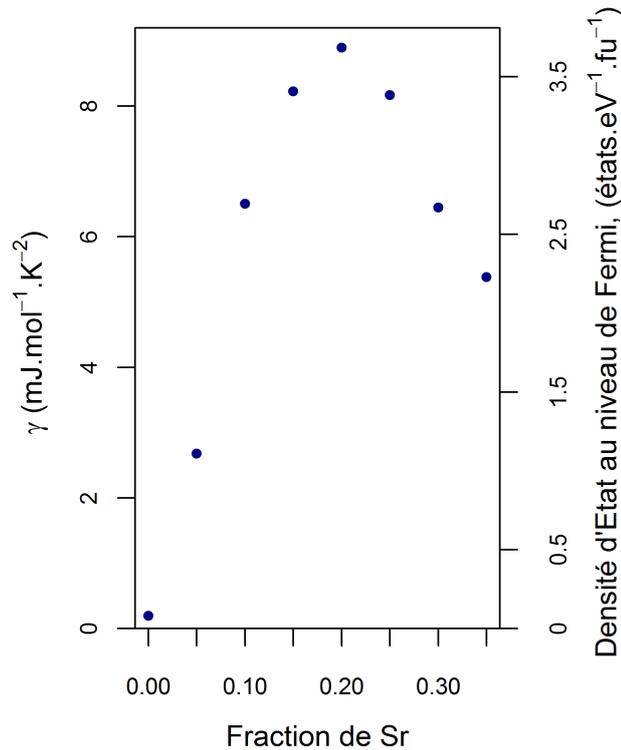


FIGURE 4.9: Evolution du coefficient de Sommerfeld et de la densité d'états au niveau de Fermi en fonction de la fraction de strontium.

Les résultats de la figure 4.9 sont cohérents avec un déplacement du niveau de Fermi dans la bande de valence en fonction de la fraction de strontium. De plus, la densité

1. βT^3 étant une approximation basse température du modèle de Debye

d'états au niveau de Fermi n'évolue pas de façon linéaire avec l'augmentation du dopage mais présente un optimum aux alentours de $3,6 \text{ état.eV}^{-1}.\text{fu}^{-1}$ pour x égal à $0,2$. Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents, et semblent confirmer l'existence d'une fraction de dopage optimale.

4.2.2.4 Propriétés électriques à très basse température

Pour les échantillons dopés, la variation de la résistivité électrique en fonction de la température ne présente aucune anomalie à 260K , celle-ci disparaissant avec l'introduction des ions strontium. En revanche, à basse température et en présence d'un champ magnétique, une nouvelle anomalie de la résistivité électrique apparaît pour les échantillons dopés. En effet, pour ces échantillons, la résistivité électrique augmente lorsque la température diminue pour les champs magnétiques supérieurs à 4T . Cette anomalie est présente pour tous les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ ($x \neq 0$); la température d'apparition et l'amplitude de l'anomalie varient néanmoins suivant la fraction de strontium.

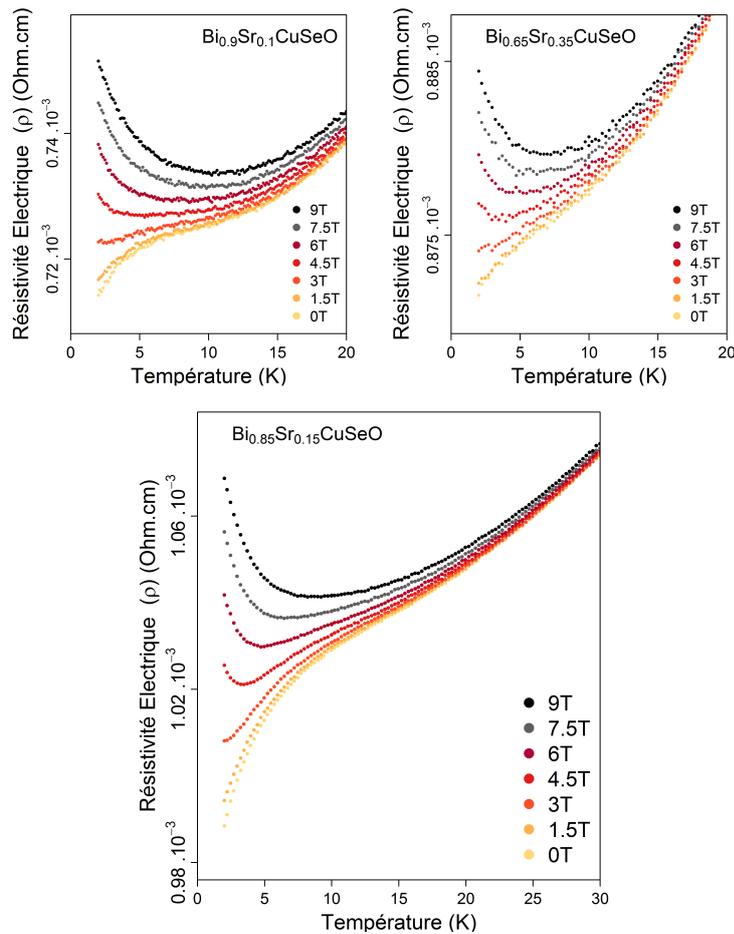


FIGURE 4.10: Evolution de la résistivité électrique de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ en fonction de la température et du champ magnétique pour trois compositions différentes : $x = 0,1$, $x = 0,35$ et $x = 0,15$.

Les résultats de la figure 4.10 montrent que la résistivité électrique à basse température diminue lorsque le champ magnétique appliqué est inférieur à 4T ; puis ce comportement s'inverse pour des champs magnétiques supérieurs à 4T. Ces premières observations peuvent être mises en parallèle avec celles faites dans la famille des oxypnictides [111, 66, 112]. En effet, nous avons vu dans le cas du composé non dopé que l'anomalie à 260K pouvait, dans un premier temps, être comparée à celle présente dans LaFeAsO . Il est possible de « pousser » cette comparaison avec les échantillons dopés. En effet, dans les oxypnictides le dopage sur le site de l'oxygène par un atome de fluor entraîne la suppression de l'anomalie à haute température, et permet l'émergence de la supraconductivité dans les échantillons dopés [111]. Des travaux précédents, publiés par Ubaldini *et al.* [113] en 2010, ont également mis en évidence de possibles traces de supraconductivité au sein des composés de type $\text{BiCu}_{1-y}\text{SO}$ ($y \approx 0.1$). Bien que ces derniers résultats puissent être contestables (pas de mesure de résistivité électrique et une proportion de phase supraconductrice en susceptibilité magnétique autour de 4%), des travaux récents de Phelan *et al.* [114] (2013) présentent le système Bi-O-S comme supraconducteur. L'anomalie à basse température des échantillons dopés pourrait être perçue comme une manifestation possible de la supraconductivité. Cependant, les mesures de susceptibilité magnétique faites sur les échantillons dopés au strontium à basse température (figure 4.11) n'ont pas permis de mettre en évidence une potentielle transition supraconductrice.

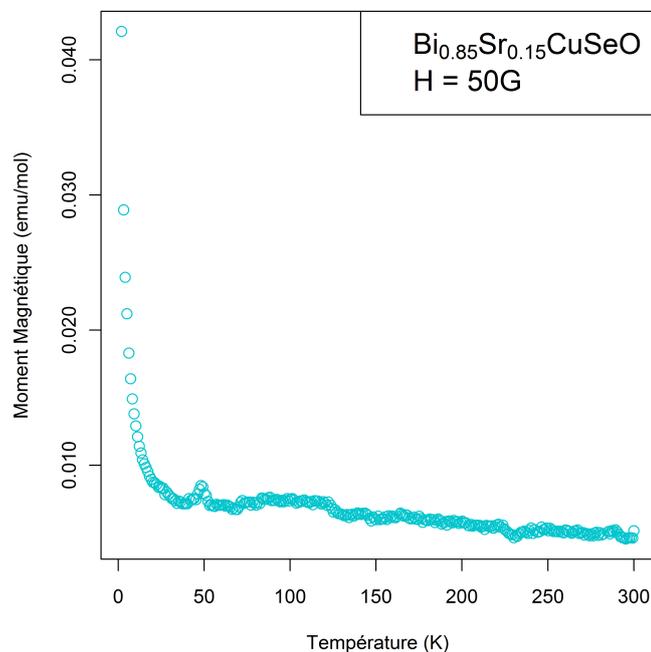


FIGURE 4.11: Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un champ magnétique de 50G pour $\text{Bi}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuSeO}$.

Bien que la présence de cette anomalie soit reproductible au sein des échantillons dopés, il est pour le moment difficile de déterminer son origine. D'après l'analyse des diffractogrammes obtenus pour cette série, Bi_2O_3 est la seule phase secondaire identifiée,

c'est-à-dire la seule phase dont la concentration est supérieure à la limite de détection de l'appareil RX ; or la phase Bi_2O_3 n'est pas supraconductrice, contrairement à d'autres phases telles que les phases cuprates. Cette anomalie semble donc être intrinsèque au composé et fonction de la concentration de strontium.

4.3 Mesures électriques, thermiques et ZT à haute température

L'étude des propriétés à basse température permet de mieux comprendre l'influence du dopage sur BiCuSeO . Cependant, comme cela a été montré précédemment, la gamme de température optimale de BiCuSeO pour des applications thermoélectriques se situe entre 650K et 900K. Il est donc primordial d'étudier les effets du dopage dans cette gamme.

4.3.1 Cas particulier de BiCuSeO : Sr^{2+}

Dans les paragraphes précédents, il a été montré que le dopage sur le site du bismuth permet de diminuer fortement la résistivité électrique des échantillons, ce qui entraîne également une diminution du pouvoir thermoélectrique. Cette évolution se retrouve pour les mesures de propriétés électriques à haute température comme le montre les résultats de la figure 4.12 . Néanmoins, bien que le pouvoir thermoélectrique diminue avec l'augmentation de la fraction de dopant, il augmente avec la température ce qui permet d'atteindre à 873K des valeurs comprises entre 80 et 350 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ [?].

Par ailleurs, la combinaison d'un pouvoir thermoélectrique relativement élevé et d'une résistivité électrique modérée permettent d'obtenir des propriétés de transport électrique prometteuses pour les composés dopés par le Sr. Ainsi, le facteur de puissance est multiplié par quatre entre BiCuSeO pur et $\text{Bi}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuSeO}$, confirmant l'influence positive du dopage (figure 4.13). Dans le cas des composé présentant une fraction de dopant supérieure à 0,15, la diminution de la résistivité électrique est compensée par la diminution simultanée du pouvoir thermoélectrique, ce qui entraîne une diminution du facteur de puissance.

Au delà des propriétés de transport électronique, le facteur de mérite du composé dépend également de la conductivité thermique de celui-ci. L'un des atouts de cette famille de composés étant leur conductivité thermique faible, il est important d'étudier l'influence du dopage sur ce paramètre. La figure 4.14 présente l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$. Le dopage entraîne une augmentation de la conductivité thermique, celle-ci étant presque multipliée par deux à

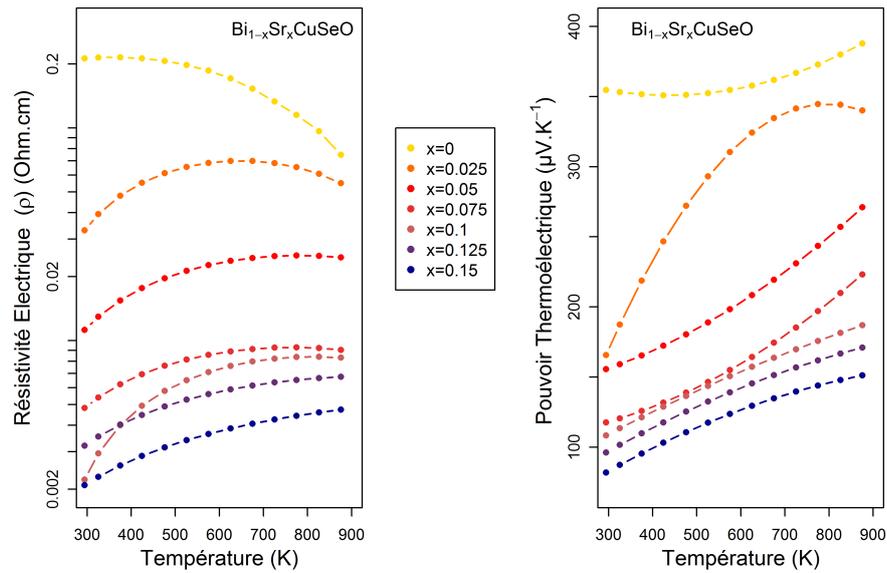


FIGURE 4.12: Evolution de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique des échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ en fonction de la température.

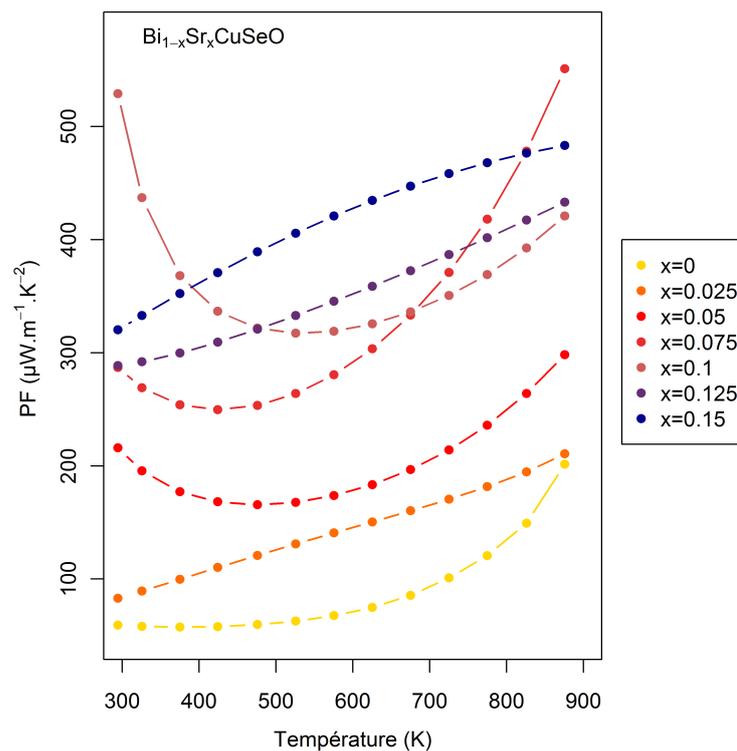


FIGURE 4.13: Evolution du facteur de puissance en fonction de la température pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$.

800K pour x égal à 0,15. Cependant, les valeurs atteintes pour les échantillons dopés sont encore très faibles en comparaison des autres matériaux thermoélectriques. Cette augmentation de la conductivité thermique est principalement due à la diminution de la résistivité électrique avec le dopage qui entraîne une augmentation de la contribution électronique à la conductivité thermique. En effet, la contribution électronique - qui ne correspond qu'à

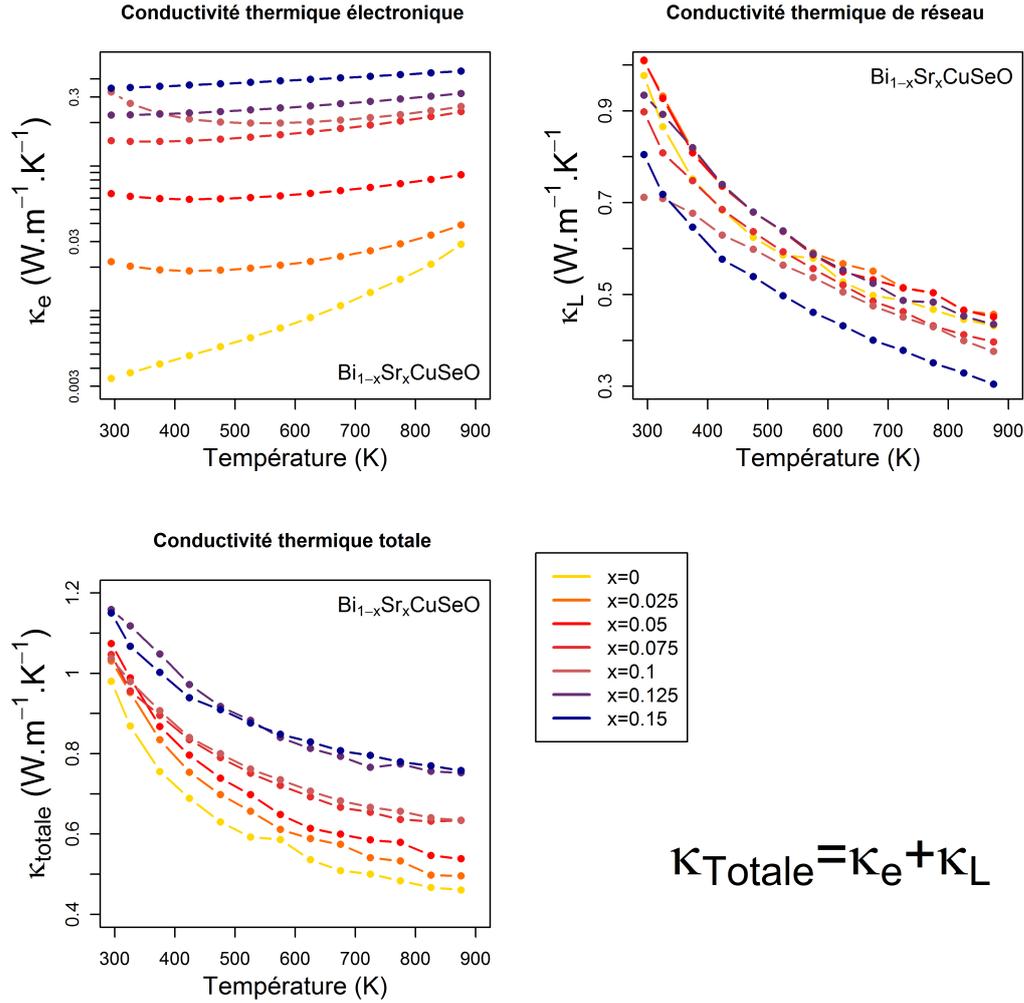


FIGURE 4.14: Evolution de la conductivité thermique (contribution électronique, contribution des phonons et totale) en fonction de la température pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$.

0.35% de la conductivité thermique totale pour BiCuSeO - représente 30% de la conductivité thermique totale pour $\text{Bi}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuSeO}$. Néanmoins, la contribution des phonons à la conductivité thermique totale reste majoritaire.

En résumé, le dopage sur le site du bismuth par le strontium permet, pour la fraction optimale de dopant, d'augmenter considérablement le facteur de puissance de BiCuSeO , tout en conservant des valeurs de conductivité thermique faibles. La combinaison de ces deux paramètres permet d'améliorer le facteur de mérite (figure 4.15), notamment à haute température, tel que $ZT = 0,58$ et $ZT = 0,76$ à 873K pour $\text{Bi}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuSeO}$ et $\text{Bi}_{0,925}\text{Sr}_{0,075}\text{CuSeO}$, respectivement.

Dans le cas du strontium, il est donc possible de multiplier par deux le facteur de mérite. Pour aller plus loin, il est intéressant de savoir si cette augmentation est propre à l'ion Sr^{2+} ou si ces conclusions peuvent être généralisées à d'autres atomes divalents, A^{2+} .

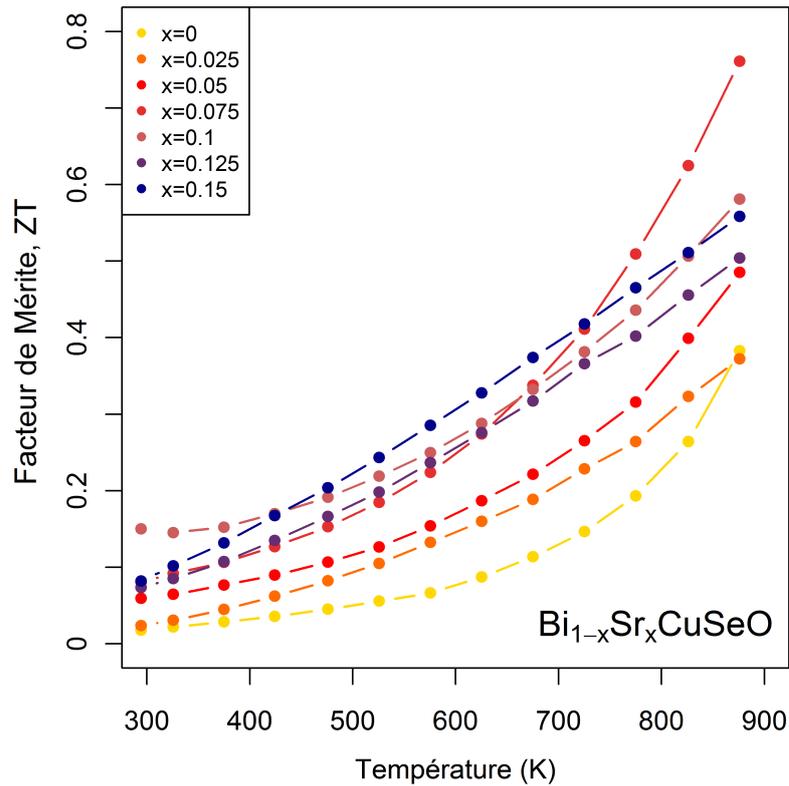


FIGURE 4.15: Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$.

4.3.2 Cas général de BiCuSeO : A^{2+}

En collaboration avec le groupe de Lidong Zhao² il a été possible d'étudier l'influence de différents ions de type A^{2+} sur le site de Bi^{3+} . Dans les différents exemples qui vont être présentés ici, le suivi du dopage s'est fait au travers de l'étude de l'évolution des paramètres de maille des composés, obtenus par affinement par la méthode Rietveld. En plus de Sr^{2+} , trois autres alcalino-terreux, Ca^{2+} , Mg^{2+} et Ba^{2+} [115, 116, 117] ont été étudiés, ainsi que Pb^{2+} [118] qui présente une structure électronique plus proche de celle de Bi^{3+} que les alcalino-terreux.

4.3.2.1 Propriétés de transport électrique

Comme dans le cas du dopage avec l'ion strontium, ces dopages ont pour but d'augmenter la concentration de porteurs de charges en introduisant des trous dans la structure électronique. La figure 4.16 représente l'évolution de cette concentration en fonction de l'élément dopant.

2. Dr. Lidong Zhao a débuté cette étude lors de son post-doctorat dans notre laboratoire, par la suite nous avons collaboré avec son groupe au sein de l'Harbin Institute of Technology à Harbin et à Beihang University, Beijing en Chine.

Les résultats obtenus avec les cations Ca^{2+} et Ba^{2+} sont proches de ceux obtenus avec le cation Sr^{2+} , la concentration de porteurs de charges augmentant fortement avec le dopage. Pour ces deux ions, le dopage est également considéré comme un dopage efficace, c'est-à-dire qu'un ion apporte un trou. En revanche, dans le cas du cation Mg^{2+} , l'augmentation de la concentration de porteurs de charges est limitée en comparaison des autres alcalino-terreux. Bien que dans le cas de Mg il existe des phénomènes de ségrégation des cations dans la structure en raison de la stabilité de MgO , les valeurs atteintes avec l'ion Mg^{2+} sont très largement inférieures à celles attendues dans le cas d'un comptage simple : 1 ion = 1 trou. Cependant, il est difficile d'expliquer pourquoi l'efficacité du dopage avec l'ion Mg^{2+} est moindre par rapport aux autres alcalino-terreux, un plus faible rayon ionique ou une plus faible différence d'électronégativité entre Mg et O pouvant être à l'origine de ce comportement.

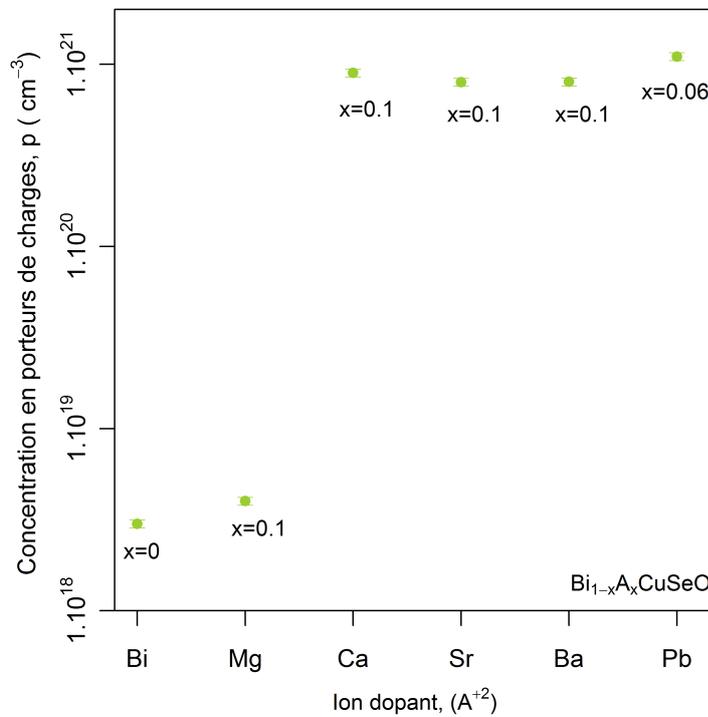


FIGURE 4.16: Evolution de la concentration de porteurs de charges en fonction de l'ion dopant A^{2+} pour $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{CuSeO}$.

Sur la figure 4.16, toutes les concentrations de porteurs de charges sont représentées pour des fractions de dopant égales à 0,1 sauf dans le cas du plomb où x égal à 0.06. Cette particularité s'explique par la faible solubilité de l'ion Pb^{2+} au sein de la structure BiCuSeO . Néanmoins, malgré des fractions de dopant plus faibles, l'ion Pb^{2+} présente des concentrations de porteurs de charges du même ordre que celles des autres ions A^{2+} . Ainsi, pour $\text{Bi}_{0,94}\text{Pb}_{0,06}\text{CuSeO}$, les valeurs de concentration de porteurs de charges sont égales à celles obtenues pour des taux de dopage deux fois plus grands avec Ba^{2+} ou Sr^{2+} .

Pour tous les cations étudiés, l'augmentation de la concentration de porteurs de charges

permet de diminuer significativement la résistivité électrique des échantillons. Cette diminution, comme dans le cas du strontium, s'accompagne également d'une diminution du pouvoir thermoélectrique. Il est donc possible, pour tous ces ions, d'obtenir un optimum de facteur de puissance, compromis entre la diminution du pouvoir thermoélectrique et l'augmentation de la conductivité électrique. Ces valeurs optimales sont réunies dans la figure 4.17.

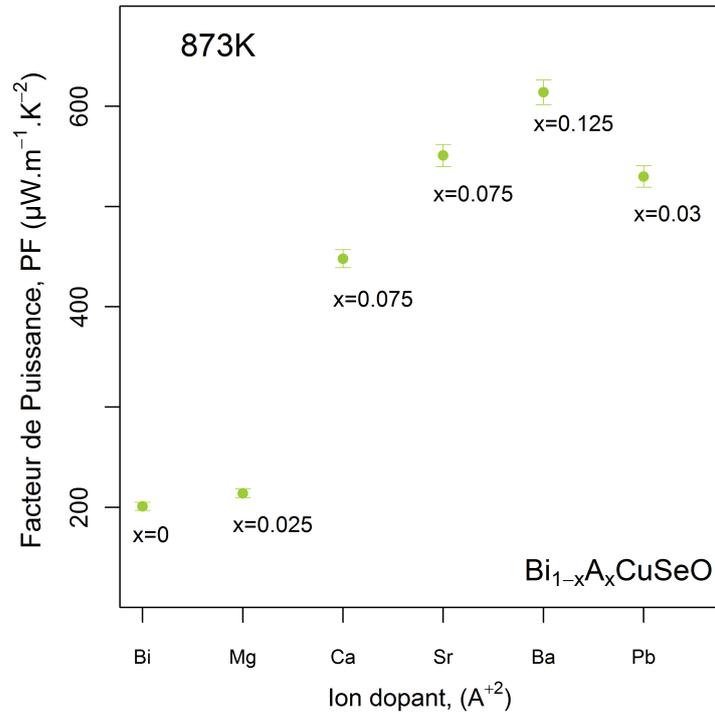


FIGURE 4.17: Evolution du facteur de puissance optimal, à 873K, en fonction de l'ion dopant A^{2+} pour $Bi_{1-x}A_xCuSeO$.

Les conclusions obtenues dans le cas d'un dopage avec l'ion strontium peuvent être étendues aux autres ions A^{2+} . En effet, l'augmentation de la concentration de porteurs de charges permet d'augmenter le facteur de puissance de manière significative, jusqu'à une valeur optimale, qui est très largement supérieure à celle du composé non dopé.

4.3.2.2 Propriétés thermiques et effet de taille de grains

Ces différents dopants ont une influence sur la conductivité thermique semblable à celle présentée dans le cas d'un dopage avec le cation Sr^{2+} . L'augmentation de la conductivité électrique entraîne une augmentation de la contribution électronique à la conductivité thermique, ce qui engendre une augmentation de la conductivité thermique totale. Cependant, les valeurs pour le composé non dopé étant très faibles, les valeurs pour les composés dopés, bien que supérieures, restent inférieures à celles de la plupart des meilleurs thermoélectriques.

Par ailleurs, lors de la synthèse des échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$, une étape de synthèse a été rajoutée. En effet, après le traitement thermique à haute température permettant d'obtenir la phase BiCuSeO , les poudres ont été broyées (250 rpm, 8h) afin de réduire la taille des grains [117]. L'étape « densification par SPS » a ensuite été réalisée sur ces poudres broyées. Les analyses par microscopie électronique effectuées sur les pastilles issues du SPS ont montré que le broyage permet d'obtenir des grains entre 200 et 400 nm (sans étape de broyage = quelques μm). De plus, afin de s'assurer que la réduction de la taille des grains n'entraîne pas une instabilité de BiCuSeO , les propriétés de transport électrique et thermique ont été mesurées avant et après un recuit d'une semaine à 923K. Les résultats ont montré que les valeurs obtenues pour le ZT sont semblables.

Cette réduction de la taille des grains s'accompagne d'une diminution de la conductivité thermique. En effet, pour l'échantillon non dopé (BiCuSeO), l'étape de broyage permet d'abaisser la conductivité thermique totale notée κ_{tot} de $0,98 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $0,89 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et de $0,54 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $0,49 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivement à 300K et 923K. De même, dans le cas des échantillons dopés au barium, l'étape de broyage permet d'obtenir des conductivités thermiques faibles en comparaison de celles obtenues avec les autres dopants, ainsi, à haute température κ_{tot} ($\text{Bi}_{0.825}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$) = $0,45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ tandis que pour la même fraction de strontium $\kappa_{tot} = 0,75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

En règle générale, une diminution de la taille des grains s'accompagne d'une diminution de la conductivité thermique. En effet, la diminution de la taille des grains entraîne l'augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces, la contribution des phonons à la conductivité thermique totale est alors réduite. Cependant, cette diminution de la conductivité thermique s'accompagne également, dans la majorité des cas, d'une augmentation de la résistivité électrique, ce qui du point de vue des propriétés thermoélectriques est préjudiciable. Néanmoins, les résultats précédemment obtenus pour l'ion barium ont montré que les propriétés électriques restent inchangées dans le cas de BiCuSeO . Ces résultats s'expliquent, pour les composés de la famille BiCuSeO , par le fait que pour les concentrations de porteurs de charges optimales, la mobilité des porteurs reste faible, ce qui signifie que le libre parcours moyen des porteurs de charges est inférieur à la taille des grains. Bien que la taille des grains diminue avec le broyage, cette diminution est encore assez faible pour permettre de ne pas dégrader de manière notable la conductivité électrique tout en abaissant la conductivité thermique.

4.4 Conclusion

Le dopage sur le site du bismuth trivalent par un cation divalent permet d'obtenir des valeurs de ZT améliorées par rapport au composé pur, BiCuSeO . A l'exception du dopage

avec le cation Mg^{2+} , qui n'est pas considéré comme un dopage efficace, l'insertion du cation divalent permet de doubler voir de tripler le facteur de mérite. Dans le cas du dopage avec l'ion baryum, l'augmentation significative des valeurs de ZT n'est pas liée à une meilleure efficacité du dopage (PF semblables entre Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}), mais est principalement due à l'étape de broyage ajoutée au cours de la synthèse. En effet, cette étape ayant permis de réduire la taille des grains, les conductivités thermiques mesurées dans le cas des échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ sont nettement inférieures à celles obtenues avec les autres dopants.

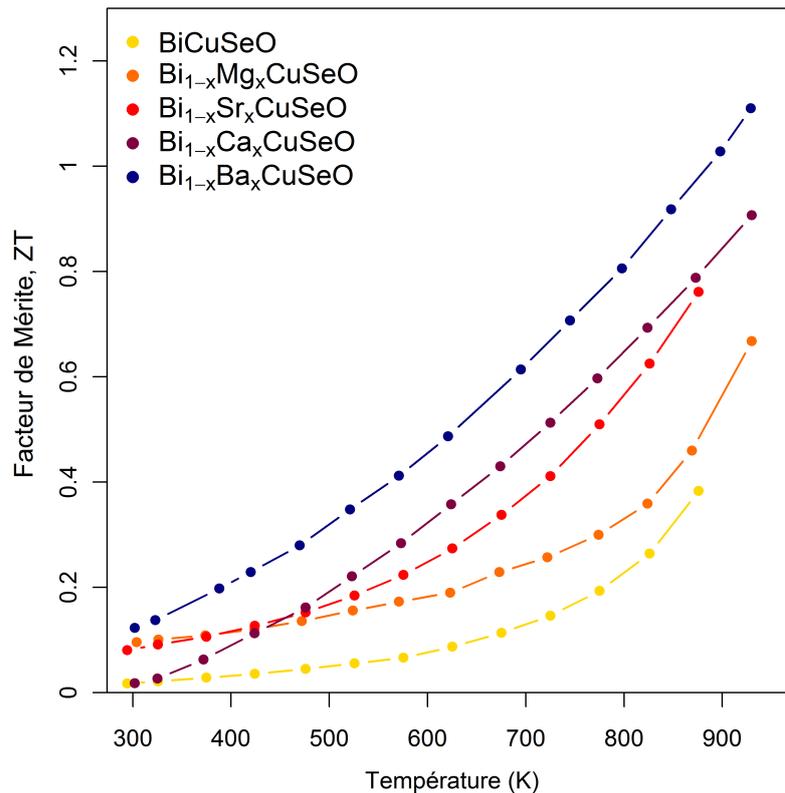


FIGURE 4.18: Dépendance en température de facteur de mérite, ZT, pour les différents dopants. Pour chaque série x correspond à la composition pour laquelle ZT est maximum.

Ces résultats montrent que la voie d'amélioration qui consiste à augmenter la concentration des porteurs de charges en dopant avec un cation divalent sur le site du bismuth trivalent est une perspective intéressante. Ainsi, l'exemple de $\text{Bi}_{0,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuSeO}$, qui possède un ZT supérieur à 1 à 923K, confirme que les composés de types BiCuSeO sont des matériaux très prometteurs pour des applications thermoélectriques dans la gamme de température 650-900K. Ces résultats placent cette famille de matériaux parmi les meilleurs matériaux thermoélectriques de type p ne contenant pas de plomb.

5

Influence de l'ion chalcogène dans BiCuChO

5.1 Introduction

Les résultats du chapitre précédent ont montré que le dopage sur le site du bismuth est une voie de recherche très prometteuse. En effet, l'insertion d'un élément divalent permet d'augmenter la concentration des porteurs de charges et donc d'améliorer significativement le facteur de puissance. Ainsi, même si le facteur de puissance des composés dopés reste encore modéré en comparaison de ceux des meilleurs thermoélectriques, la très faible conductivité thermique des échantillons de type BiCuSeO permet d'atteindre des valeurs de ZT supérieures à l'unité pour certains dopants. Par ailleurs, les études sur ce matériau étant relativement récentes, les possibilités d'amélioration sont encore nombreuses.

Une voie possible pour améliorer les propriétés de transport électrique du composé tout en conservant sa faible conductivité thermique consiste à augmenter la mobilité des porteurs de charges. En effet, BiCuSeO présente une faible mobilité de porteurs qui peut être due à la structure 2D de ces composés, une forte diffusion des porteurs étant possible à l'interface des couches. De plus, la distorsion des tétraèdres CuSe₄ peut également être défavorable à l'hybridation entre les états $3d$ du cuivre et $4p$ du sélénium.

Dans le but de contrôler finement la structure cristalline aussi bien que la structure électronique, une substitution isovalente peut être envisagée. La couche chalcogène étant majoritairement responsable des propriétés de transport, il semble plus judicieux d'effectuer cette substitution au sein de cette couche notamment sur le site du chalcogène. Par ailleurs, la substitution du sélénium par les autres chalcogènes peut être un bon choix pour réduire la conductivité thermique en utilisant les différences de taille et de masse qui existent entre eux.

Les premiers essais ont donc été réalisés sur la solution solide BiCuSeO-BiCuTeO, la substitution du sélénium par le tellure semblant être une voie d'amélioration astucieuse [119]. En effet, cette substitution peut permettre d'augmenter le caractère dispersif des bandes et donc d'augmenter la mobilité des porteurs de charges, ce qui conduirait à une diminution de la résistivité électrique.

5.2 Modélisation de la conductivité thermique

La substitution du sélénium par un autre chalcogène tel que le tellure devrait, a priori, avoir une influence sur les propriétés de transport électrique du composé. Dans le même temps, un effet d'alliage pourrait avoir une influence sur la conductivité thermique. La faible conductivité thermique de ce composé étant son principal atout du point de vue de la thermoélectricité, il semble important de connaître l'influence de la substitution

sur ce paramètre et éventuellement de déterminer, au travers d'un modèle théorique, les meilleures fractions de tellure pour obtenir une faible conductivité thermique.

Les relations utilisées dans la suite de ce paragraphe sont issues du modèle de conductivité thermique développé par Klemens [120] et Callaway [121, 122] ainsi que de l'étude d'Abeles [123]. En raison des nombreuses approximations qui vont être faites, l'interprétation des résultats sera principalement qualitative.

5.2.1 Hypothèses et approximations

Les différentes équations qui vont être présentées sont issues des travaux d'Abeles [123, 24] réalisés pour des solutions solides d'alliages semi-conducteurs tels que Ge-Si ou (Ga, In)As.

Les alliages sont assimilés à des mélanges aléatoires d'atomes, ayant des masses et volumes différents et qui sont organisés au sein d'une maille. Pour calculer la conductivité thermique de ces alliages, la maille désordonnée est remplacée par un cristal virtuel ordonné dans lequel le désordre est assimilé à une perturbation. La diffusion des phonons est alors induite par cette perturbation et par l'anharmonicité dans le cristal.

5.2.1.1 Cristal virtuel

Le cristal virtuel est décrit à l'aide de plusieurs relations, présentées ci-dessous, afin que celui-ci possède la densité et les constantes élastiques de l'alliage qu'il représente. Ainsi, la masse molaire, M , du cristal est définie telle que :

$$M = \sum_i x_i M_i \quad (5.1)$$

où M_i et x_i sont, respectivement, les masses molaires et les fractions de chaque composants i de l'alliage.

Par ailleurs, le volume atomique est défini à l'aide de la loi de Vegard tel que :

$$\delta = \sum_i x_i \delta'_i \quad (5.2)$$

où le terme δ'_i est la racine cubique du volume atomique de chaque composant i de l'alliage.

Avec les relations (1) et (2) il est possible de définir une constante, β , telle que :

$$\beta = \theta M^{1/2} \delta^{3/2} \quad (5.3)$$

avec θ la température de Debye de l'alliage, le terme β étant quasiment constant pour un cristal donné.

5.2.1.2 Désordre et diffusion des phonons

Il est supposé dans ce modèle que les mécanismes de diffusion des phonons peuvent être représentés par des temps de relaxation (τ_N , τ_U) qui sont fonctions de la fréquence et de la température. De plus, les mécanismes de diffusion des phonons sont divisés en deux processus distincts : *N-process* et *U-process*. Le premier processus, la diffusion Normale, est un processus de diffusion qui conserve la quantité de mouvement totale du cristal. Le second processus, noté U-process englobe, en plus du processus de diffusion umklapp, la diffusion des phonons par les impuretés et aux interfaces, ces processus ne conservent pas la quantité de mouvement [122]. Les équations qui permettent de caractériser ces processus sont :

$$\begin{aligned} \tau_N^{-1} &= B_1 \omega^2 \\ \tau_U^{-1} &= B_2 \omega^2 \end{aligned} \quad \text{ou} \quad \frac{B_1}{B_2} = \alpha \quad (5.4)$$

où ω est la fréquence des phonons, B_1 et B_2 sont indépendants de ω et α est indépendant de la température T.

5.2.1.3 Conductivité thermique

L'expression de la résistivité thermique, issue des équations de Callaway et Abeles, est établie dans la limite des hautes températures, pour des températures T telles que $\theta/T \leq 1$. Pour BiCuSeO, la température de Debye a été obtenue en fittant la courbe de chaleur spécifique en fonction de la température avec le modèle de Debye. La température calculée étant égale à 200K, l'utilisation de cette relation pour notre système est cohérente avec la gamme de température pour laquelle le matériau présente son ZT optimum.

Dans le cas où la diffusion par les défauts est relativement importante, la résistivité thermique, W peut être décrite par l'équation :

$$W = 9.67 \times 10^5 (1 + (5/9) \alpha)^2 \gamma_1 \beta^{-2} \Gamma^{1/2} M^{1/2} \delta^3 T^{1/2} + 7.08 \times 10^{-2} (1 + (5/9) \alpha) \gamma_1^2 \beta^{-3} M^{1/2} \delta^{7/2} T \quad (5.5)$$

où Γ est un paramètre lié au désordre tel que :

$$\Gamma_i = x_i \left\{ \left(\frac{\Delta M_i}{M} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{\delta - \delta_i}{\delta} \right)^2 \right\} \quad (5.6)$$

où ε est un paramètre phénoménologique ajustable.

5.2.2 Résultats pour BiCuSeO-BiCuTeO

Dans les calculs et les résultats qui vont être présentés par la suite, la solution solide BiCuSeO-BiCuTeO est assimilée à un alliage plus simple : Cu(Se,Te) . En effet, étant donné la structure cristallographique de BiCuChO , celui-ci peut être décrit comme un circuit comportant deux résistances différentes mises en parallèle. Chaque couche présentant sa propre résistance et la substitution du chalcogène ayant lieu directement au sein de la couche CuCh , l'influence de l'effet d'alliage sur la couche oxyde peut être négligé. Par ailleurs, la présence de bismuth au sein de la couche oxyde suggère que celle-ci possède, a priori, une résistance plus élevée.

Cette approximation n'entraîne donc pas, à priori, de changement dans l'allure de l'évolution de la résistivité thermique en fonction de la fraction de tellure mais peut provoquer une surestimation de l'amplitude de l'effet d'alliage. Les paramètres utilisés pour modéliser la conductivité thermique au sein de cet alliage sont explicités dans le tableau 5.1.

TABLEAU 5.1: Paramètres de modélisation pour la solution solide BiCuSeO-BiCuTeO .

Masse Molaire du Sélénium (g/mol)	78,97
Masse Molaire du Tellure (g/mol)	127,6
Rayon de Van der Waals du Sélénium (Å)	1,9
Rayon de Van der Waals du Tellure (Å)	2,06
$\delta'(Se)$ (cm)	$3,0628 \times 10^{-8}$
$\delta'(Te)$ (cm)	$3,3207 \times 10^{-8}$
Température de Debye (K)	200

Les paramètres α , ε et γ_1 sont des paramètres ajustables qui influent uniquement sur les valeurs de conductivité thermique et non sur l'allure de la courbe. Le choix arbitraire de ces paramètres ainsi que les hypothèses et approximations faites autour de ce modèle expliquent la nature exclusivement qualitative des résultats.

La figure 5.1 représente les résultats du modèle pour des températures supérieures à 200K afin de respecter la condition $\frac{\theta}{T} \leq 1$. Pour toutes les températures, la résistivité

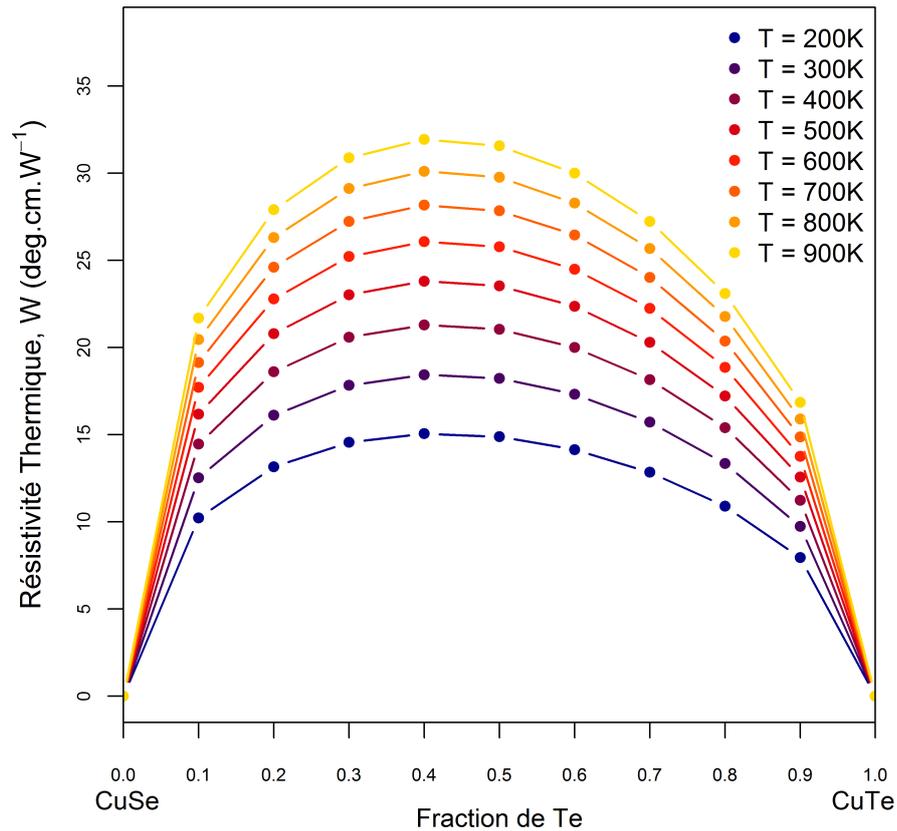


FIGURE 5.1: Modélisation de la résistivité thermique pour $\text{Cu}(\text{Se},\text{Te})$ en fonction de la composition à plusieurs températures.

thermique présente un maximum en fonction de la fraction de tellure. Ce maximum de résistivité thermique, c'est-à-dire le minimum de la conductivité thermique, correspond à des fractions de tellure autour de 0,3 - 0,5, quelle que soit la température de travail.

Cette modélisation très simplifiée de l'évolution de la résistivité thermique au sein de la solution solide BiCuSeO-BiCuTeO semble donc montrer qu'il est préférable, pour des applications dans le domaine de la thermoélectricité, de travailler avec des fractions de tellure comprise entre 0,3 et 0,5.

5.3 Etude structurale de la solution solide

Les résultats qualitatifs de la modélisation de la conductivité thermique montrent que les échantillons ayant une fraction de tellure comprise en 0,3 et 0,4 devraient présenter la plus faible conductivité thermique, ils sont donc en théorie les plus prometteurs pour des applications thermoélectriques. Néanmoins, les calculs effectués dans la première partie de cette étude supposent qu'une solution solide complète existe entre BiCuSeO-BiCuTeO , ce qui doit être confirmé expérimentalement.

5.3.1 Synthèse des composés de la solution solide

La première partie de mes travaux expérimentaux porte donc sur la synthèse de cette solution solide complète. Pour la synthèse des échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$, le mode opératoire est similaire à celui utilisé pour BiCuSeO . Deux traitements thermiques sont effectués dans le but d'obtenir un composé monophasé et bien cristallisé. L'introduction du tellure dans le composé entraîne néanmoins un changement de température de ces deux étapes de traitement thermique. En effet, le tellure présente une température de vaporisation inférieure à celle du sélénium. Ainsi, le second traitement thermique est réalisé pour les échantillons de cette série à 773K au lieu de 973K. Le frittage SPS se fait lui aussi à plus basse température, les autres conditions restant inchangées. Pour certaines fractions de tellure, inférieures ou égales à 0,5, une étape de recuit, post SPS, d'une semaine à 873K est nécessaire. En effet, dans ces échantillons la fraction de sélénium reste importante, et une température de synthèse de 773K n'est pas suffisante pour obtenir une bonne cristallisation dans le cas du sélénium.

5.3.2 Diffractions des rayons X

Tout comme BiCuSeO , BiCuTeO cristallise dans une structure de type ZrCuSiAs , dans le groupe d'espace $P4/nmm$. Pour tous les échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$, la phase BiCuChO est la phase majoritaire. Une phase secondaire, Bi_2O_3 , peut être visible sur certains diffractogrammes, qui comme pour le dopage au strontium ne représente qu'un faible pourcentage ($< 3\%$ atomique) et peut donc être négligée. La comparaison entre les différents diffractogrammes montre un fort décalage des pics vers les bas angles avec l'augmentation de la fraction de tellure (figure 5.2).

Pour compléter ces premières observations, l'affinement par la méthode de Rietveld des différents diffractogrammes a été réalisé afin d'extraire les paramètres structuraux des composés de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.

L'évolution des paramètres de maille \mathbf{a} et \mathbf{c} montre qu'une solution solide complète entre le sélénium et le tellure peut être obtenue (figure 5.3). En effet, ils évoluent linéairement avec la fraction de tellure en suivant une loi de Vegard de $x = 0$ à $x = 1$. Les paramètres de maille des composés bornes, BiCuSeO et BiCuTeO , sont $\mathbf{a} = 3,926 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = 4,038 \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 8,925 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 9,518 \text{ \AA}$, respectivement, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [62, 124]. De plus, ces observations sont cohérentes avec le décalage des pics observé dans la figure 5.2 et s'expliquent par les différences de rayons atomiques entre le sélénium et le tellure ($r(\text{Se})(1,98 \text{ \AA}) < r(\text{Te})(2,21 \text{ \AA})$) [108].

Néanmoins, même si les deux paramètres de maille augmentent, cette augmentation est anisotrope puisque l'augmentation du paramètre \mathbf{c} (+6,6%) est supérieure à celle du

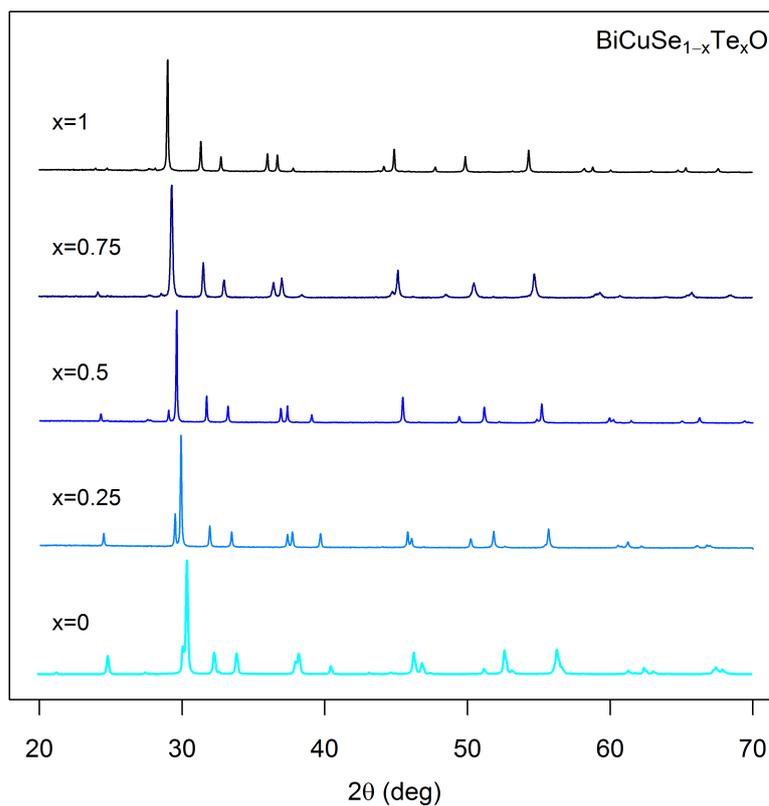


FIGURE 5.2: Comparaison des diffractogrammes pour les échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.

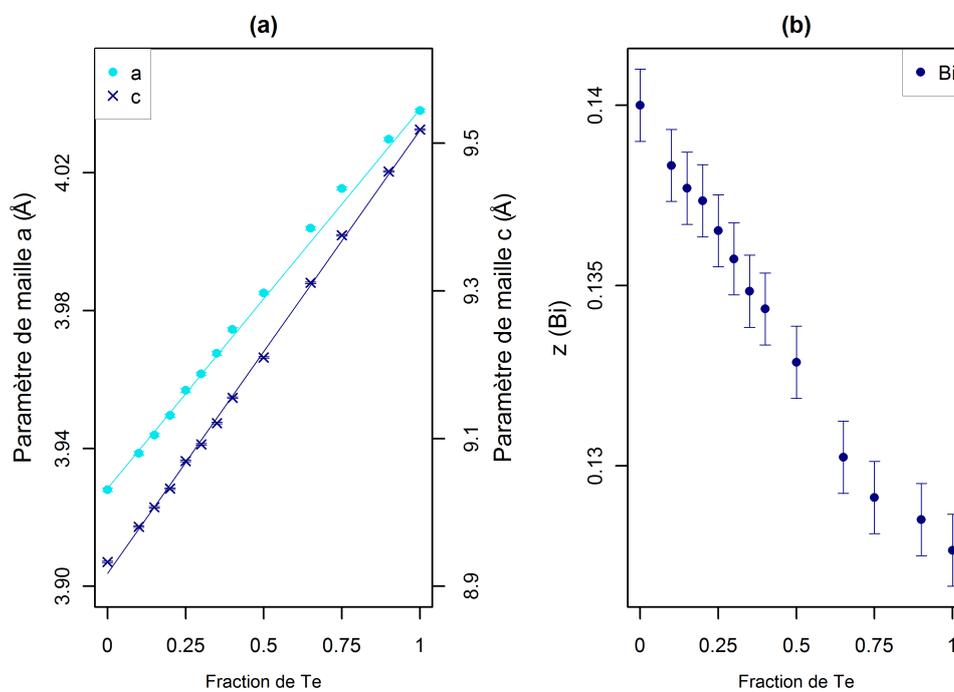


FIGURE 5.3: a : Evolution des paramètres de maille, a et c , en fonction de la fraction de tellure dans $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$; b : Evolution de la position atomique, z_{Bi} , en fonction de la fraction de tellure.

TABLEAU 5.2: Paramètres de maille pour $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.

x	a (Å)	c (Å)	z_{Bi}	z_{Ch}	α_1 (°) (Ch-Cu-Ch)	α_2 (°) (Ch-Cu-Ch)	d(Cu-Ch) (Å)	d_{plan} (Cu-Ch) (Å)
0	3,928	8,933	0,140	0,674	103,2	112,6	2,505	3,110
0.1	3,939	8,981	0,138	0,675	103,0	112,8	2,517	3,135
0.15	3,944	9,007	0,138	0,675	102,7	113,0	2,525	3,155
0.2	3,950	9,032	0,137	0,674	102,9	112,8	2,524	3,145
0.25	3,957	9,070	0,137	0,674	102,8	112,9	2,532	3,161
0.3	3,962	9,092	0,136	0,674	102,7	112,9	2,536	3,1670
0.35	3,968	9,121	0,135	0,674	102,6	113,0	2,542	3,179
0.4	3,975	9,155	0,134	0,675	102,3	113,2	2,552	3,203
0.5	3,985	9,210	0,133	0,676	101,8	113,5	2,568	3,240
0.65	4,004	9,311	0,130	0,677	101,1	113,8	2,593	3,297
0.75	4,015	9,376	0,129	0,677	100,7	114,0	2,607	3,326
0.9	4,030	9,461	0,129	0,679	99,9	114,4	2,631	3,385
1	4,031	9,518	0,128	0,680	99,5	114,7	2,646	3,420

paramètre \mathbf{a} (+2,9%). Cette évolution anisotrope des paramètres de maille peut être reliée à la structure en couche du composé. En effet, la substitution du sélénium par le tellure au sein de la couche chalcogène étant isovalente, elle ne devrait pas avoir d'influence sur la couche oxyde. Ainsi comme le montre les données du tableau 5.2, l'augmentation de la distance Bi-O est de l'ordre de 1% ce qui limite donc fortement l'augmentation du paramètre \mathbf{a} par rapport au paramètre \mathbf{c} . Dans le même temps, cette évolution anisotrope des paramètres entraîne une forte variation de la position du bismuth au sein de la couche oxyde (de 0,140 dans BiCuSeO à 0,128 dans BiCuTeO). Cette variation de z_{Bi} couplée à l'augmentation du paramètre \mathbf{c} induit une augmentation des distances entre les couches, telles que la distance entre les plans Bi et Ch et la distance Bi-Ch.

La substitution du sélénium par le tellure ayant lieu directement dans la couche chalcogène, l'étude approfondie des différents paramètres caractérisant les tétraèdres CuCh_4 est essentielle. La figure 5.4 représente l'évolution de trois de ces paramètres : la distance entre les plans cuivre et chalcogène, la longueur de liaison Cu-Ch et les valeurs des angles Ch-Cu-Ch.

La substitution du sélénium par le tellure, qui possède un rayon ionique supérieur, entraîne une augmentation de la distance Cu-Ch avec la fraction de tellure. Cette distance augmente de 5,3% entre BiCuSeO et BiCuTeO , comme le montre les résultats de la figure 5.4a. Il en va de même pour la distance entre les plans cuivre et chalcogène, qui elle augmente de façon plus importante, 9,1%. Cette différence s'explique par le fait que la variation du paramètre \mathbf{a} avec l'insertion de tellure est « contrainte » par la couche BiO, ce qui n'est pas le cas pour le paramètre \mathbf{c} .

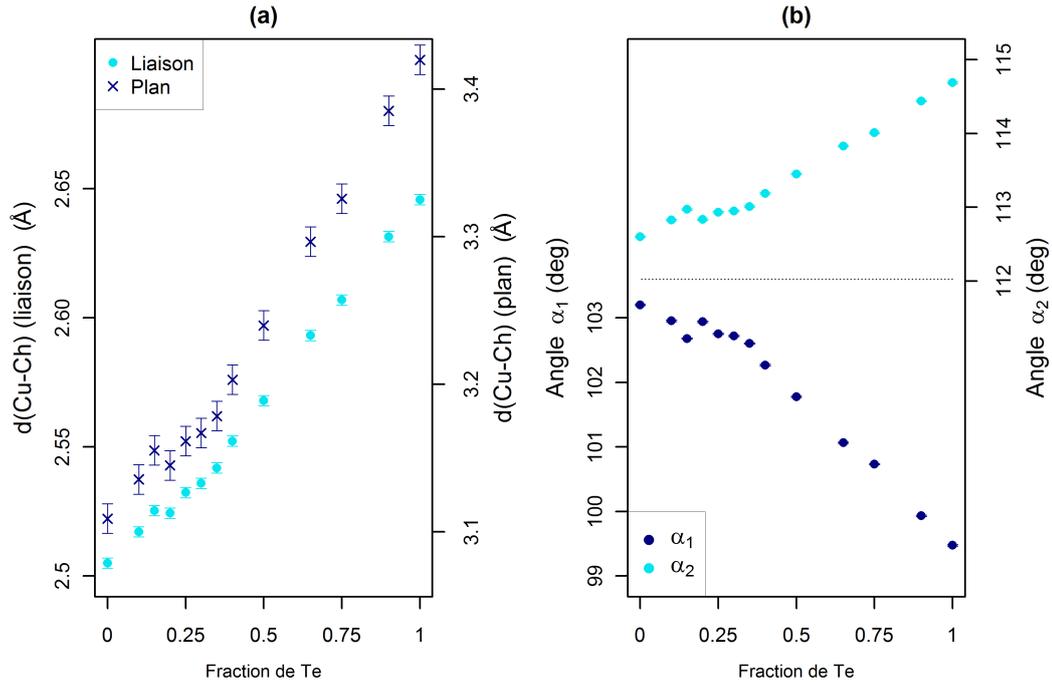


FIGURE 5.4: a : Evolution de la longueur de liaison Cu-*Ch* et de la distance entre les plans cuivre et chalcogène en fonction de la fraction de tellure ; b : Evolution de l'angle α (*Ch*-Cu-*Ch*) en fonction de la fraction de tellure.

L'augmentation plus importante de la distance entre les plans Cu et *Ch* en comparaison de la distance Cu-*Ch* entraîne également un « étirement » des tétraèdres CuCh_4 dans la direction **c** avec l'augmentation de la fraction de tellure. Ainsi, l'introduction de tellure provoque une augmentation de la distorsion des tétraèdres de la couche chalcogène, ce qui pourrait être préjudiciable à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges avec la substitution.

Malgré une augmentation globale des distances et des angles au sein de la couche $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]$, l'évolution de ces paramètres n'est pas linéaire. En effet, contrairement aux paramètres de maille qui suivent une loi de Vegard de $x = 0$ à $x = 1$, les angles et les distances caractéristiques de la couche chalcogène semblent suivre deux régimes distincts. Ainsi, bien que pour $x > 0,5$ la variation des paramètres soit linéaire comme attendue, une anomalie peut être observée pour $0,1 < x < 0,5$. Pour ces fractions de tellure il semble que la croissance des paramètres soit « gelée », particulièrement dans le cas des angles *Ch*-Cu-*Ch*.

Ainsi, la substitution du sélénium par le tellure entraîne une évolution locale de la structure de la couche Cu*Ch*. Par ailleurs, les résultats du chapitre 4 ont montré que les propriétés électroniques de BiCuSeO sont principalement pilotées par cette couche chalcogène. La substitution du chalcogène au sein de BiCuChO devrait donc également être accompagnée d'une évolution importante de la structure de bande électronique du composé. D'une part, l'augmentation de la distance Cu-*Ch* est relativement limitée par rapport à

la différence des rayons atomiques entre le sélénium et le tellure, ce qui pourrait entraîner une augmentation de l'hybridation entre les orbitales Cu $3d- np Ch$. Un élargissement des niveaux antiliants de Cu+Ch est donc possible, ce qui entraînerait une augmentation de la conductivité électrique entre BiCuSeO et BiCuTeO. D'autre part, l'introduction de tellure peut entraîner une augmentation de la dispersion des bandes du haut de la bande de valence, ce qui pourrait conduire à une diminution du pouvoir thermoélectrique et à une augmentation de la mobilité des porteurs de charges.

5.4 Structure électronique

En parallèle des études expérimentales, des calculs ont été réalisés afin de connaître les différences qui peuvent exister au sein de la structure électronique entre les deux composés bornes de la solution solide BiCuSeO-BiCuTeO. L'étude pour le composé BiCuTeO est similaire à celle réalisée pour BiCuSeO, la première étape étant l'étude de la maille relaxée.

Les paramètres de maille de BiCuTeO obtenus par les calculs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, avec $\mathbf{a} = 4,0961 \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 9,8407 \text{ \AA}$. Comme dans le cas de BiCuSeO, les valeurs calculées sont légèrement surestimées avec un écart relatif entre ces valeurs et les valeurs expérimentales de 1,4 et 3,4%, respectivement. Ces similitudes se retrouvent également dans les positions atomiques. Ainsi pour BiCuTeO, les valeurs issues des calculs sont $z/c_{\text{Bi}} = 0,123$ et $z/c_{\text{Te}} = 0,677$, soit respectivement une contraction de 4,1 et 3,9% par rapport aux données expérimentales.

Les valences calculées dans le cas de BiCuTeO (tableau 5.3) sont de nouveau assez éloignées de celles attendues dans un modèle purement ionique, il existe donc de nouveau différents types d'interaction au sein de la structure. La description de la structure électronique faite dans le cas de BiCuSeO s'applique donc toujours lorsque le sélénium est substitué par le tellure.

TABLEAU 5.3: Valences calculées pour BiCuTeO.

Bi	O	Cu	Te
1,383	-0,578	0,215	-1,020

Ainsi, avec une valence calculée de 0,215, le cuivre présente toujours un caractère fortement métallique qui se retrouve également dans les valeurs de recouvrement au sein de la couche chalcogène. En effet, les recouvrements de Mulliken (tableau 5.4) entre Cu-Cu et Cu-Te sont toujours relativement élevés, ce qui est en accord avec le caractère plutôt covalent de la liaison Cu-Ch. Ainsi, la substitution du sélénium par le tellure n'entraîne pas de changement sur la nature des liaisons au sein de cette couche.

TABLEAU 5.4: Recouvrement des populations de Mulliken et distances interatomiques obtenues par le calcul pour BiCuTeO.

Element 1	Element 2	Recouvrement de Mulliken	Distance calculée (Å)	Ecart relatif entre Distance
Bi	O	0,009	2,377	+0,9%
	Te	0,021	3,501	+3,1%
Cu	Se	0,116	2,691	+1,7%
	Cu	0,049	2,896	+1,4%

Par ailleurs, l'introduction du tellure ne modifie pas non plus la nature de liaisons inter-couches. En effet, avec un recouvrement de Mulliken égal à 0,021 entre le bismuth et le tellure, la liaison entre deux couches de natures distinctes présente toujours un caractère iono-covalent. La faible diminution du recouvrement entre Bi et Te par rapport à celui calculé dans le cas de Bi et Se s'explique par une surestimation plus importante de la distance interatomique Bi-Te (dans le cas de Bi-Se, la distance était en effet surestimée de 2,6% contre 3,1% dans le cas de Bi-Te).

En revanche, il semble que la substitution du sélénium par le tellure entraîne une diminution du caractère ionique des liaisons Bi-O au sein de la couche oxyde. En effet, le recouvrement de Mulliken entre Bi et O est multiplié par deux dans le cas de BiCuTeO par rapport à celui obtenu pour BiCuSeO. Les distances interatomiques calculées étant, dans les deux cas, en bon accord avec les distances expérimentales, l'augmentation du recouvrement est uniquement dû à l'influence du tellure dans la structure. Ainsi, bien que cette augmentation ne remette pas en cause le caractère ionique des liaisons au sein des couches oxydes, il semble qu'elle soit influencée par la nature du chalcogène.

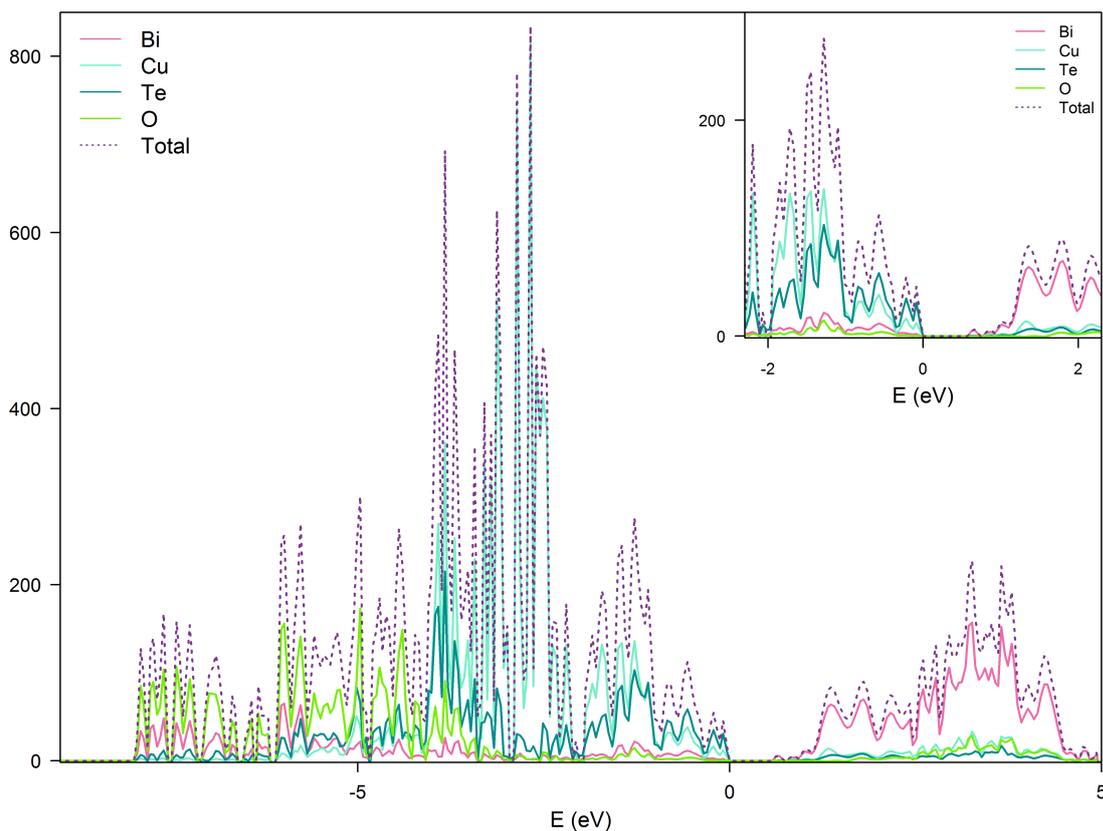


FIGURE 5.5: Densité d'états au niveau de Fermi pour BiCuTeO .

En accord avec les résultats de la littérature la substitution du sélénium par le tellure n'entraîne pas de changement radical de la structure électronique. Ainsi comme présenté sur la figure 5.5, l'allure de la densité d'états pour BiCuTeO est semblable à celle obtenue pour BiCuSeO . La contribution des états $6p$ du bismuth étant toujours majoritaire dans le bas de la bande de conduction. De même, le haut de la répartition des états dans la bande de valence est elle aussi similaire à celle de BiCuSeO , avec une contribution toujours quasiment exclusive des états $3d$ $\text{Cu-}np$ Ch . Néanmoins, l'introduction du tellure entraîne un élargissement des niveaux antiliants $\text{Cu-}Ch$ dans le haut de la bande valence. Une dispersion de bandes plus importante pour les niveaux hybridés de $\text{Cu-}Ch$ est également constatée pour BiCuTeO par rapport à BiCuSeO .

5.5 Etudes des propriétés de transport électrique

5.5.1 Résistivité électrique

L'étude de BiCuSeO a montré qu'il était difficile de contrôler la stœchiométrie exacte en cuivre du composé ce qui entraîne un dopage involontaire. Ce dopage involontaire se traduit en résistivité électrique par un comportement métallique des échantillons. De plus,

une anomalie autour de 260K est présente pour BiCuSeO, cette anomalie disparaissant avec le dopage sur le site du bismuth.

La figure 5.6 représente l'évolution de la résistivité électrique de BiCuTeO en fonction de la température. Comme pour BiCuSeO, un comportement métallique est observé pour cet échantillon. Le mode de synthèse étant le même pour BiCuTeO et BiCuSeO, le dopage involontaire présent pour le composé au sélénium est également possible pour le composé au tellure.

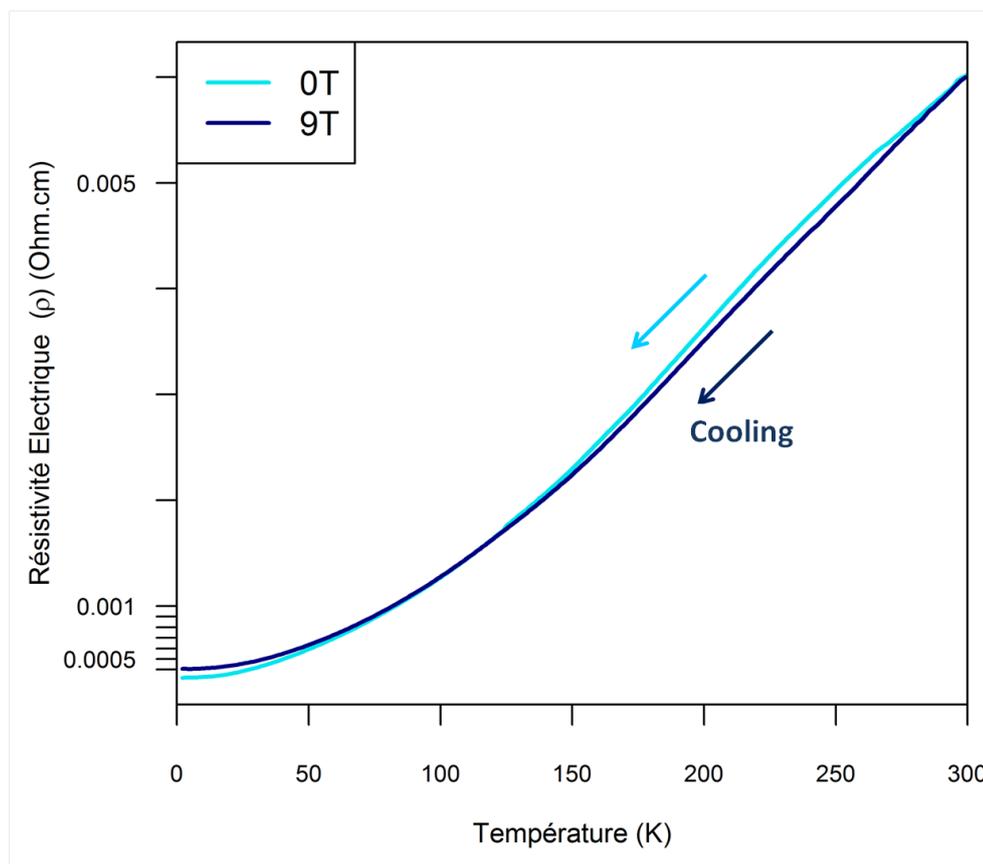


FIGURE 5.6: Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour BiCuTeO à 0T et 9T.

Néanmoins, contrairement à BiCuSeO, BiCuTeO ne présente aucune anomalie significative de résistivité électrique quelle que soit la température ou le champ magnétique. Il semble donc que l'anomalie à 260K, présente pour BiCuSeO, soit liée au sélénium et/ou à une géométrie particulière des tétraèdres $CuCh_4$.

La substitution du sélénium par le tellure permet, de plus de diviser par 15 la résistivité électrique de l'échantillon, de 0,11 $\Omega.cm$ pour $Ch = Se$ à 0,006 $\Omega.cm$ pour $Ch = Te$. Cette diminution est cohérente avec l'augmentation de l'hybridation entre les états antiliants Cu- Ch lorsque le sélénium est substitué par le tellure.

Le comportement de BiCuTeO étant proche de celui de BiCuSeO, une évolution monotone de la résistivité électrique est attendue pour les différents composés de la solution solide

$\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$. Néanmoins, les premiers résultats obtenus pour les faibles fractions de tellure ont montré que celles-ci ne présentent pas le même comportement. En effet, comme le montre les résultats de la figure 5.7, pour les fractions de tellure inférieures ou égales à 0,5, une augmentation de la résistivité électrique avec la diminution de la température est constatée.

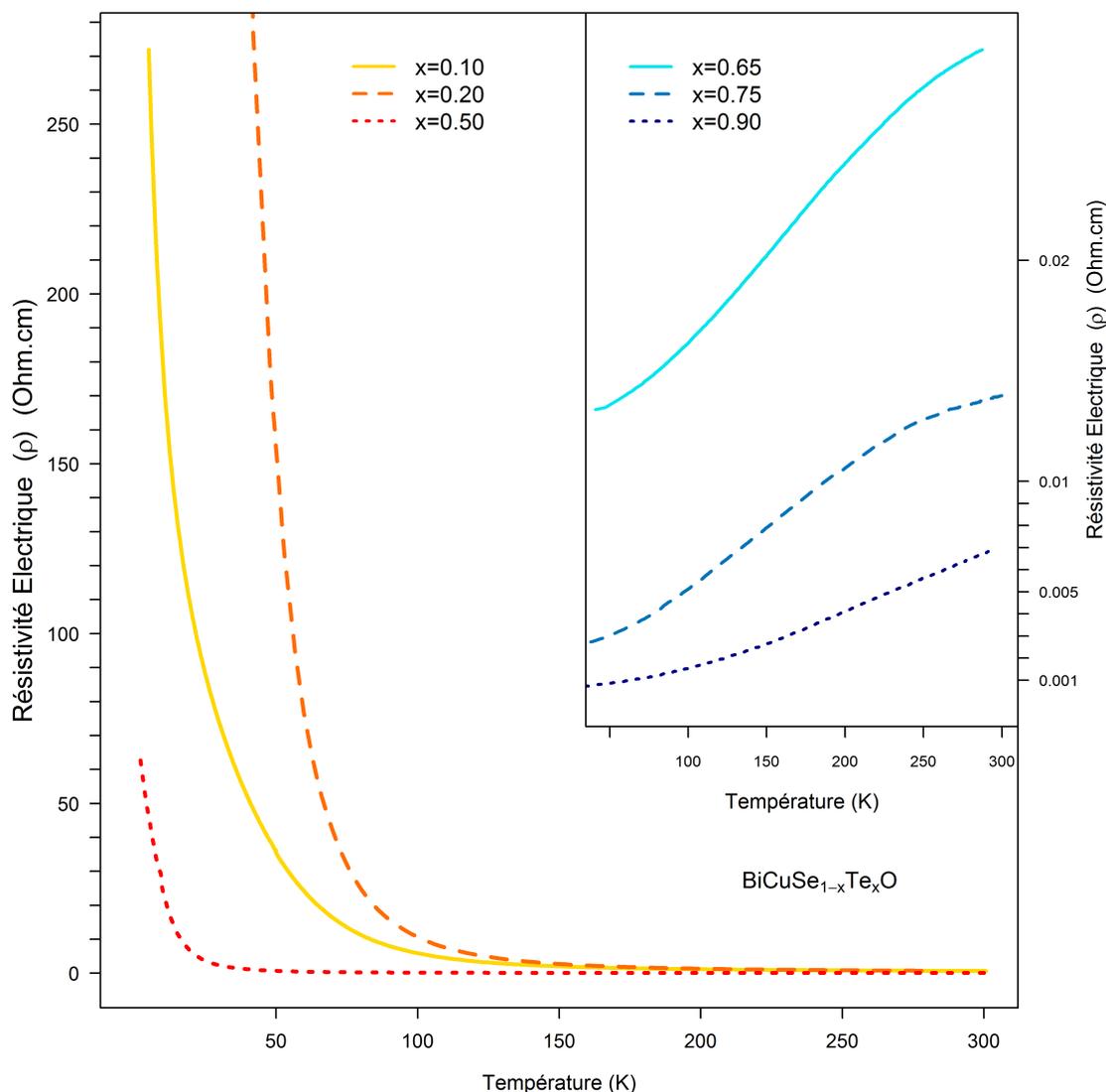


FIGURE 5.7: Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour les échantillons de la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.

En revanche, pour $x > 0,5$, un comportement métallique, classique de ce type de composé, est observé. La transition présente au sein des échantillons avec de faibles fractions de tellure n'évolue pas en fonction du champ magnétique comme l'ont montré les mesures de magnétorésistance. Par ailleurs, les échantillons qui comportent cette transition en résistivité électrique correspondent aux mêmes fractions de dopage que ceux présentant une évolution non linéaire des paramètres des tétraèdres CuCh_4 , comme le montre la figure 5.8.

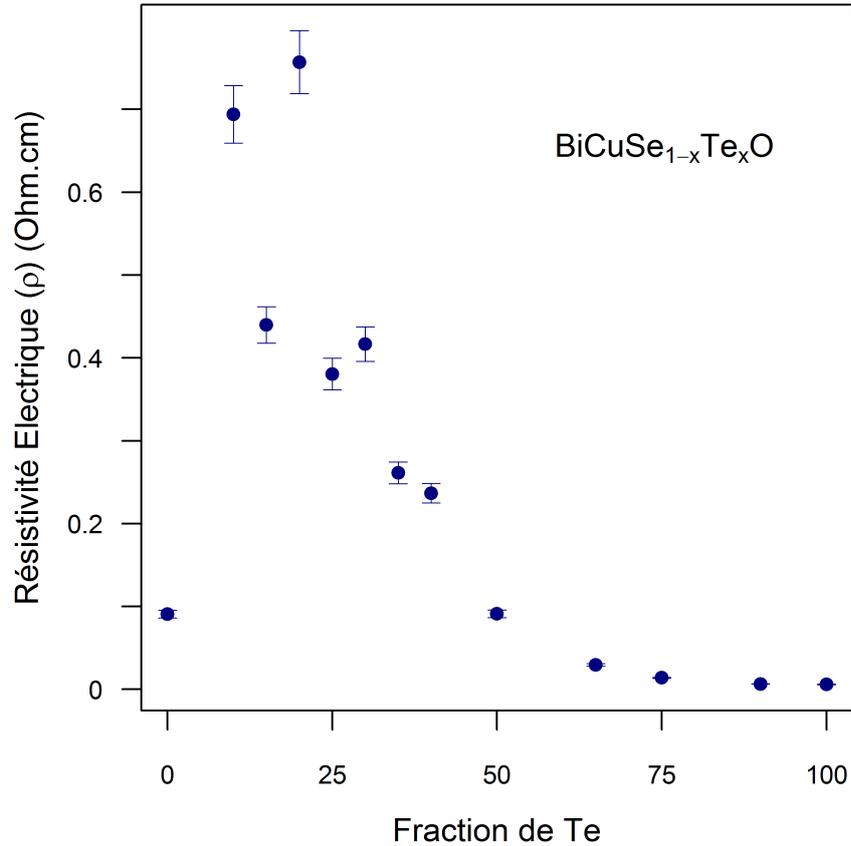


FIGURE 5.8: Evolution de la résistivité électrique en fonction de la fraction de tellure à 300K pour les échantillons de la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.

Ainsi, l'évolution de la résistivité électrique entre $x = 0,1$ et $x = 0,5$ n'est pas monotone ; celle-ci augmente, passe par un maximum autour de $x = 0,2$ puis diminue. Pour $x > 0,5$, la diminution de la résistivité électrique devient monotone. L'étude en chaleur spécifique des échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ ne montre aucune différence de comportement par rapport à BiCuSeO , le coefficient de Sommerfeld, γ étant égal à 0 quelle que soit la fraction de tellure. Ces résultats sont cohérents avec un niveau de Fermi très proche du haut de la bande de valence et donc à une densité d'état faible.

Cet accroissement rapide de la résistivité électrique pour certaines fractions de tellure peut être parfaitement décrit en utilisant un modèle de type semi-conducteur, c'est-à-dire :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (5.7)$$

avec E_a , l'énergie d'activation et σ la conductivité électrique. Ainsi, comme le montre les résultats de la figure 5.9, l'évolution de $\ln(\rho/\rho_{300})$ en fonction de $1/T$ est linéaire entre $T = 100\text{K}$ et $T = 300\text{K}$, pour x compris entre 0,1 et 0,5. L'énergie d'activation, figure 5.9b, obtenue à partir des régressions linéaires diminue légèrement avec l'augmentation de la

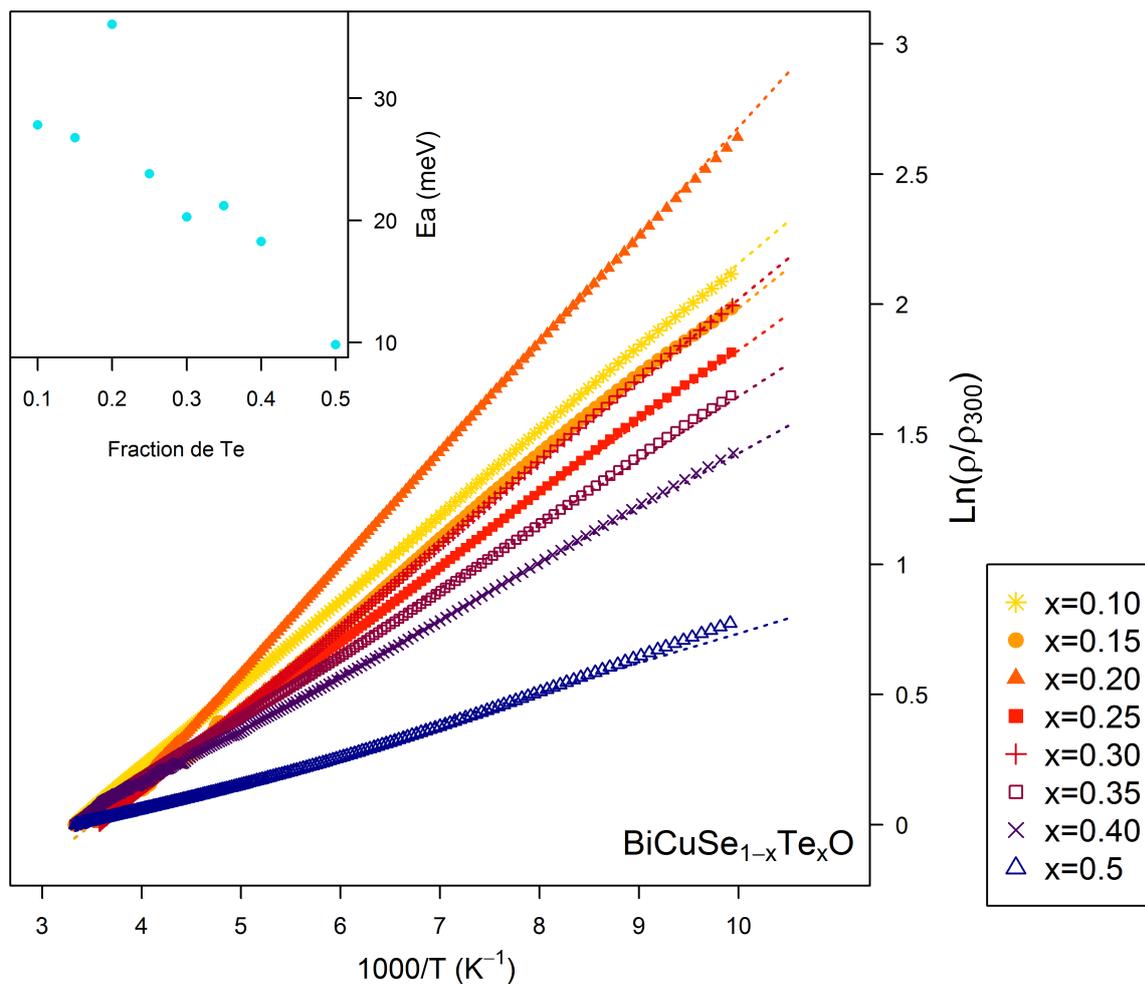


FIGURE 5.9: Représentation du comportement semi-conducteur des échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ pour des fractions de tellure comprises entre 0,1 et 0,5 avec leur régression linéaire; b : Energie d'activation en fonction de la fraction de tellure.

fraction de tellure, $E_a = 28$ meV ($x = 0,1$) jusqu'à $E_a = 10$ meV ($x = 0,5$). Il semble donc que l'anomalie observée pour les basses fractions de tellure corresponde à l'ouverture d'un faible gap dans la densité d'état électronique au niveau de Fermi, celui-ci disparaissant pour les fortes concentrations de tellure.

Afin de mieux comprendre l'origine de cette transition en résistivité électrique, des échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ ont été dopés sur le site du bismuth par du strontium. Les paramètres de mailles des échantillons de cette nouvelle série évoluent de façon monotone avec la fraction de tellure, cependant cette évolution n'est pas linéaire pour les faibles fractions de tellure ($<0,5$).

De manière similaire à ce qui a été observé pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$, le dopage au strontium entraîne une forte diminution de la résistivité électrique (figure 5.10). Néanmoins, l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température

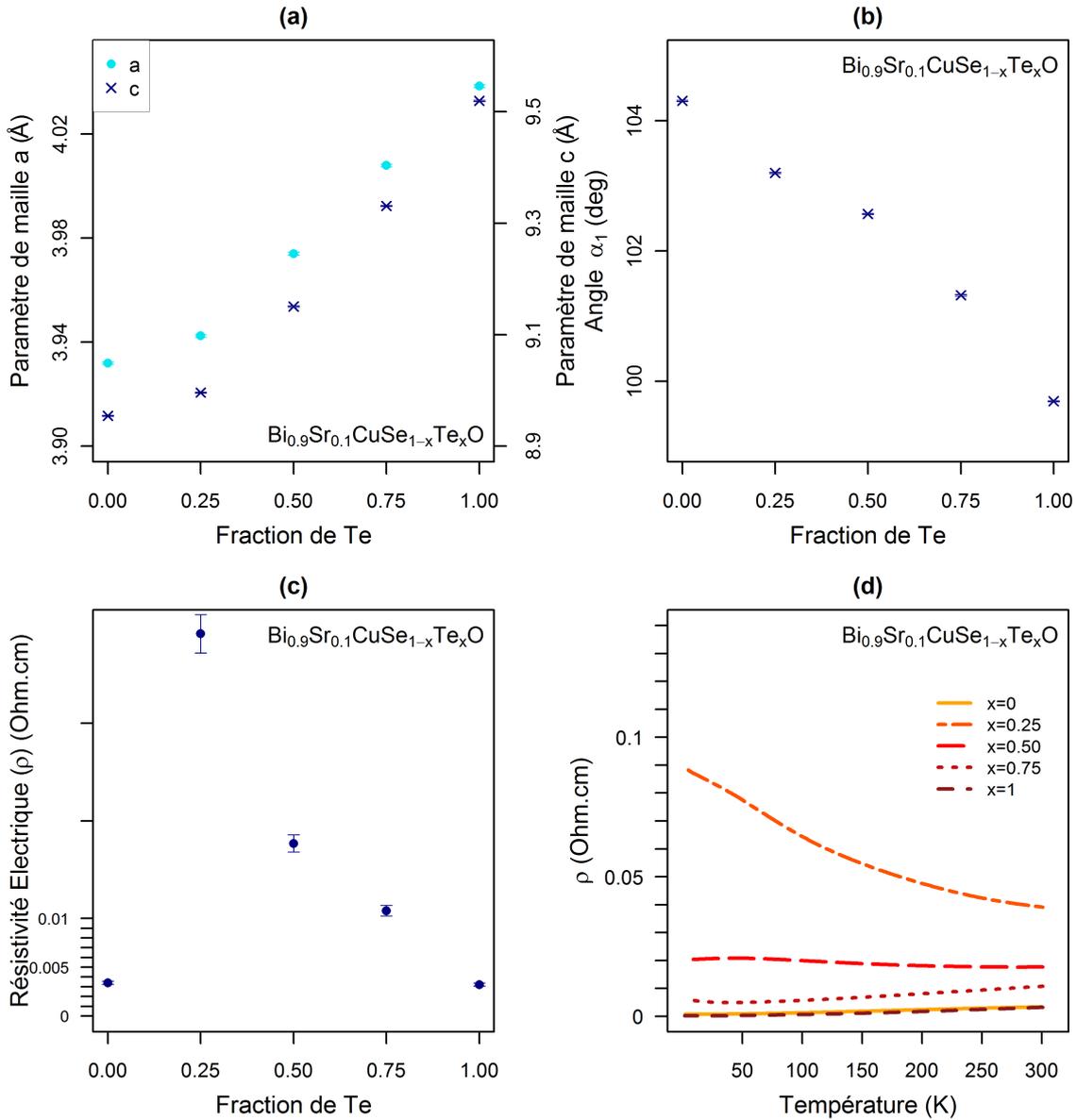


FIGURE 5.10: Evolution des propriétés structurales et électroniques (a : évolution des paramètre de maille a et c ; b : évolution de l'angle $Ch\text{-Cu}\text{-}Ch$; c : évolution de la résistivité électrique) en fonction de la fraction de tellure pour la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$; d : évolution de la résistivité électrique en fonction de la température.

pour $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}$ et dans une moindre mesure pour $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O}$ présente toujours une transition métal – semi-conducteur. Cette transition est toutefois beaucoup moins marquée en comparaison de ce qui est observé pour les échantillons de la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.

Bien que la transition métal-semi-conducteur observée pour les fractions de tellure inférieures à 0,5 semble fortement liée à la structure de la couche chalcogène, ces nouveaux résultats tendent à montrer que cette transition est également dépendante de la position du niveau de Fermi au sein de la densité d'état électronique.

5.5.2 Pouvoir thermoélectrique et facteur de puissance

Le pouvoir thermoélectrique des échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ représenté dans la figure 5.11 décroît de façon monotone avec l'augmentation de la fraction de tellure, la dépendance en température étant celle d'un métal ou d'un semi-conducteur «classique» suivant la fraction de tellure. Tous les échantillons de la série présentent un coefficient Seebeck positif, comme c'est le cas pour BiCuSeO , et aucune anomalie n'est constatée dans toute la gamme de température, quelle que soit la fraction de tellure.

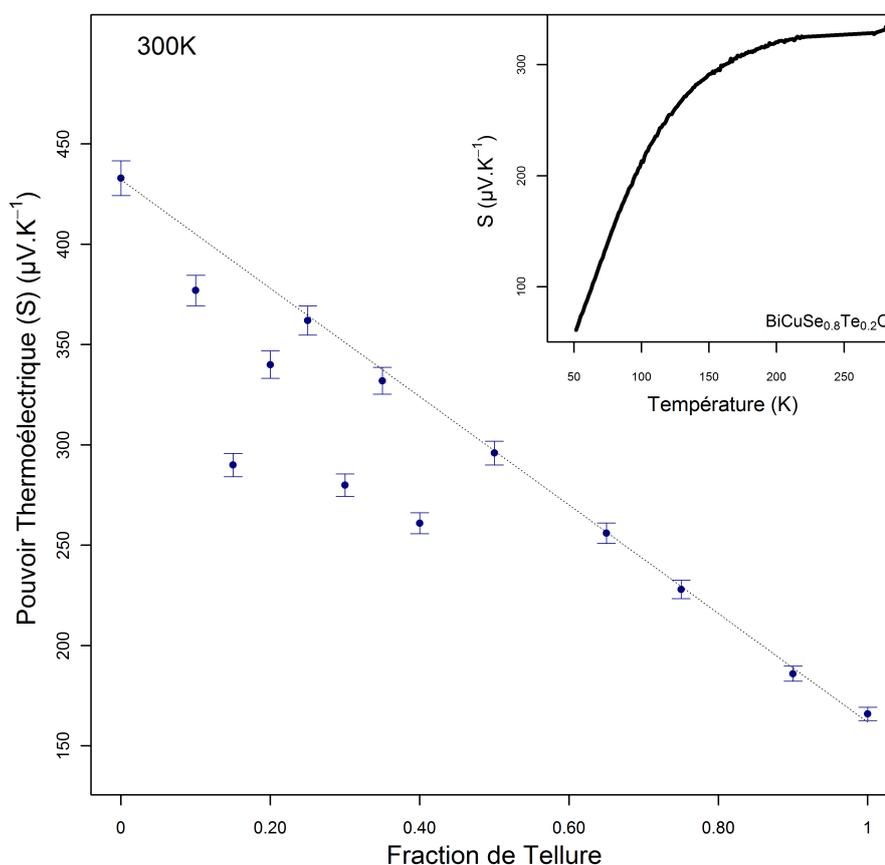


FIGURE 5.11: Evolution du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la fraction de tellure pour les échantillons de la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ à 300K ; Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour $\text{BiCuSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}\text{O}$.

En revanche, à température ambiante les valeurs du pouvoir thermoélectrique présentent une forte dispersion notamment pour les fractions de tellure comprises entre $x = 0,15$ et $x = 0,4$. Ces échantillons possèdent une résistivité électrique relativement élevée en comparaison des autres échantillons de la série, ce qui pourrait expliquer cette dispersion des valeurs. En effet, le pouvoir thermoélectrique est plus difficile à mesurer dans le cas d'échantillons plus résistifs. De plus, plus la conductivité thermique des composés est faible plus il est difficile de mesurer le pouvoir thermoélectrique. Or il a été montré que

cette famille de composé présente une conductivité thermique faible, celle-ci étant, d'après les résultats précédant, minimale pour des fractions de tellure voisines de 0,3.

Les échantillons de la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ présentent un pouvoir thermoélectrique compris entre $433 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ et $166 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ pour BiCuSeO et BiCuTeO , respectivement. Cette diminution du coefficient Seebeck est cohérente avec une augmentation de la dispersion des bandes avec la substitution du sélénium par le tellure, qui conduit à une diminution de la masse effective et donc à une diminution du pouvoir thermoélectrique.

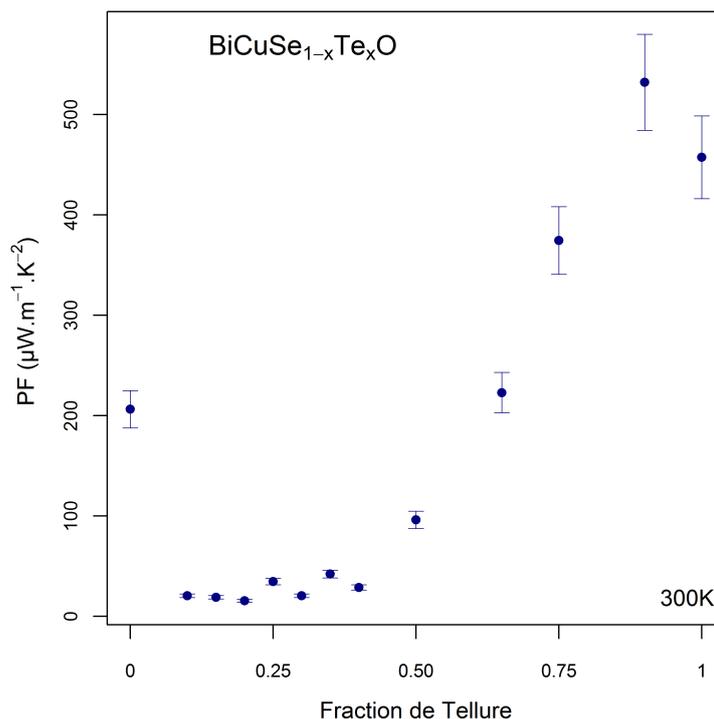


FIGURE 5.12: Evolution du facteur de puissance (PF) en fonction de la fraction de tellure pour les échantillons de la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ à 300K.

Pour les faibles fractions de tellure, $x < 0,5$, le facteur de puissance diminue d'un ordre de grandeur en raison de la forte augmentation de la résistivité électrique constatée pour ces échantillons (figure 5.12). Néanmoins, pour des fractions de tellure supérieures à 0,5, la diminution du pouvoir thermoélectrique est compensée par l'augmentation de la conductivité électrique, ce qui conduit à une augmentation importante du facteur de puissance. Ainsi, pour $\text{BiCuSe}_{0,1}\text{Te}_{0,9}\text{O}$, le facteur de puissance est supérieur à $0,5 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{CuSeO}$ ($A = \text{Sr}$ ou Ba) bien que pour les composés de la solution solide, la concentration de porteurs de charges n'ait pas été optimisée.

En revanche, comme le montre les résultats de la figure 5.13, dans le cas des échantillons de la solution solide $\text{Bi}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$, le dopage sur le site du bismuth par le strontium entraîne une diminution du pouvoir thermoélectrique en comparaison de l'échantillon non

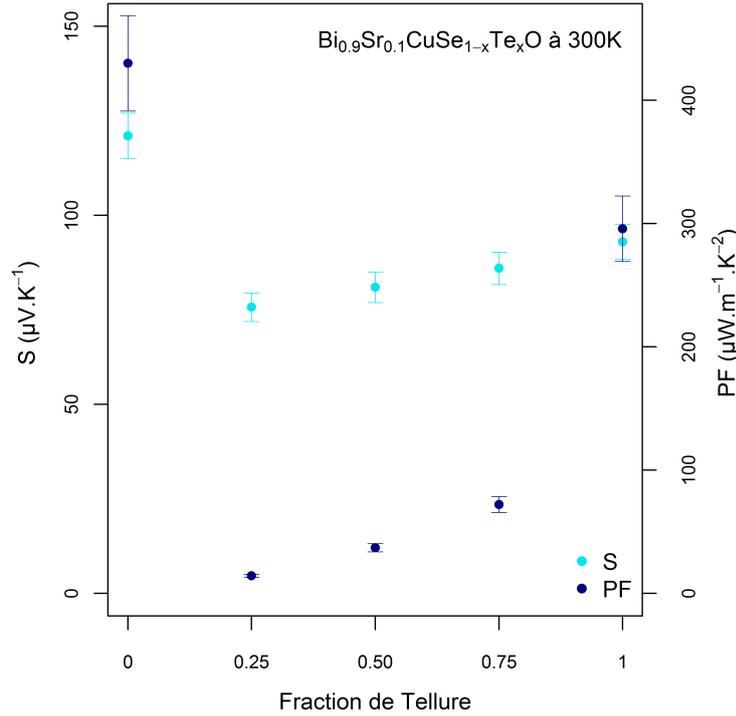


FIGURE 5.13: Evolution du pouvoir thermoélectrique (S) et du facteur de puissance(PF)à 300K en fonction de la fraction de tellure pour la solution solide $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.

dopé. Cette forte diminution combinée à une résistivité électrique relativement élevée ne permet pas d'augmenter le facteur de puissance des échantillons, ceux-ci présentant des valeurs de PF inférieures à BiCuSeO non dopé.

5.6 Conclusion

Les résultats présentés ici montrent donc que les propriétés électriques des échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ dépendent fortement de la fraction de tellure. En effet, bien que les résultats théoriques tendent à montrer qu'avec des fractions de tellure voisines de 0,3, il pourrait être possible d'atteindre une conductivité thermique minimale, les résultats expérimentaux montrent que les échantillons contenant des fractions de tellure élevées possèdent les meilleures propriétés électriques. En effet, les échantillons ayant une fraction de tellure inférieure à 0,5 présentent un comportement semi-conducteur et possèdent une résistivité électrique élevée. Ainsi, l'optimum de facteur de puissance est présent dans des échantillons contenant une grande fraction de tellure tels que $\text{BiCuSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}$.

Au vue de ces résultats et des résultats obtenus pour la solution solide $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$, il semble qu'un dopage sur le site du bismuth serait plus prometteur sur des échantillons contenant une grande fraction de tellure.

Par ailleurs, l'insertion du tellure dans la structure entraîne une augmentation de la distorsion des tétraèdres de la couche chalcogène ce qui est préjudiciable à la mobilité des porteurs. Au vue de ces résultats, il serait donc intéressant d'envisager l'étude de la solution solide entre BiCuSeO et BiCuSO. En effet, contrairement au tellure le soufre possède un rayon inférieur à celui du sélénium, ce qui pourrait éventuellement permettre de diminuer la distorsion des tétraèdres $CuCh_4$. Ainsi, bien que BiCuSO présente une conductivité électrique supérieure à celle de BiCuSeO, l'augmentation de la mobilité des porteurs pourrait permettre d'augmenter le facteur de puissance du matériau. Par ailleurs, la température de stabilité de BiCuSO est supérieure à celle de BiCuSeO. Ainsi, la température maximum de fonctionnement de BiCuChO est plus élevée dans le cas où $Ch = S$ or comme au sein de ces composés, le ZT augmente avec la température, BiCuSO pourrait, a priori, atteindre des ZT plus élevés.

6

Au-delà du ZT...

6.1 Introduction

Il a été montré dans les chapitres précédents que BiCuSeO est un composé prometteur en vue d'applications dans le domaine de la thermoélectricité pour une gamme de températures comprise entre 650 et 900K environ. En effet, bien que le composé pur possède un facteur de mérite assez limité, sa très faible conductivité thermique est un réel atout du point de vue de la thermoélectricité. De plus, les voies d'optimisation pour ce composé étant nombreuses, il est possible d'envisager des améliorations importantes de ses propriétés électriques et donc de son facteur de mérite. Ainsi, depuis quatre ans qu'il est étudié pour ses propriétés thermoélectriques, son ZT a quasiment été triplé passant de 0,4 pour le matériau non dopé à 1,1 pour Bi_{0,875}Ba_{0,125}CuSeO [117] à 923K, grâce notamment à l'optimisation de la concentration des porteurs de charges ou encore la diminution de la taille des grains.

Cependant, le facteur de mérite n'est pas le seul critère pour définir un bon matériau thermoélectrique. En effet, pour envisager des applications industrielles d'autres facteurs importants doivent être pris en compte tels que le coût de fabrication, la stabilité du module en exploitation, etc.

Ainsi, dans ce chapitre nous allons essayer d'aller plus loin que la recherche du meilleur ZT en nous intéressant à des aspects plus « concrets » du matériau afin de déterminer si celui-ci possède un avenir au niveau industriel ou non.

6.2 Procédé alternatif de synthèse

Pour envisager l'application sous forme de module thermoélectrique d'un matériau, il est crucial de réfléchir à son industrialisation. En effet, un matériau dont le procédé de synthèse est particulièrement contraignant pourra difficilement être produit à grande échelle et sa production sera un coût supplémentaire non négligeable.

BiCuSeO s'inscrit, à première vue, dans cette catégorie puisqu'il présente un processus de synthèse relativement limitant. En effet, la synthèse de BiCuSeO nécessite des étapes de chauffage longues et à des températures élevées. De plus, ce composé est préparé et synthétisé sous atmosphère d'argon que ce soit lors des pesées en boîte à gants ou pour les traitements thermiques en tubes scellés. Dans le but de contourner cette limitation, un nouveau processus de synthèse a été mis au point dans notre laboratoire [125] dans le cadre d'un stage ingénieur co-encadré par David Bérardan et moi-même.

Ce nouveau processus, qui va être présenté au cours de ce paragraphe, permet de synthétiser le matériau à l'air libre, à température ambiante et dans des temps relativement courts par rapport au processus conventionnel.

6.2.1 Méthode de synthèse : broyage mécanique

Les précurseurs de synthèse pour BiCuSeO sont identiques à ceux utilisés dans une synthèse classique, c'est-à-dire Bi₂O₃, Bi, Cu, Se, Te et A²⁺O sous forme de poudres (pureté $\geq 99,5\%$). Après avoir été pesées avec précision, ces poudres sont placées dans une jarre de broyage de 20 mL. Afin de préserver les précurseurs et du fait de leur toxicité, les pesées et la fermeture de la jarre se font au sein de la boîte à gant.

Le broyage mécanique se fait à l'aide d'un broyeur de type Fritsch «Pulverisette 7 premium line», celui-ci contient deux jarres : l'une avec les précurseurs, l'autre servant de contrepoids. En plus d'une rotation des jarres sur un axe (1;-1), la jarre peut également tourner sur elle-même dans les deux sens de rotation. Le broyage des précurseurs au sein de la jarre se fait en présence de n billes.

Sur cette pulvérisette plusieurs types de jarre sont possibles suivant la dureté des matériaux à broyer. Lors de nos premiers tests, une jarre et des billes en agate ont été utilisées. Cependant, une diminution de la taille des billes par deux et une contamination des poudres avec de la silice ont montré que l'agate n'était pas le matériau idéal. Les essais suivants ont donc été réalisés avec des jarres et des billes en acier, cette fois aucune dégradation et/ou contamination n'a été observée (rayons X, EDX et DSC).

Afin d'éviter tout échauffement au sein de la jarre, le temps effectif de broyage est divisé en plusieurs cycles de broyage. Un cycle de broyage est alors défini comme étant la somme du temps de broyage et du temps de pause tel que 1 cycle = 5 min broyage + 10 min de pause, les temps de broyage n'excèdent pas 5 min, les temps de pauses eux peuvent varier entre 5 et 10 min.

L'optimisation de cette méthode de synthèse passe par l'optimisation de plusieurs paramètres tels que le ratio entre la masse de précurseurs et la masse de billes (m/m_b , $m = 4g$), la vitesse de broyage ou encore le temps de broyage effectif (nombre de cycle). Les résultats de la synthèse sont suivis par diffraction des rayons X.

La figure 6.1 présente l'évolution des diffractogrammes en fonction du temps de broyage pour un échantillon broyé à une vitesse de 400 rpm et avec un ratio m/m_b égal à 1/4.

Les résultats de la figure montrent que pour des temps de broyage inférieurs à 90 min, les pics présents sur les diffractogrammes correspondent aux précurseurs (notamment Bi₂O₃). Néanmoins, avec l'augmentation du temps de broyage, le pic principal de la phase 1111 (BiCuSeO) à $2\theta = 30,3^\circ$ apparaît clairement. Les pics appartenant à la phase 1111 deviennent alors majoritaires tandis que ceux appartenant aux précurseurs diminuent jusqu'à disparaître complètement pour un temps de broyage égal à 7,5 h.

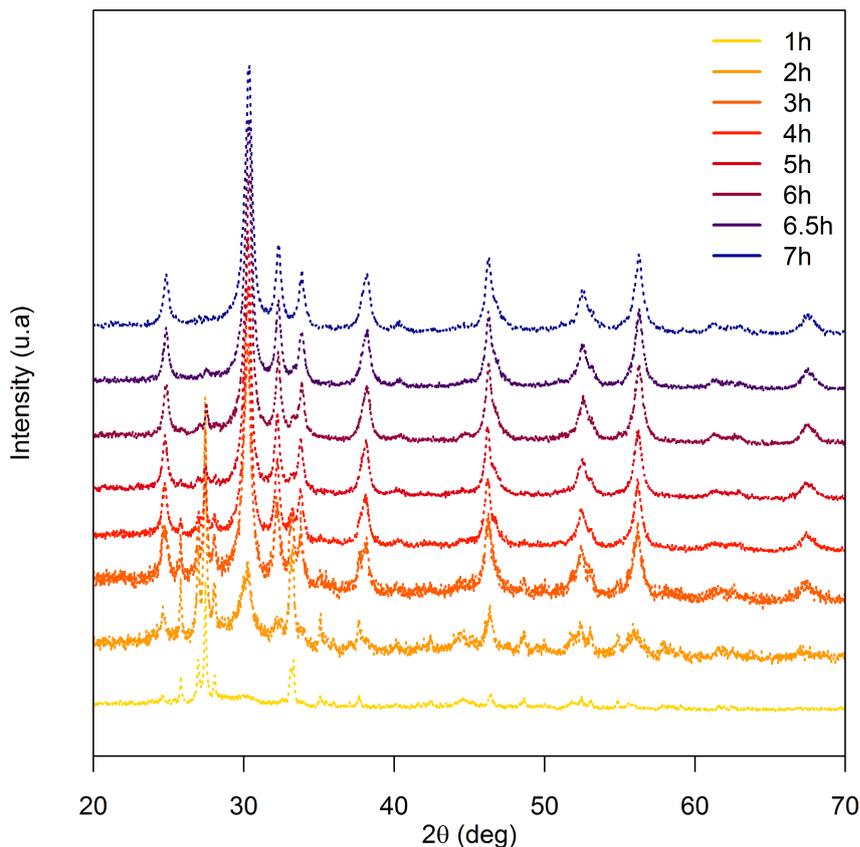
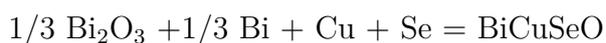


FIGURE 6.1: Diagrammes de diffraction X pour BiCuSeO en fonction du temps de broyage (400rpm, ratio 1/4).

Les affinements par la méthode de Rietveld pour les diffractogrammes des échantillons broyés pendant 6h et 7,5 h sont présentés dans les figures 6.2 et 6.3. Dans le premier cas, la phase BiCuSeO est la phase principale, la majorité des pics étant indexés dans la structure de type ZrCuSiAs. Néanmoins, un pic supplémentaire est observé autour de $2\theta = 27,4^\circ$, il correspond à une phase secondaire de Bi_2O_3 . La présence de ce pic de diffraction est un bon indicateur de la qualité de l'échantillon. En effet, il peut être détecté par diffractométrie des rayons X pour des fractions atomiques de Bi_2O_3 allant jusqu'à 0.5%. Pour de telles quantités d'impureté, la fraction atomique de précurseurs n'ayant pas réagi se situe au voisinage de 3% atm, en supposant la relation :



L'augmentation du temps de broyage jusqu'à 7,5h, comme le montre les résultats de la figure 6.3, permet d'obtenir un échantillon monophasé, le pic de phase secondaire ayant disparu, (soit moins de 0,5% atm de Bi_2O_3).

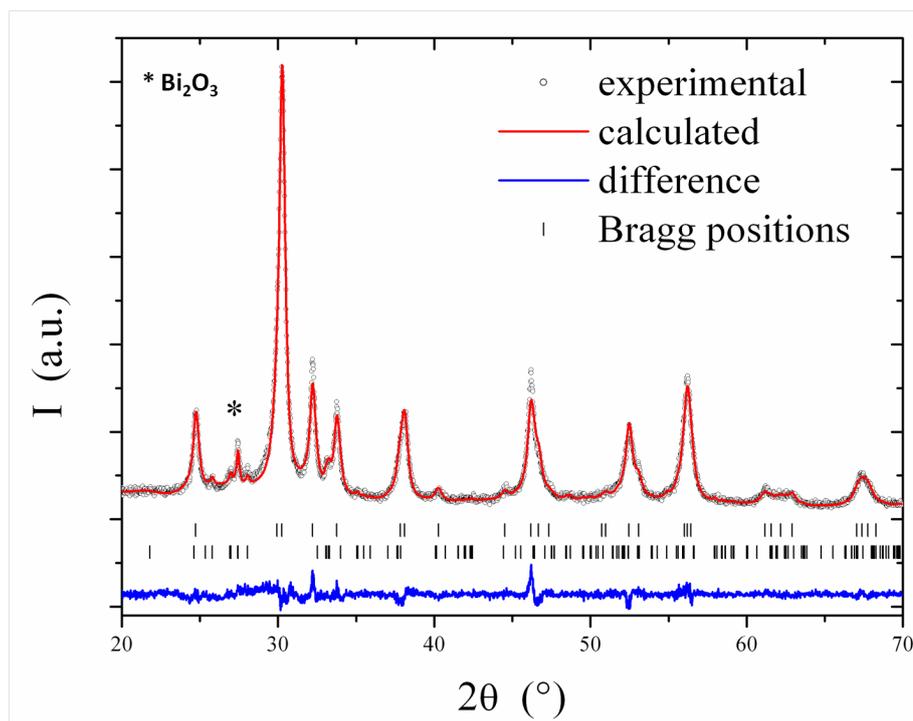


FIGURE 6.2: Diagramme de diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld de BiCuSeO (400rpm, ratio 1/4, 6h).

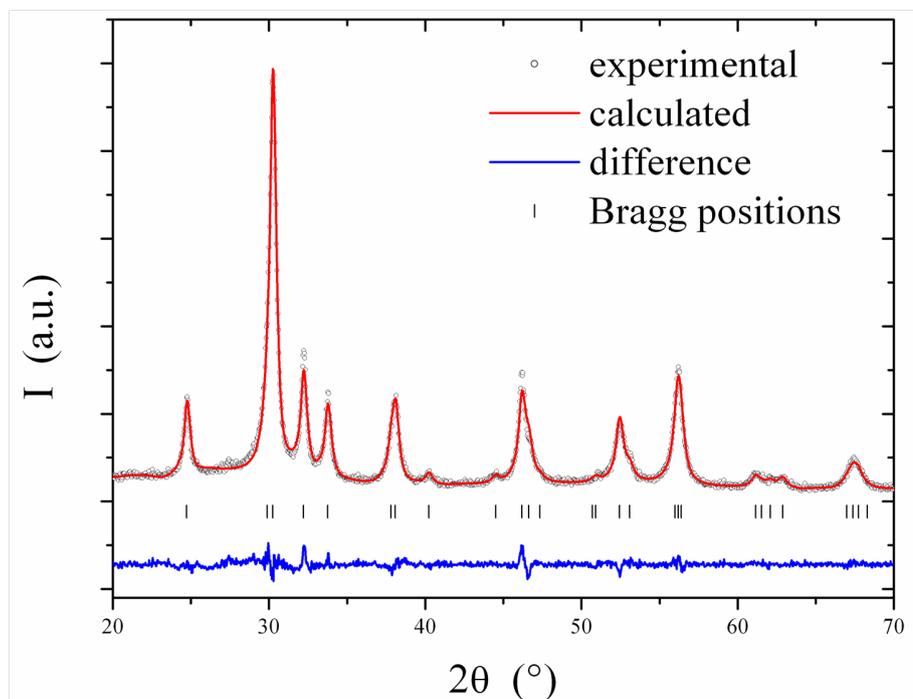


FIGURE 6.3: Diagramme de diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld de BiCuSeO (400rpm, ratio 1/4, 7,5h).

Par ailleurs, des analyses DSC sous atmosphère d'argon ont également été réalisés sur ces échantillons afin de s'assurer qu'aucune phase supplémentaire, non visible en rayons X (Se, Bi ou CuSe nanocristallin), ne soit présente. Comme le montre la figure 6.4, aucun signal n'est observé que se soit en montée ou en descente, confirmant que les échantillons sont monophasés. De plus, les résultats en ATD et ATG montrent que l'échantillon est stable jusqu'à 873K, aucun changement de phase ou de volatilisation d'un élément n'est observé.

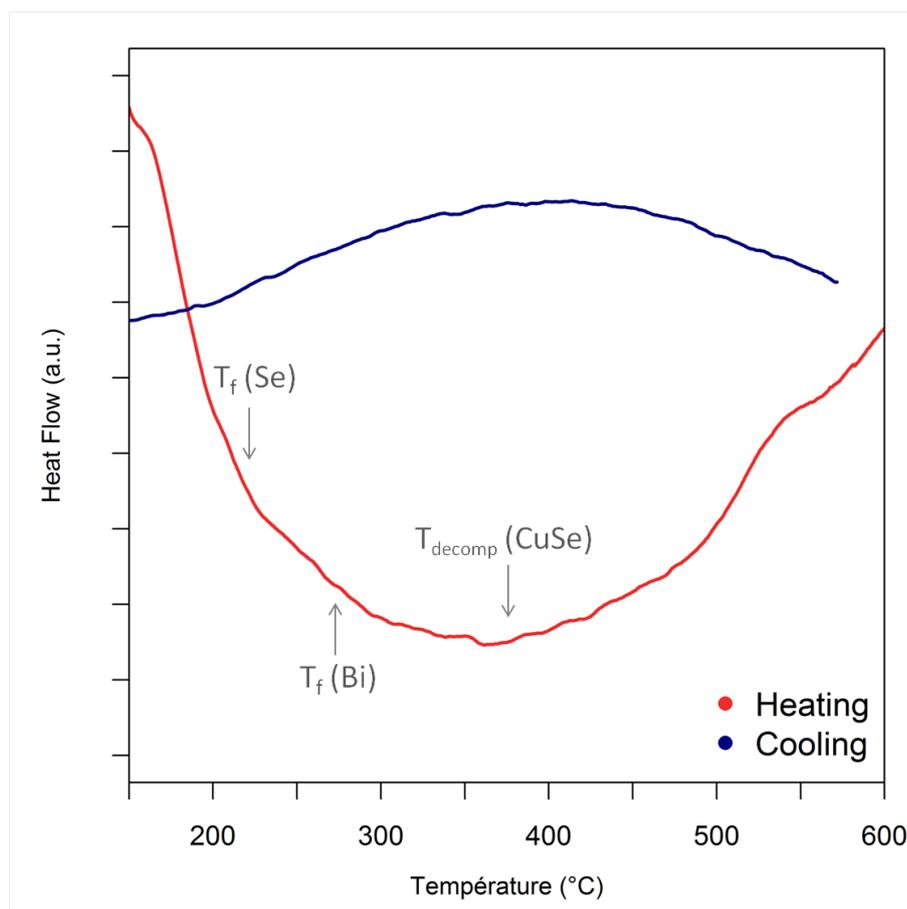


FIGURE 6.4: Analyse DSC de BiCuSeO (400rpm, ratio 1/4, 7,5h), les flèches indiquent les températures théoriques de fusion et de décomposition.

Les paramètres de mailles obtenus pour cet échantillon sont $a = 3,928 \text{ \AA}$ et $c = 8,950 \text{ \AA}$. Pour le paramètre a , la valeur obtenue est identique à celle d'un échantillon synthétisé par voie classique, dans le cas du paramètre c , en revanche, la valeur est 0,3% plus grande. Cette faible déviation peut être expliquée par la méthode de synthèse qui dans le cas du broyage mécanique entraîne une diminution de la taille des grains, leur taille est estimée à environ 15 nm à partir des affinements par la méthode de Rietveld. Comme dans le cas d'une synthèse classique, une fois la phase obtenue, une étape de frittage est nécessaire afin d'obtenir les matériaux densifiés. Les poudres synthétisées par broyage mécanique sont donc densifiées par frittage SPS, 10 min à 850K.

Les clichés MEB de la figure 6.5 confirment que les échantillons sont denses à plus de 94%.

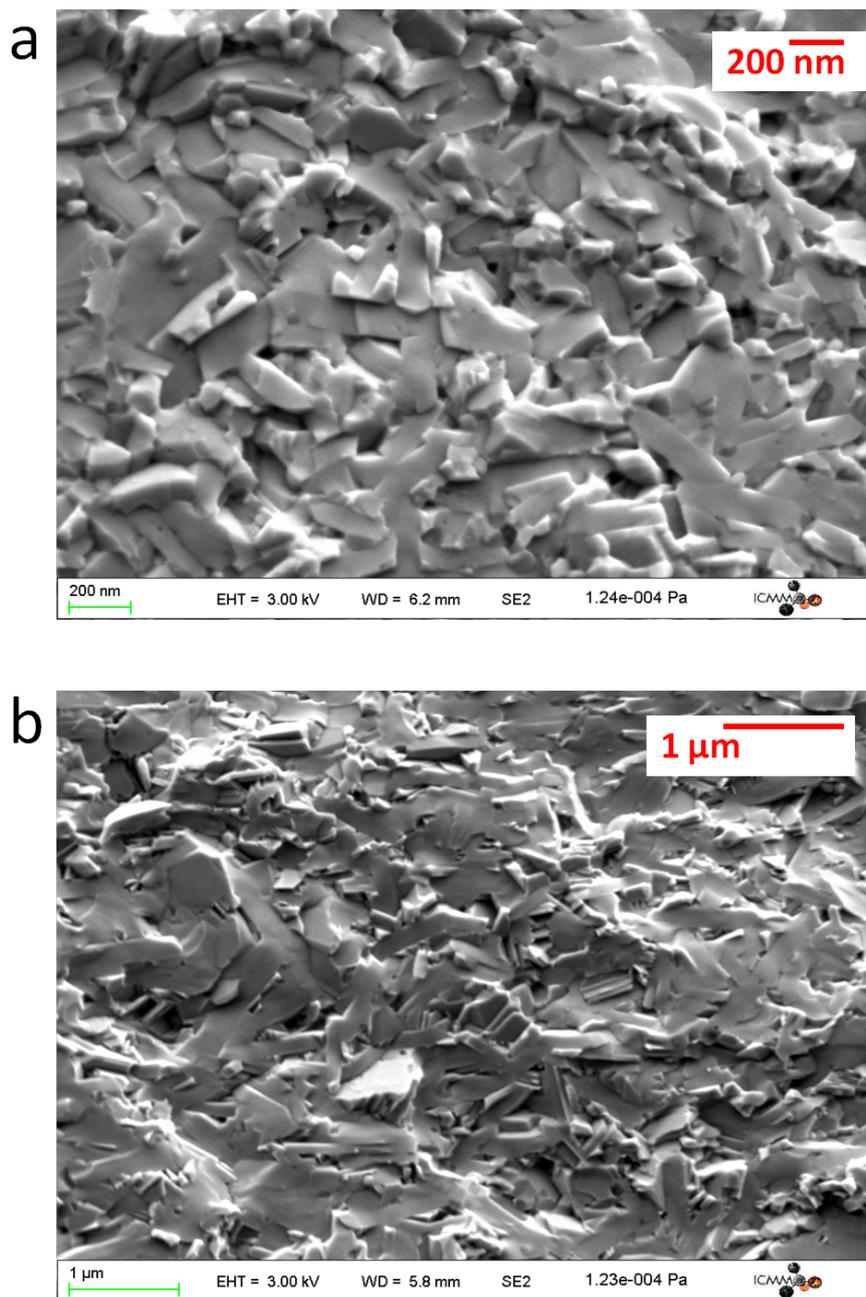


FIGURE 6.5: Clichés MEB de BiCuSeO après SPS (400rpm, ratio 1/4, 7,5h).

De plus, la taille des plaquettes est de l'ordre de 200-400 nm dans la direction (a,b) et de l'ordre de 100 nm dans la direction c, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus sur des échantillons synthétisés par voie classique avec une étape de broyage mécanique avant SPS [117]. Par ailleurs le frittage SPS, en plus de densifier le composé, permet d'améliorer la cristallinité du matériau. Le frittage entraîne également une augmentation de la taille des grains. Ainsi, comme le montre les résultats de la figure 6.6, la largeur des pics de diffraction après SPS est très fortement diminuée. Les résultats des affinements par la méthode de Rietveld montrent qu'il n'existe plus de différence de paramètre de maille entre les échantillons obtenus par les deux voies de synthèse.

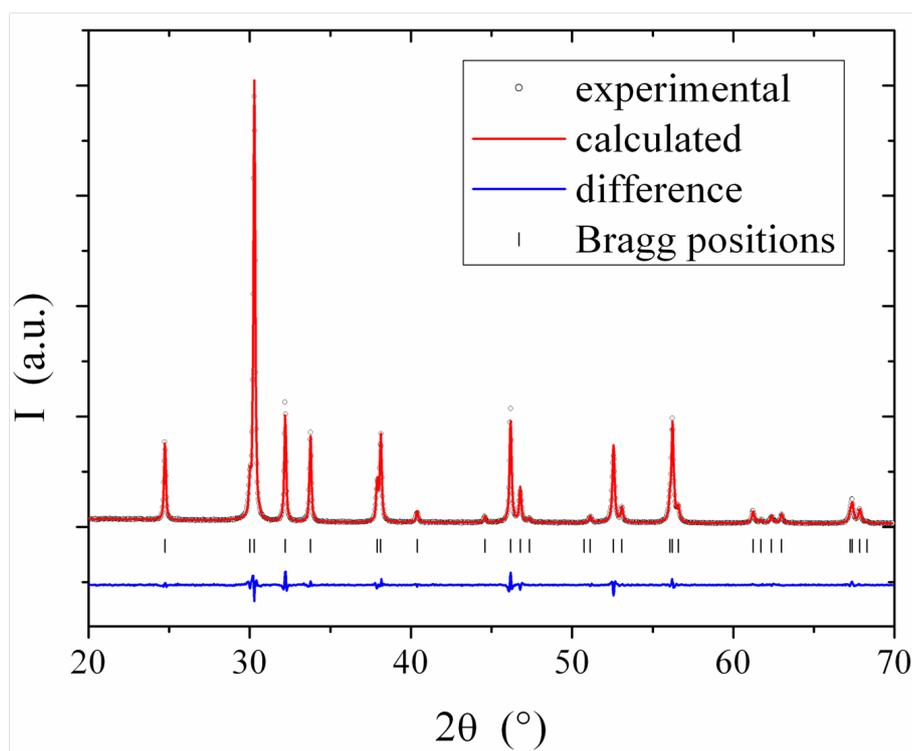


FIGURE 6.6: Diagramme de diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld de BiCuSeO après SPS.

Ces différents résultats montrent donc qu'il est possible d'obtenir un composé monophasé par broyage mécanique, celui-ci présentant des paramètres de mailles identiques à un composé obtenu par voie classique. La deuxième partie de l'étude consiste maintenant à optimiser les conditions de synthèse.

6.2.2 Optimisation de la méthode

Au cours des premiers tests, les précurseurs ont été protégés de tout contact avec l'air comme c'est le cas pour une synthèse classique. En effet, en plus de peser les précurseurs au sein de la boîte à gants, le broyage se faisait également en atmosphère d'argon puisque la jarre était ouverte/fermée au sein de la boîte à gants. Néanmoins, des expériences supplémentaires ont permis de montrer que des synthèses à l'air (pesée des poudres, ouverture/fermeture de la jarre sous air) permettent d'obtenir les mêmes résultats, aucune différence n'étant détectée dans les diffractogrammes de ces échantillons par rapport à ceux synthétisés sous argon, ni dans les propriétés de transport. De plus, aucune dégradation n'est constatée lorsque les poudres obtenues par broyage mécanique sont conservées sous air ou sous air humide (diffraction des rayons X effectué après un mois de stockage en atmosphère non contrôlée).

Les paramètres qui ont été optimisés au cours de cette étude sont la vitesse de rotation, le temps de broyage et le ratio masse de poudre sur masse de billes. L'indicateur utilisé

pour comparer les différents résultats entre eux est la fraction de BiCuSeO obtenue après chaque synthèse. Cette fraction est calculée à partir des affinements par la méthode de Rietveld effectués pour chaque composé. La figure 6.7 regroupe ces principaux résultats.

Pour des ratios m/m_b élevés (3/2), l'obtention de la phase BiCuSeO est très limitée (fractions < 30-40%) et ce quels que soient la vitesse ou le temps de broyage (jusqu'à 10h). En revanche, la réduction du ratio m/m_b permet d'accroître significativement la fraction de BiCuSeO obtenue. Ainsi, avec une vitesse de broyage de 400 rpm, la fraction de composé augmente continuellement avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à l'obtention de composés monophasés pour des temps de broyage supérieurs à 8h.

Dans le même temps, l'augmentation de la vitesse de broyage permet de diminuer le temps de broyage nécessaire à l'obtention de l'échantillon monophasé. Ainsi, ce temps minimum, noté T_{\min} est pour des vitesses de broyage de 600 rpm et 800 rpm respectivement égal à 6,5h et 5h. Par ailleurs, des T_{\min} encore plus faibles sont obtenus lorsque le ratio m/m_b est de nouveau réduit. Ainsi, avec un ratio égal à 1/7, il suffit de 3h à des vitesses de broyage de 400 ou 600 rpm pour synthétiser le composé monophasé et seulement 2h pour une vitesse de 800 rpm. En revanche, pour cette vitesse de broyage, 800 rpm, l'évolution de la fraction de BiCuSeO en fonction du temps de broyage passe par un optimum avant de décroître pour des durées supérieures à 5h. En effet, au delà de 5h pour des vitesses de broyage élevées, la qualité de l'échantillon se dégrade et de nouvelles phases d'impuretés apparaissent telles que Bi.

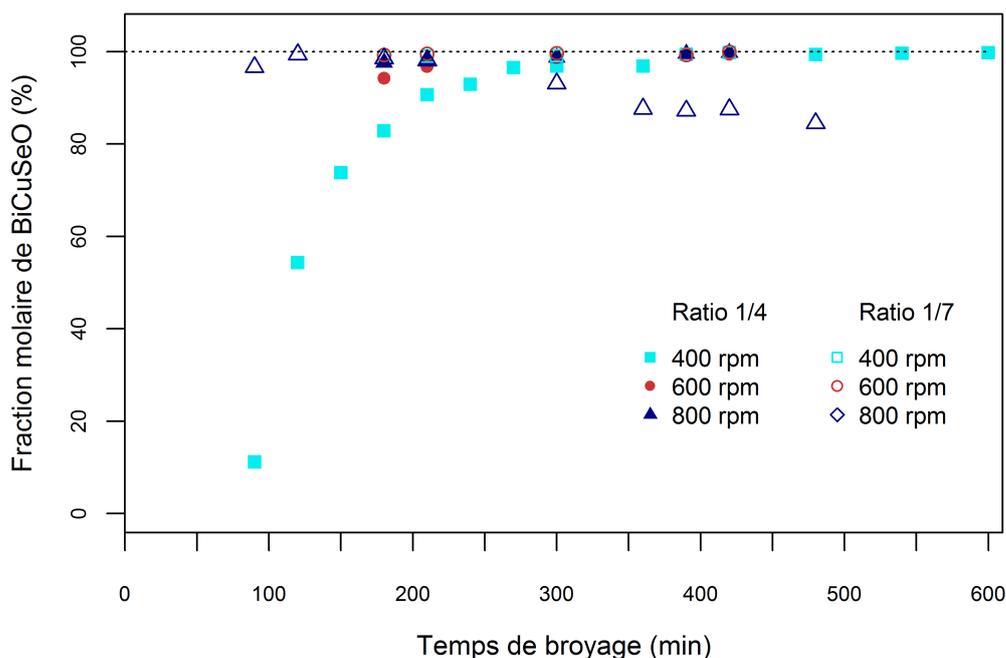


FIGURE 6.7: Evolution de la fraction molaire de BiCuSeO en fonction du temps de broyage pour des vitesses de broyage et des ratios $m(\text{poudre})/m(\text{billes})$ donnés.

A partir de ces différents résultats il est donc possible de connaître les conditions optimales de synthèse qui sont : ratio m/m_b de 1/7, une vitesse de broyage de 600 rpm et des temps de broyage effectif compris entre 3 et 7h. Ces conditions permettent d'obtenir, de façon reproductible, des composés BiCuSeO monophasés.

Cependant, il a été montré dans les chapitres précédant que le composé BiCuSeO, bien que prometteur, présente des propriétés thermoélectriques relativement limitées. En effet, les meilleurs ZT pour les composés de cette famille sont obtenus après un dopage aliovalent sur le site du bismuth. C'est pourquoi des travaux complémentaires ont été réalisés afin d'étendre cette nouvelle méthode de synthèse aux composés dopés.

La synthèse des composés de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ (x compris entre 0 et 0,15) a donc été réalisée à partir des conditions de broyage optimum trouvées dans le cas de l'échantillon pur. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X permettent de montrer que pour tous les échantillons de la série, l'ensemble des pics de diffraction peut être indexé dans la structure de type ZrCuSiAs, les composés étant donc monophasés.

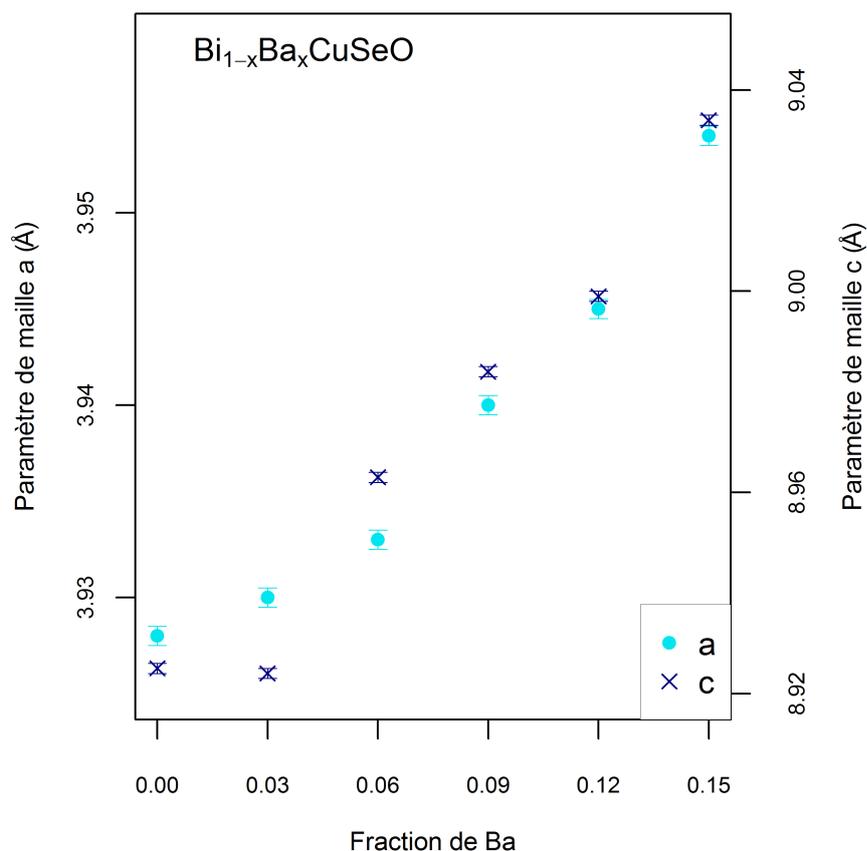


FIGURE 6.8: Evolution des paramètres de mailles a et c en fonction de la fraction de barium pour $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$.

De plus, les paramètres de maille obtenus par affinement par la méthode de Rietveld sont cohérents avec ceux obtenus pour des échantillons synthétisés par voie classique, l'intro-

duction du barium sur le site du bismuth entraînant un accroissement des paramètres de maille par rapport à l'échantillon non dopé (figure 6.8).

Il est donc possible de synthétiser les composés de la famille BiCuSeO par broyage mécanique dans des conditions plus favorables (température ambiante, sous air, courte durée) que lors d'une synthèse classique. Cette méthode de synthèse peut être facilement étendue à tous les échantillons de la famille ou à la production de quantité plus importantes par un ajustement des paramètres de broyage (temps broyage, vitesse de broyage ou ratio masse (poudre)/masse (bille)).

Les propriétés de transport électrique de ces échantillons ont également été mesurées afin de vérifier que la méthode de synthèse n'a pas d'influence. Pour BiCuSeO issu du broyage mécanique, la concentration de porteurs de charges à 300K est égale à $2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les échantillons classiques et semble montrer que le dopage involontaire (lacune de cuivre) est de nouveau présent. Les valeurs du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique, respectivement $310 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ et $70 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, sont elles aussi cohérentes avec les valeurs mesurées dans le cas des échantillons obtenus par synthèse classique. Ces résultats se retrouvent également dans les échantillons dopés au barium, la concentration de porteurs de charges mesurée augmentant avec la fraction de dopant. Cette augmentation entraîne une diminution de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique avec le dopage. Le facteur de puissance est ainsi augmenté, à température ambiante, de $130 \mu\text{W} \cdot \text{K}^{-2}$ à $450 \mu\text{W} \cdot \text{K}^{-2}$ pour les échantillons dopés au barium. Ces résultats sont de nouveau du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les échantillons synthétisés par voie classique (tableau 6.1).

TABLEAU 6.1: Propriétés de transport électrique des échantillons obtenus par broyage mécanique et par synthèse classique.

300K	Synthèse par voie classique	Synthèse par broyage mécanique
Concentration de porteurs de charges (cm^{-3})	$2,9 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{18}$
Facteur de Puissance ($\mu\text{W} \cdot \text{K}^{-2}$)	130-210	130

La synthèse par broyage mécanique n'influe donc pas sur les propriétés électroniques des échantillons. Par ailleurs, cette méthode de synthèse peut permettre de diminuer la conductivité thermique, par le biais d'une diminution de la taille des grains, ce qui aboutirait, en conservant des propriétés électroniques identiques, à une augmentation du facteur de mérite.

6.3 Stabilité chimique

Une autre limitation importante pour les matériaux thermoélectrique concerne leur stabilité chimique et thermique à l'environnement. En effet, beaucoup de composés thermoélectriques, notamment les intermétalliques [126, 127], présentent des températures d'oxydation relativement faibles en comparaison de leurs gammes de températures optimales d'utilisation. C'est le cas par exemple des skutterudites de types CoSb_3 qui possèdent des ZT supérieurs à 1 autour de 900K mais présentent une température d'oxydation de 653K. Ainsi, pour être utilisés sous forme de modules, ces matériaux doivent être recouverts d'une couche protectrice [128] ou alors être utilisé en atmosphère contrôlée [129]. En plus d'avoir une influence sur les propriétés thermoélectriques, ces différents ajustements entraînent également un coup de fabrication supplémentaire. Il est donc important d'étudier, au même titre que les propriétés thermoélectriques, la stabilité chimique d'un matériau. Les composés de la famille BiCuSeO présentant leurs meilleurs ZT pour des températures comprises entre 600-900K, une étude de stabilité chimique du matériau sous différentes atmosphères a été entreprise au cours de ma thèse, les résultats préliminaires sont présentés dans ce paragraphe.

En règle générale, les matériaux intermétalliques sont présentés comme peu stables sous air contrairement aux oxydes. Notre composé se situant à la frontière de ces deux grandes familles avec sa couche chalcogène et sa couche oxyde, il est possible d'envisager que cette couche oxyde lui confère une meilleure stabilité qu'à un intermétallique « classique ».

6.3.1 Influence de l'atmosphère sur BiCuSeO

Dans un premier temps, des études en atmosphère inerte ont été entreprises afin de s'assurer de la stabilité du composé. Ainsi, les mesures de thermogravimétrie effectuées en atmosphère d'argon, jusqu'à 873K n'ont montré aucun changement significatif du composé, pas de gain ou de perte en masse ou encore de modification de la structure. Le composé BiCuSeO est donc stable jusqu'à 873K sous atmosphère inerte.

La seconde partie de l'étude a été centrée sur l'étude de la stabilité chimique du composé sous air. Dans un premier temps, une analyse thermogravimétrique (ATG) a donc été réalisée sur le matériau massif entre 300 et 873K afin de mettre en évidence le comportement sous atmosphère oxydante du composé.

Comme le montre les résultats de la figure 6.9, un gain de masse est clairement visible autour de 740K. Par ailleurs, un zoom autour de 600K permet de mettre en évidence un autre gain de masse, plus faible. L'échantillon oxydé à 873K sous air a également

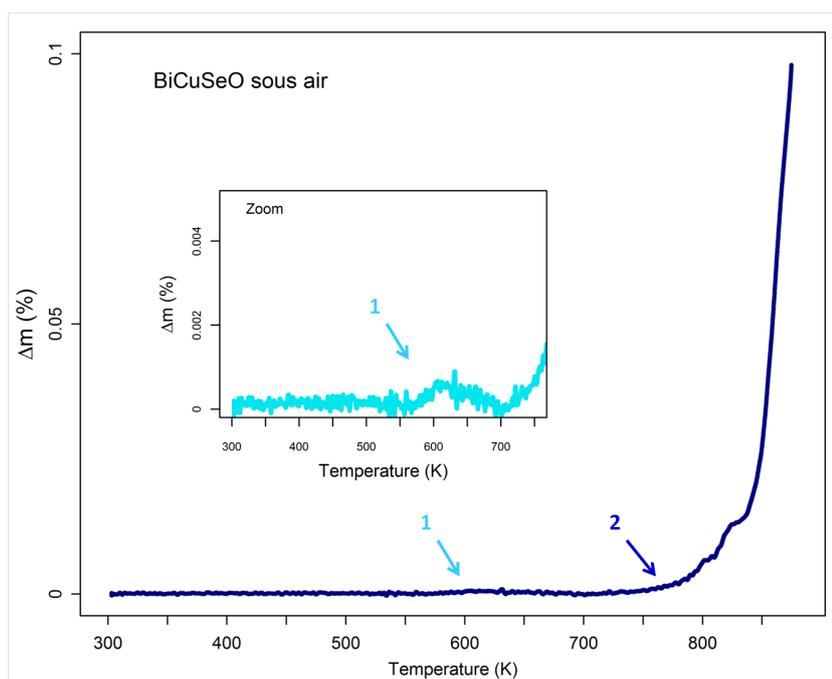


FIGURE 6.9: Analyse thermogravimétrique de 300K à 873K pour BiCuSeO sous air.

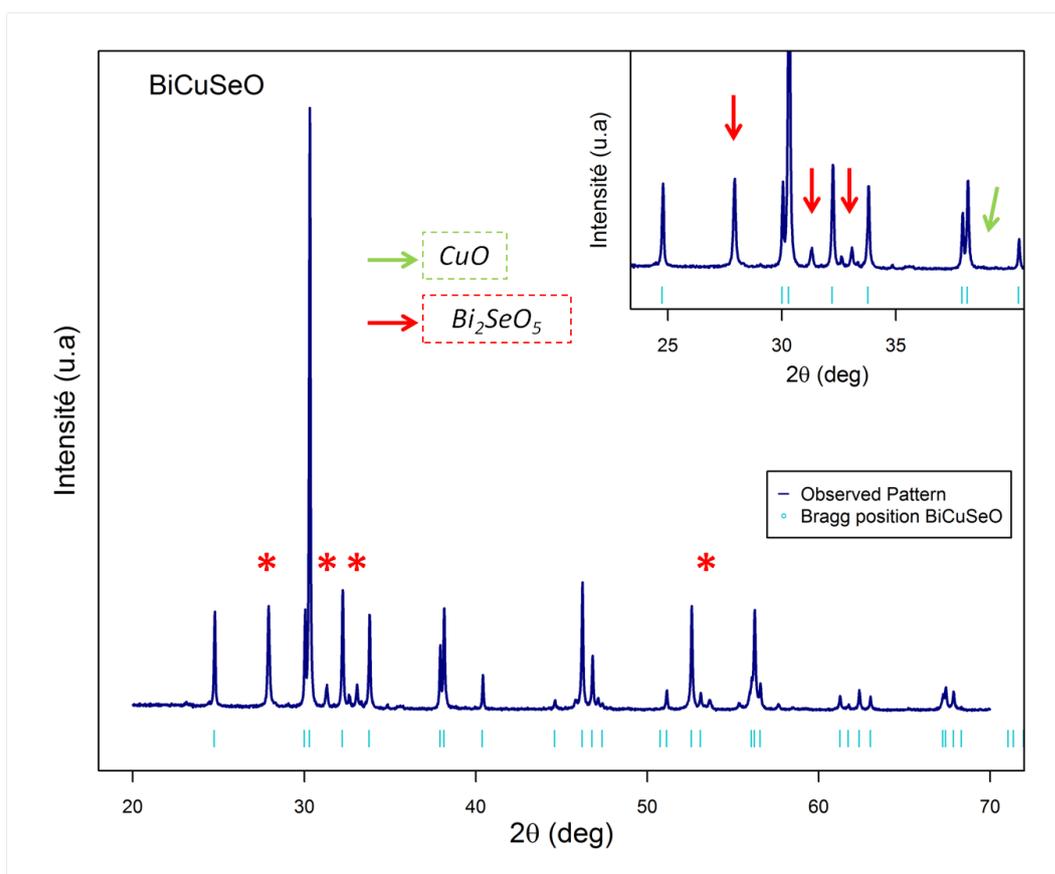


FIGURE 6.10: Diagramme de diffraction X (sur poudre) de BiCuSeO après un cycle thermique de 300K à 873K sous air.

été étudié par diffraction des rayons X sous forme de poudre broyée, le diagramme de diffraction étant présenté sur la figure 6.10.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X ont montré que la phase BiCuSeO est toujours la phase majoritaire. Cependant, des pics supplémentaires ont également été mis en évidence, indiquant la présence de deux nouvelles phases, ce qui est cohérent avec les gains de masse observés en ATG. L'une des deux phases secondaires, présente en quantité importante, peut être indexée comme une phase Bi₂O₅Se. La deuxième phase secondaire observée, CuO, n'est visible qu'au travers d'un nombre limité de pics et ne représente qu'une faible fraction du matériau (figure 6.10).

6.3.2 Etude de l'influence de la température sur BiCuSeO et mécanismes d'oxydation

Les premières études effectuées sous air ont montré que l'oxydation du composé BiCuSeO se fait en deux étapes, les phases issues de cette oxydation étant Bi₂O₅Se et CuO. Afin de mieux comprendre l'influence de la température et les différents mécanismes d'oxydation qui sont en jeu, des mesures isothermes ont été réalisées, le tableau 6.2 présente une partie de ces expériences. Pour chaque mesure les échantillons de BiCuSeO sont sous forme «bulk» et sont placés sous un flux d'air de 20 mL/min.

TABLEAU 6.2: Isothermes réalisées pour l'étude de stabilité de BiCuSeO sous air.

Température de palier (K)	Temps de palier (h)
573	24/48/168
623	48
673	24/48
723	48
773	24/48

Les températures des isothermes ont été choisies à partir des résultats obtenus en analyse thermogravimétrique.

6.3.2.1 Résultats préliminaires

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur BiCuSeO entre 300K et 873K a montré qu'une première couche d'oxydation se forme aux alentours de 600K. Les premières mesures isothermes ont donc été réalisées à 573K, c'est-à-dire à une température inférieure à celle du premier gain de masse en ATG. Les échantillons sous forme « bulk » ont été placés sous un flux d'air pour des durées de palier variables (24h, 48h et 168h). Les résultats ATG n'ont montré aucun gain de masse significatif pour les différentes durées, les variations de masses étant du même ordre de grandeur que l'incertitude de la mesure. Des

analyses complémentaires de diffractions des rayons X (goniomètre et rasant) ainsi que MEB-EDX ont donc été réalisées sur ces différents échantillons.

Dans le cas des échantillons exposés à un flux d'air pendant 24h et 48h à 573K, les analyses par diffraction des rayons X et par MEB-EDX n'ont pas permis de mettre en évidence l'apparition d'une nouvelle phase, que ce soit au cœur ou à la surface de l'échantillon, comme le montre les résultats de la figure 6.11. En effet, la répartition des fractions atomiques mesurées par analyse EDX est similaire à celle obtenue sur des échantillons non oxydés conservés en boîte à gant.

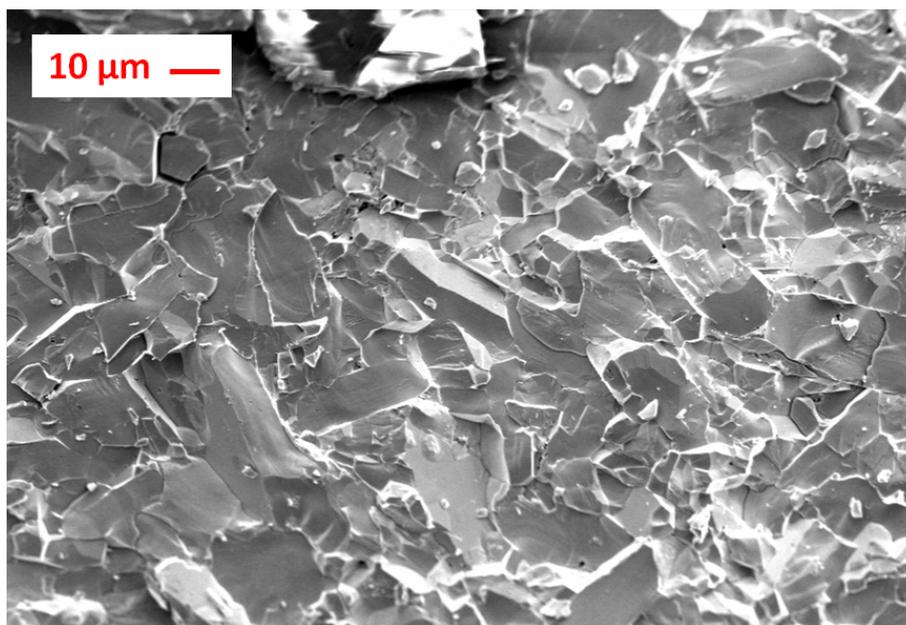


FIGURE 6.11: Cliché MEB de BiCuSeO bulk oxydé à 573K pendant 48h sous air.

Cependant, ces résultats ne peuvent être étendus aux échantillons oxydés à 573K pendant 168h. En effet, les diagrammes de diffraction en incidence rasante de l'échantillon bulk oxydé à 573K pendant 168h présentent des pics supplémentaires, en plus de ceux de BiCuSeO, qui peuvent être indexés dans une phase de type $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Se}$. Par ailleurs, l'épaisseur de cette couche d'oxydation est très faible puisque les pics de la couche BiCuSeO sont toujours clairement visibles sur le diagramme de diffraction des rayons X obtenu en incidence rasante avec un angle de 0.8° de l'échantillon oxydé une semaine à 573K (figure 6.12).

Ces résultats sont cohérents avec les premières observations faites sur l'échantillon oxydé entre 300K et 873K et permettent de montrer que la première couche d'oxydation qui se forme est une couche $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Se}$.

Les résultats des mesures effectuées à des températures supérieures à 573K montrent que l'oxydation des composés est plus rapide avec l'augmentation de la température de palier. Ainsi, pour des isothermes à 673K, un gain de masse est constaté au bout de

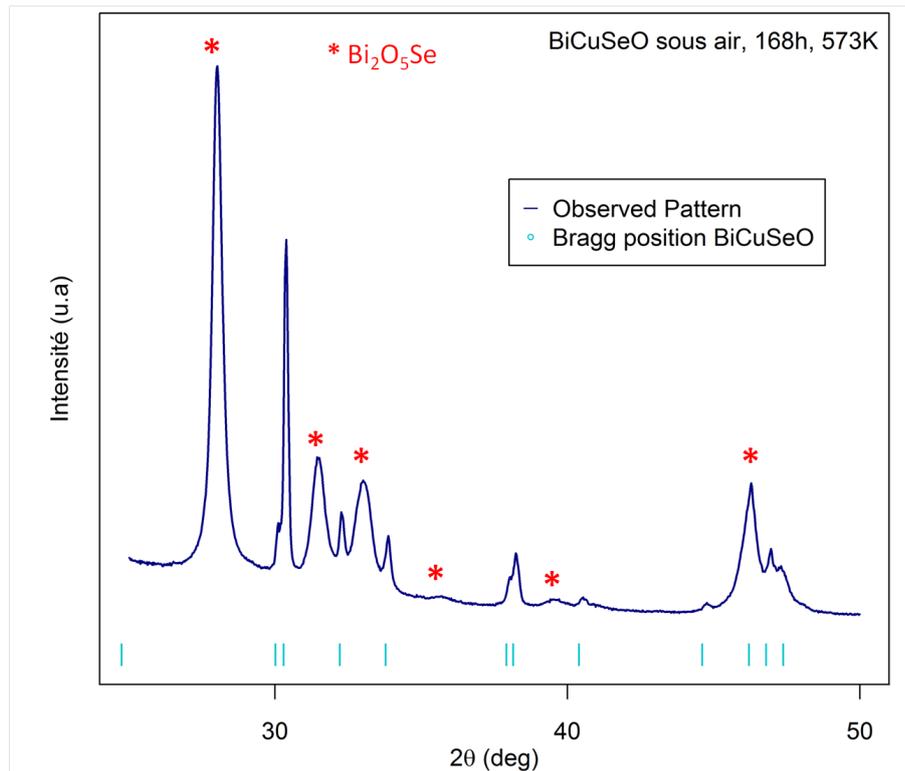


FIGURE 6.12: Diagramme de diffraction X en incidence rasante avec un angle de 0,8 de BiCuSeO (bulk) oxydé à 573K pendant 168h sous air.

quelques heures comme le montre les résultats de la figure 6.13. A 673K, les courbes ATG correspondant à des durées de palier de 24h et 48h, bien que semblables ne sont pas parfaitement superposables puisque les échantillons sont de taille, et donc de surface spécifique, différente¹.

Le cliché MEB (figure 6.14) d'une coupe d'échantillon oxydé à 673K pendant 48h montre qu'il existe deux zones distinctes, avec l'apparition d'une couche de surface. De plus, les analyses EDX de ces deux zones ont permis de mettre en évidence des répartitions de fractions atomiques différentes. Ainsi, bien que le cœur de l'échantillon présente toujours des fractions atomiques similaires à celles d'un échantillon non dopé, la répartition des atomes à la surface de l'échantillon est elle modifiée.

En effet, la fraction atomique de l'oxygène est bien plus importante à la surface de l'échantillon, ce qui est cohérent avec la présence d'une couche d'oxydation. Dans le même temps, la fraction de sélénium est divisée par deux tandis que celle du bismuth est inchangée. La fraction atomique du cuivre est fortement diminuée. Cette nouvelle répartition des fractions atomiques à la surface de l'échantillon est cohérente avec la présence en surface d'une couche d'oxydation de type Bi₂O₅Se.

Les courbes de variations de masses obtenues pour une même durée de palier à des tem-

1. Une panne prolongée de notre dispositif BET nous a conduit à débiter notre étude avant de pouvoir effectuer mes mesures de surfaces

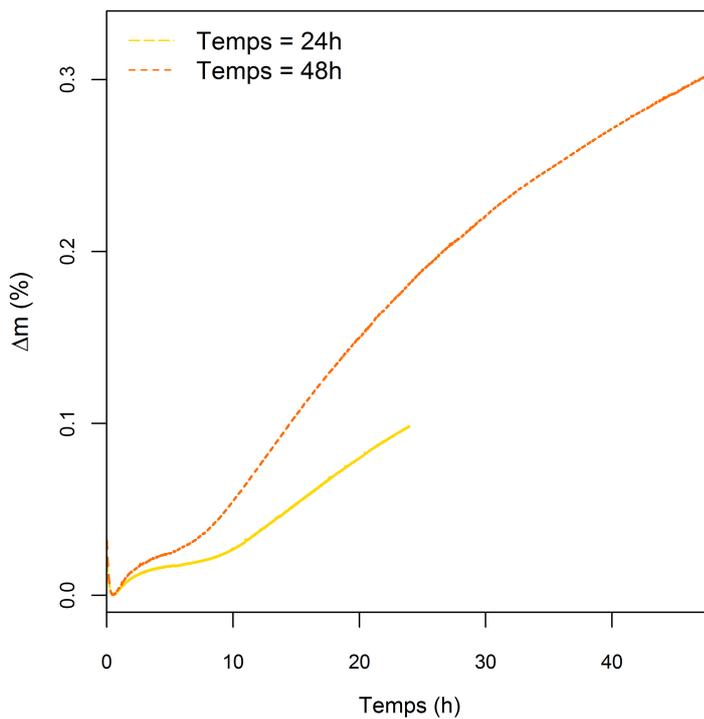


FIGURE 6.13: Analyse thermogravimétrique pour BiCuSeO à 673K pendant 24h et 48h sous air.

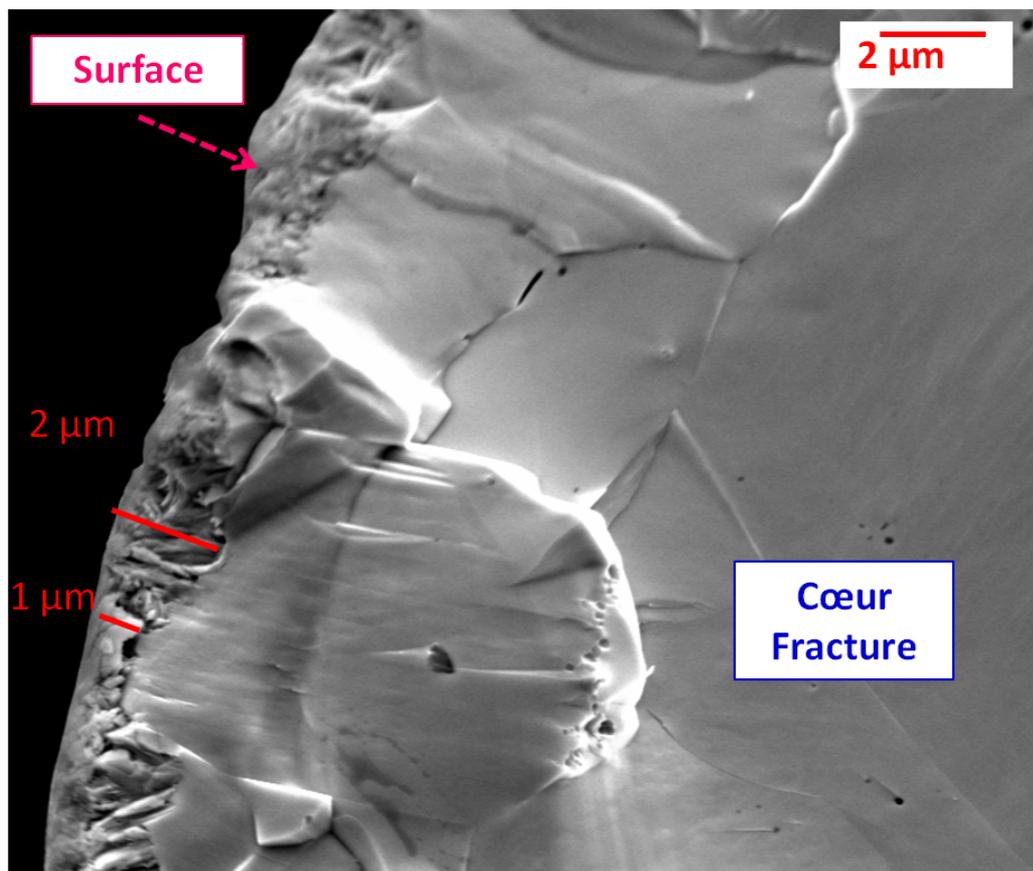


FIGURE 6.14: Cliché MEB de BiCuSeO bulk oxydé à 673K pendant 48h sous air.

températures d'oxydation différentes sont présentées dans la figure 6.15.

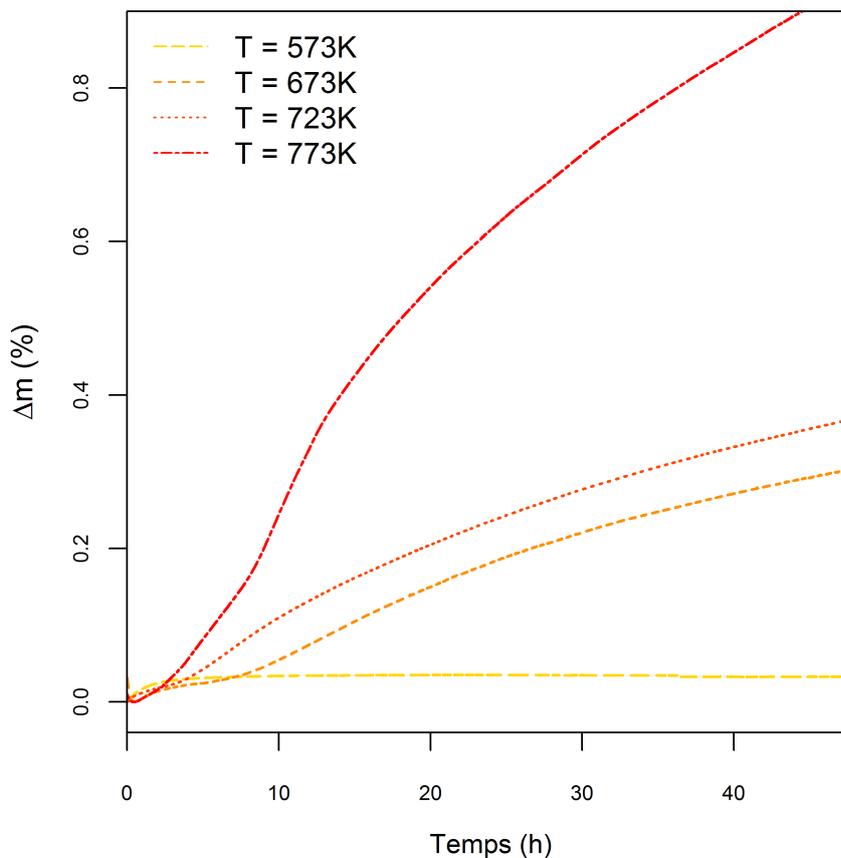


FIGURE 6.15: Analyse thermogravimétrique pour BiCuSeO à 573K, 673K, 723K et 773K pendant 48h sous air.

Les résultats, notamment dans le cas de la courbe à 773K, montre que le mécanisme d'oxydation de BiCuSeO sous air semble comporter deux parties distinctes. Ces observations doivent, par ailleurs, être couplées aux premières observations présentées précédemment qui ont permis de mettre en évidence la présence de deux phases d'oxydation, $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Se}$ mais également CuO. Les analyses par diffraction des rayons X de la surface des échantillons oxydés 48h à différentes températures, présentées dans la figure 6.16 confirment la présence de ces deux phases d'oxydation.

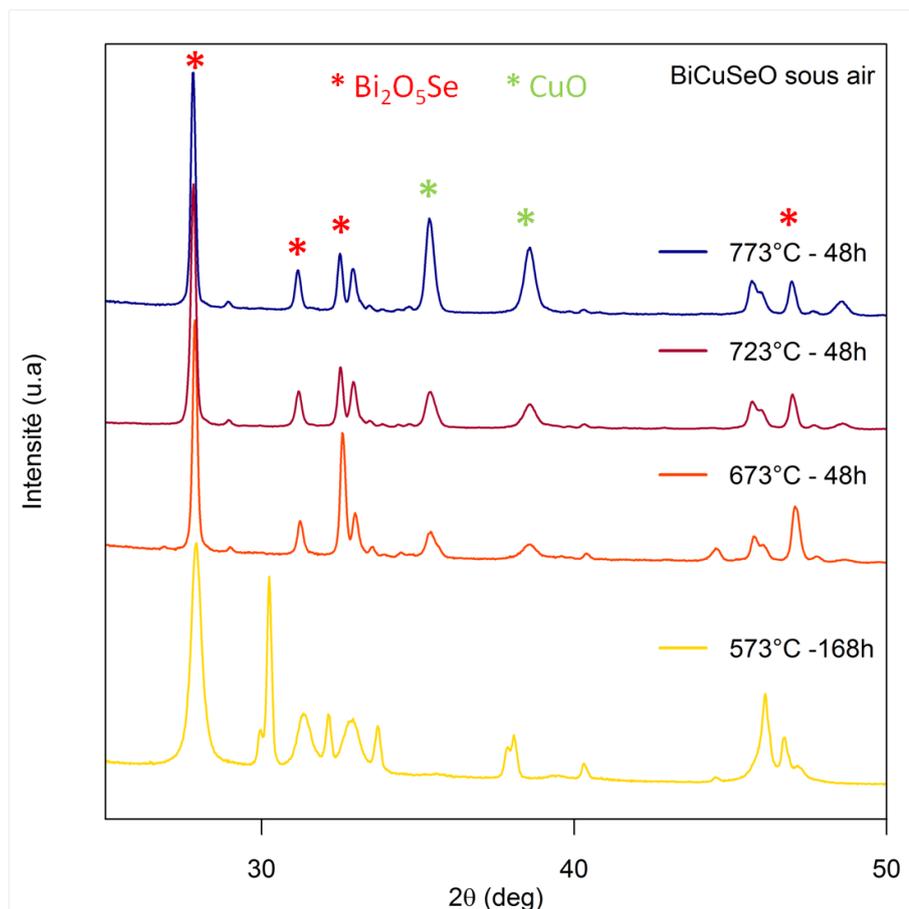


FIGURE 6.16: Superposition des diffractogrammes de rayons X (Goniomètre) de BiCuSeO (bulk) oxydé à 573K pendant 168h et à 673K, 723K et 773K pendant 48h sous air.

Les résultats de la figure 6.16 montrent que la phase $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Se}$ est plus importante pour l'échantillon oxydé à 673K, bien qu'elle soit toujours présente pour les échantillons oxydés à plus hautes températures. Par ailleurs, les pics supplémentaires observés pour une température d'oxydation de 673K peuvent être indexés dans une phase de type CuO. L'augmentation de la température d'oxydation s'accompagne donc d'une croissance des pics de la phase CuO, indiquant que celle-ci recouvre la première phase d'oxydation $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Se}$.

Les résultats obtenus à partir du cliché MEB d'un échantillon oxydé à 773K pendant 48h sont cohérents avec ces observations. En effet, comme le montre la figure 6.17, la coupe d'un échantillon oxydé présente cette fois trois zones distinctes. Une zone au cœur de l'échantillon qui correspond à une phase BiCuSeO non oxydée. Une zone intermédiaire, c'est-à-dire une nouvelle couche qui recouvre la phase BiCuSeO, correspondant à la première couche d'oxydation $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Se}$. Bien que la répartition des fractions atomiques de cette couche soit semblable à celle observée pour un échantillon oxydé à 673K pendant 48h, l'augmentation de la température d'oxydation a entraîné une augmentation de l'épaisseur de la couche. Enfin à la surface de l'échantillon, une seconde couche d'oxydation relativement fragile est présente. Les analyses EDX effectuées sur cette couche ont montré

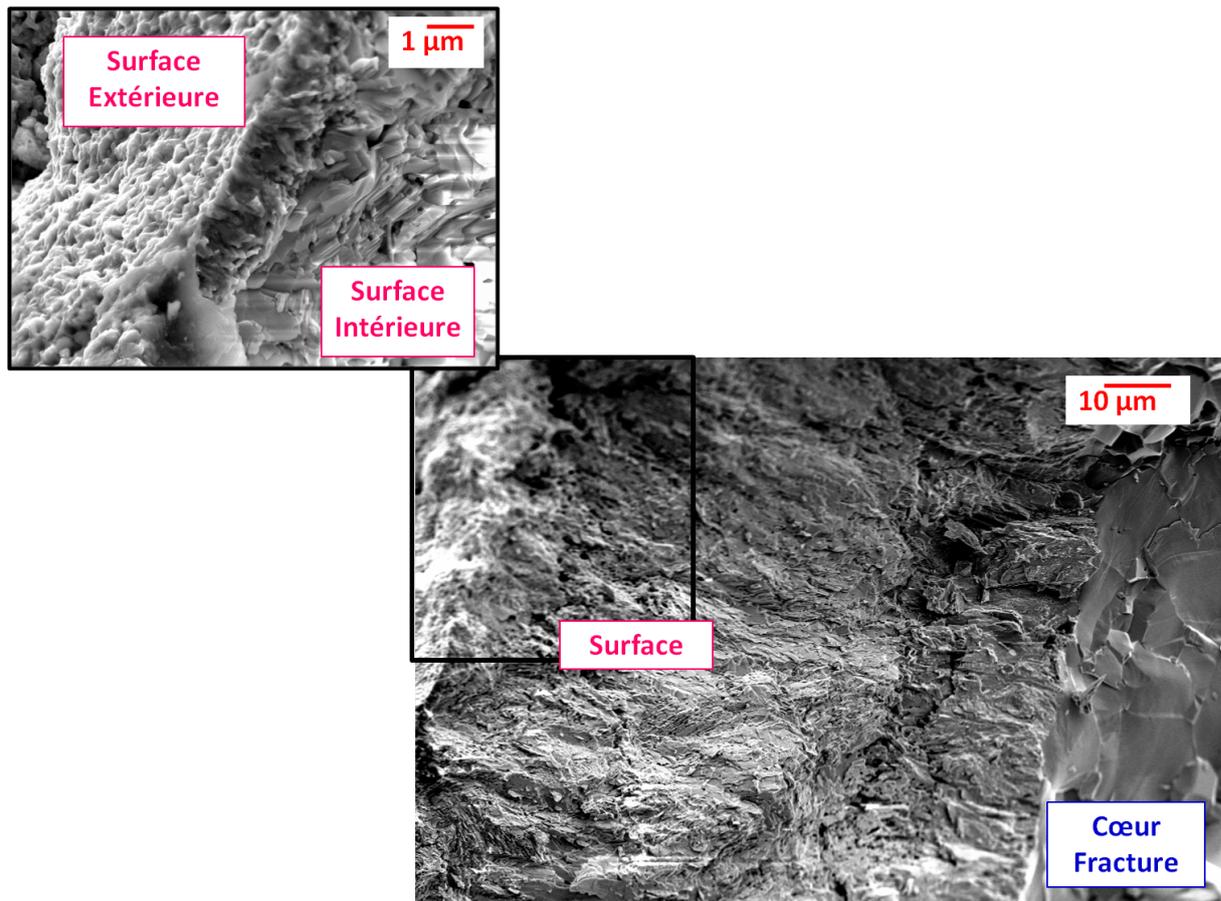


FIGURE 6.17: Cliché MEB de BiCuSeO bulk oxydé à 773K pendant 48h sous air.

qu'elle est majoritairement constituée de cuivre et d'oxygène, les fractions atomiques du sélénium et du bismuth étant négligeables.

Les résultats préliminaires présentés dans ce paragraphe permettent donc d'avoir une idée assez précise du comportement sous air de BiCuSeO en fonction de la température. Ainsi, le mécanisme d'oxydation de BiCuSeO sous air se divise en deux étapes. Dans un premier temps - pour une température d'oxydation comprise entre 573K et 673K - il y a apparition d'une première phase d'oxydation $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Se}$. Puis, pour des températures d'oxydation supérieures à 673K, une seconde phase d'oxydation apparaît à la surface de l'échantillon, recouvrant la première phase. Des analyses supplémentaires sont nécessaires pour préciser la température d'apparition de la première couche d'oxydation. Par ailleurs, des mesures plus précises à partir d'échantillons dont la surface spécifique est connue sont prévues afin de pouvoir déterminer les lois qui régissent les différents stades et vitesses d'oxydation.

Au vue des premiers résultats, il apparaît que le matériau se comporte d'un point de vue stabilité de façon assez similaire à ce qui est observé dans les intermétalliques. La couche oxyde ne permet donc pas d'augmenter significativement la stabilité sous air de notre matériau. Néanmoins, la température d'apparition de la première couche d'oxydation de

623K est du même ordre de grandeur que celles observée dans les skutterudites. De plus, les vitesses d'oxydation autour de cette température de 623K sous air semble d'après les premiers résultats relativement faibles, le gain en masse étant relativement limité.

Conclusion générale

Depuis la fin des années 80, les préoccupations environnementales et économiques autour des nouvelles énergies ont entraîné un regain d'intérêt autour de la thermoélectricité. Ce nouvel essor, associé à une meilleure compréhension des phénomènes électriques et thermiques, a permis de faire émerger de nombreuses nouvelles familles de matériaux (clathrates, semi-Heusler, skutterudites, etc.) prometteurs. Ces nouveaux composés, fruits du développement de nouvelles méthodes de synthèse et de caractérisations, présentent des facteurs de mérite élevés souvent supérieurs à l'unité. D'autres voies de recherche telles que la nanostructuration ont également permis d'améliorer fortement les propriétés thermoélectriques de ces nouveaux matériaux, mais aussi celles des matériaux plus « classiques » (PbTe, Bi₂Te₃...). Par ailleurs, la recherche de matériaux plus stables a conduit certains groupes de recherche à se focaliser sur l'étude d'oxydes thermoélectriques, tels que les « misfit ».

Mes travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ces nouvelles voies de recherche, avec l'étude d'une nouvelle famille de matériaux en couche - les oxychalcogénures - qui semblent prometteurs pour des applications en thermoélectricité.

Ces matériaux de formule générale $MCuChO$ - où M est un cation trivalent et Ch un ion chalcogène - ont été découverts dans les années 80. Les composés pour lesquels le cation trivalent est une terre rare possèdent des valeurs de gap relativement grandes, faisant de ces composés des matériaux particulièrement étudiés dans le domaine de l'opto-électronique en tant que semi-conducteurs transparents. En revanche, les composés de types $BiCuChO$ qui possèdent une valeur de gap plus faible ne sont plus transparents dans le visible, et présentent donc un intérêt moindre pour des applications dans le domaine de l'optique. Cependant, la présence de bismuth s'accompagne également d'une diminution de la résistivité électrique, ce qui explique pourquoi $BiCuChO$ semble être l'oxychalcogénure le plus prometteur du point de vue des propriétés thermoélectriques.

La première partie de mes travaux de thèse a porté sur l'étude et la caractérisation des propriétés électriques et thermiques de $BiCuSeO$. Les oxychalcogénures présentent une structure cristallographique 2D avec une alternance de couches le long de l'axe c . L'une des particularités de cette structure est la nature électroniquement distincte des couches qui la composent : la couche oxyde Bi_2O_2 étant dite « isolante », tandis que la couche chalcogène Cu_2Se_2 est dite « conductrice ». La couche chalcogène est constituée de tétraèdres $CuSe_4$ distordus. La modélisation de la structure de bande électronique, ainsi que de la densité d'états de ce composé, par des calculs *ab initio* a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs interactions de nature différente au sein de la structure. Ainsi, il a été montré - bien que l'interaction au sein de la couche oxyde soit de type ionique - que la couche chalcogène présente des interactions de types covalentes. Par ailleurs, les résultats des calculs ont montré que le recouvrement entre des atomes de deux couches de nature distincte était relativement grand, ce qui est l'expression d'une

interaction iono-covalente entre les couches.

L'étude de la densité d'états au niveau de Fermi a permis de montrer la forte contribution, dans le haut de la bande de valence, des états $3d$ du cuivre et $4p$ du sélénium, ce qui est cohérent avec le caractère «conducteur» de la couche chalcogène. Malgré une structure cristallographique 2D, la structure de bande du composé BiCuSeO est plus proche de celle d'un composé 3D «classique», et ne permet pas de mettre en évidence la présence de confinement quantique.

L'étude des propriétés électriques et thermiques de BiCuSeO a permis de mettre en évidence une conductivité thermique très faible. En effet, avec des valeurs inférieures à celles des meilleurs thermoélectriques comme par exemple PbTe, la conductivité thermique de BiCuSeO est un réel atout dans le but d'obtenir un facteur de mérite élevé. Néanmoins, ce facteur de mérite est limité par un facteur de puissance relativement faible, notamment en raison d'une résistivité électrique importante. Au vu de ces premiers résultats, les études suivantes ont été consacrées à l'amélioration du facteur de puissance du composé.

L'une des méthodes employées pour augmenter le facteur de puissance, et ainsi le facteur de mérite, de BiCuSeO a consisté en la réalisation d'un dopage aliovalent sur le site du bismuth. Plusieurs éléments divalents ont été étudiés, tels que Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} et Sr^{2+} , l'étude des propriétés électriques des composés de la famille $Bi_{1-x}Sr_xCuSeO$ ayant été réalisée plus en détail à hautes et basses températures. Il a été montré que l'insertion d'un ion A^{2+} à la place de Bi^{3+} permet d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur la concentration des porteurs de charges dans les échantillons dopés. Cette augmentation entraîne une diminution du coefficient Seebeck mais également et surtout, une forte diminution de la résistivité électrique, ce qui permet d'obtenir des composés dopés avec un facteur de puissance plus élevé que le composé non dopé. Cette amélioration, associée aux faibles valeurs de conductivité thermique du composé, permet d'augmenter fortement le facteur de mérite du composé, notamment à haute température, avec des valeurs de ZT supérieures à l'unité.

Malgré une augmentation du facteur de puissance grâce au dopage divalent sur le site du bismuth, les valeurs obtenues sont encore relativement modérées en comparaison d'autres thermoélectriques tels que les skutterudites ou PbTe. Une des autres voies possibles pour améliorer les propriétés de transport électrique de BiCuSeO était d'augmenter la mobilité des porteurs de charges au sein du composé, celle-ci étant relativement faible pour les composés non dopés et dopés. La distorsion des tétraèdres $CuSe_4$ pouvant être défavorable aux propriétés de transport électrique, la seconde partie de mes travaux de thèse a été centrée sur l'étude de l'influence de l'ion chalcogène, avec notamment la substitution du sélénium par le tellure. L'obtention d'une solution solide complète entre le sélénium et le tellure a permis de montrer que l'augmentation de la fraction de tellure au sein de $BiCuSe_{1-x}Te_xO$

entraîne une augmentation de la distorsion des tétraèdres $CuCh_4$. Par ailleurs, pour des fractions de tellure inférieures à 0.5, la résistivité électrique des échantillons augmente fortement en comparaison de celle de $BiCuSeO$, une transition métal – semi-conducteur – métal étant présente en fonction de la fraction de tellure. L'influence du tellure sur le facteur de puissance est donc plutôt limitée en raison de cette anomalie. Cependant, pour des fractions de tellure élevées telles que $BiCuSe_{0.1}Te_{0.9}O$, le facteur de puissance obtenu est du même ordre de grandeur que les échantillons dopés par un élément divalent.

Mes trois années de thèse ont également été l'occasion de réfléchir à des problématiques qui ne sont pas en lien direct avec l'amélioration du facteur de mérite de notre composé. En effet, dans une optique plus industrielle, il existe d'autres paramètres importants dans le développement d'un matériau thermoélectrique.

L'une des premières problématiques, dans notre cas, a été de mettre au point une méthode de synthèse alternative à la méthode classique. En effet, la synthèse classique des oxychalcogénures nécessite des traitements thermiques longs (plus d'une semaine) à haute température. De plus, en raison de la toxicité des réactifs et de leur réactivité à l'air, la synthèse se fait en atmosphère contrôlée : en boîte à gant pour le mélange des réactifs, et en tube de quartz scellés sous argon pour les traitements thermiques. Ces différentes conditions sont un frein à l'obtention de grande quantité de poudre, et entraînent des coûts de production élevés. Une méthode de synthèse par broyage mécanique a donc été mise au point au laboratoire, permettant d'obtenir un composé parfaitement monphasé à température ambiante, à l'air, et avec des temps de synthèse de quelques heures seulement. Cette nouvelle méthode est un réel atout pour le matériau d'un point de vue industriel.

La seconde problématique abordée au cours de ma thèse a porté sur la stabilité du composé. En effet, mes travaux ont montré que $BiCuSeO$ est un matériau thermoélectrique prometteur pour des températures d'utilisations comprises entre 600K et 900K ; il est donc important de connaître la stabilité de ce matériau dans cette gamme de température. Les résultats préliminaires obtenus ont mis en évidence la stabilité de $BiCuSeO$ sous atmosphère d'argon. Par ailleurs, des études sous air ont également été entreprises. Les premiers résultats ont montré que le mécanisme d'oxydation du composé pouvait se décomposer en deux parties, avec l'apparition d'une couche Bi_2O_5Se en dessous de 673K suivie, pour des températures supérieures à 673K, de l'apparition d'une seconde couche d'oxydation de type CuO .

Les différents résultats présentés dans ce manuscrit permettent donc de montrer que $BiCuSeO$ est un matériau très prometteur pour des applications dans le domaine de la thermoélectricité, notamment pour une gamme de température comprise entre 600K et 900K. Le facteur de mérite du composé a ainsi pu être fortement augmenté, passant de 0.4 à 873K pour $BiCuSeO$ à 1.1 à 900K pour $Bi_{1-x}Ba_xCuSeO$. Par ailleurs, des travaux portant

sur l'effet de la texturation sur BiCuSeO² ont montré qu'il était possible d'augmenter encore le facteur de mérite avec des valeurs de ZT égales à 1.4 pour Bi_{0.85}Ba_{0.15}CuSeO à 900K.

2. Sui *et al*, 2013 (soumis à Energy and Environmental Science)

Annexe

Synthèse des matériaux

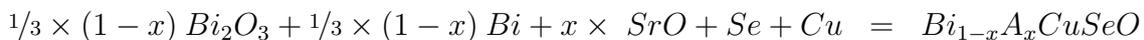
Comme évoqué dans le paragraphe 2.1.1, la synthèse des composés polycristallins se fait en deux étapes par voie solide. En raison de la toxicité et de la forte réactivité des précurseurs, les différentes étapes de synthèse (pesée, mélange, broyage des poudres) se font en boîte à gant sous atmosphère d'argon (pourcentage d'O₂ et d'H₂O inférieurs à 0,5 ppm). Les précurseurs utilisés pour préparer les différents composés sont :

TABLEAU 6.3: Précurseurs pour la synthèse de BiCuSeO

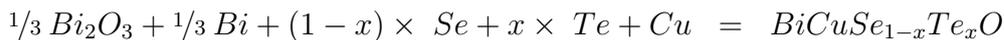
Précurseurs	Pureté - Fournisseur
Bi ₂ O ₃	99.5% - BHO
Bi	99.99% - Aldrich
Cu	99.99% - Merck
Se	99.99% - Alpha Aesar
Te	99.99% - Alpha Aesar
SrO	99.5% - Alpha Aesar
BaO	99.5% - Alpha Aesar

Ces précurseurs sont tous sous forme de poudres. Ils sont pesés en quantité stœchiométrique avec une précision de $\pm 0,2$ mg, pour former, en général, 4 grammes d'échantillon. Lors de cette étape de pesée, la poudre de cuivre étant très fine, la masse de précurseurs est calculée avec un léger excès ($\approx 1\%$) afin d'éviter la non stœchiométrie en cuivre (cf Chapitre 3).

Pour Bi_{1-x}A_xCuSeO (A²⁺ = Sr²⁺, Ba²⁺) :



Pour BiCuSe_{1-x}Te_xO :



Une fois les précurseurs pesés, ils sont mélangés et broyés manuellement en mortier d'agate. Les mélanges ainsi obtenus sont placés en creusets de silice qui sont ensuite placés dans des tubes de silice. Lors de la synthèse d'une même série d'échantillon, il est possible de placer plusieurs creusets au sein d'un même tube (maximum trois pour conserver l'homogénéité de température au sein du four). Les tubes de silice contenant les mélanges de précurseurs sont ensuite scellés sous atmosphère d'argon (atm) avant d'être chauffés dans un four.

Le premier traitement thermique se fait à une température T_1 pendant 6h. Ce premier traitement permet d'amorcer la réaction entre les précurseurs, notamment Cu et Se et permet ainsi d'éviter l'explosion du tube lors du second traitement à plus haute température. La température T_1 de ce premier traitement varie entre 573K et 623K. Le diagramme de diffraction des rayons X présenté dans la figure 6.18 permet de montrer l'état d'avancement de la réaction à l'issue de cette première étape dans le cas de la synthèse de $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$. Sur ce diagramme, la phase de type BiCuSeO est déjà présente néanmoins, elle n'est pas majoritaire. Par ailleurs, la présence de nombreux autres pics, correspondant aux phases des précurseurs comme Bi_2O_3 ou à des mélanges de précurseurs tels que Bi_2TeO_5 , Bi_2Te_5 ou encore CuTeO_3 , montrent que la synthèse n'est pas terminée. Des résultats similaires sont observés dans le cas des échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$, les phases secondaires étant bien sur différentes.

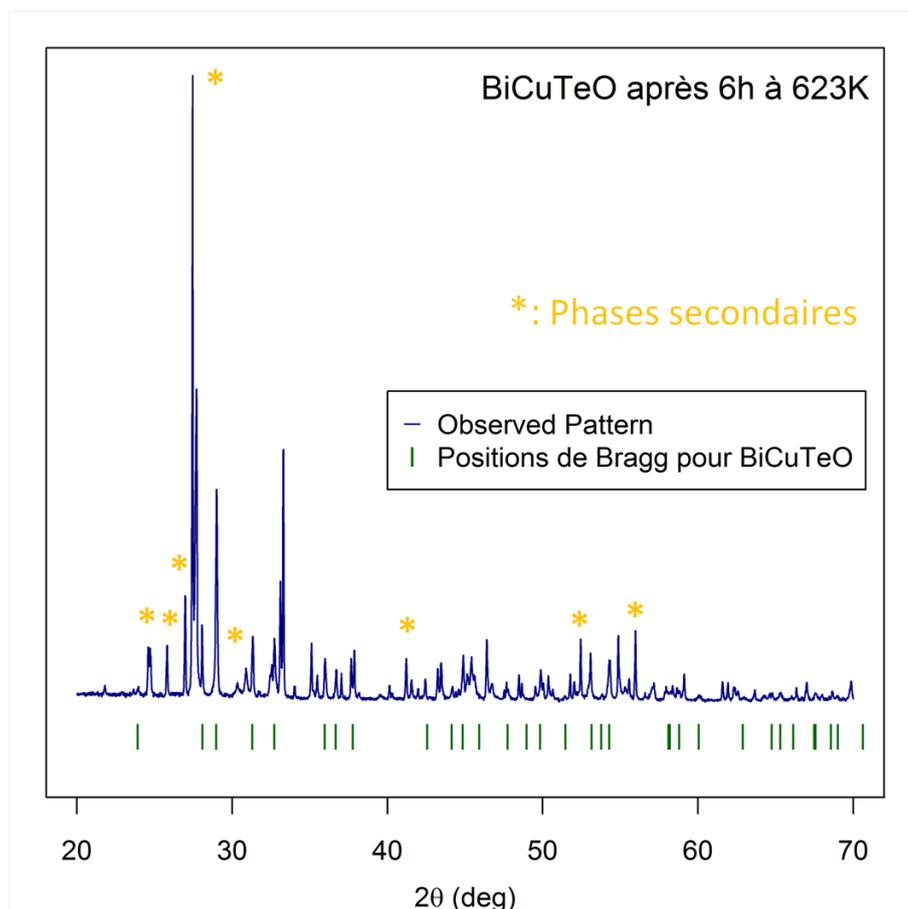


FIGURE 6.18: Diagramme de diffraction de poudre d'un mélange de précurseur de BiCuTeO après un traitement thermique de 6h à 623K.

Avant le seconde traitement thermique, les poudres sont de broyées manuellement pour ensuite être pressées sous de forme de barreaux ($3*3*12 \text{ mm}^3$), à l'aide d'une presse uniaxiale ($P = 250 \text{ MPa}$). Le pressage des poudres sous forme de barreaux permet d'optimiser la formation du composé polycristallin, en particulier pour des masses finales d'échantillon supérieures à 2 grammes.

Les barreaux sont placés en creuset de silice puis en tubes de silice afin d'être scellés sous argon. Les échantillons sont alors recuits à la température T_2 qui dépend de l'ion chalcogène. Cette température est choisie à partir des analyses de DSC qui permettent de connaître la température de décomposition (T_d) de la phase BiCuChO . Dans le cas où l'ion chalcogène est le sélénium, cette température T_d est d'environ 1013K, la température T_2 choisie pour le recuit est donc de 973K. Par ailleurs, le dopage par les ions A^{2+} n'influent pas sur la température de décomposition du composé $\text{Bi}_{1-x}A_x\text{CuSeO}$, les conditions de synthèse sont identiques.

En revanche, dans le cas où l'ion chalcogène est le tellure, la température T_2 du second recuit est de 773K, le tellure ayant une température de vaporisation inférieure à celle du sélénium. Cette température est appliquée à tous les échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.

Lors du second traitement thermique, les échantillons sont donc recuits à une température T_2 pendant une semaine. Comme le montre les résultats de la figure 6.19, un temps de recuit d'une semaine permet d'augmenter la cristallinité des échantillons (pics plus fin et mieux définis), au delà de 168h, ces résultats n'évoluent plus.

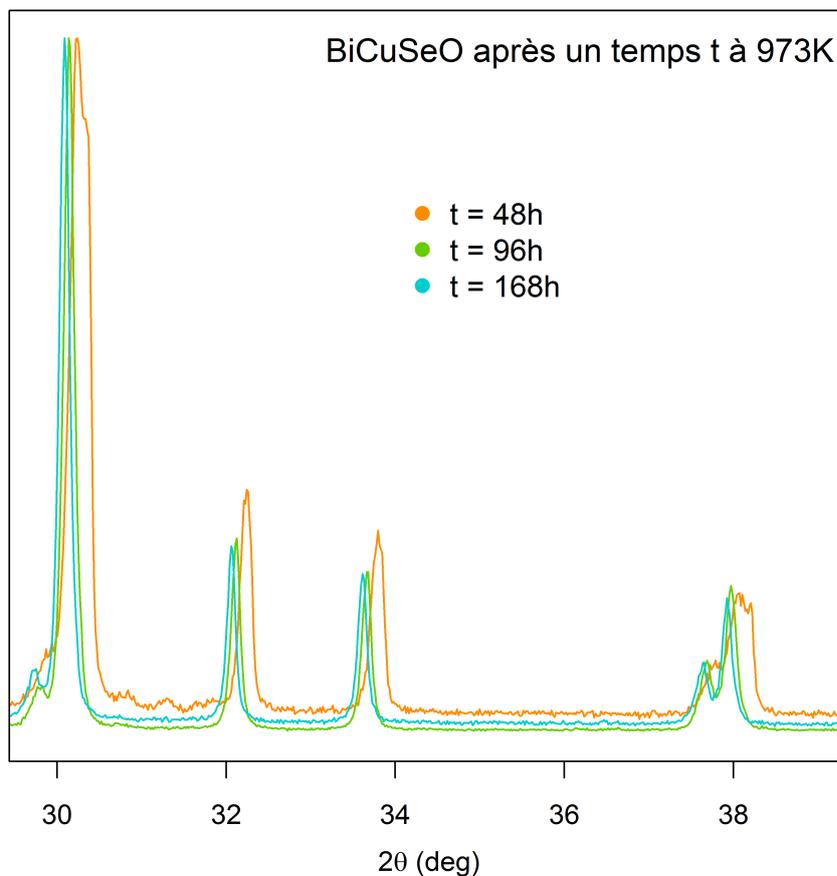


FIGURE 6.19: Comparaison des diagrammes de diffractions pour BiCuSeO , après le second traitement thermique à 973K pour des durées t .

A l'issue de ces deux traitements thermiques à haute température, la phase BiCuSeO est

majoritaire au sein des échantillons (impuretés $\leq 3\%$ en diffraction des rayons X) (figure 1.1). Néanmoins, les barreaux obtenus sont peu denses ($\approx 65\%$) ce qui ne permet pas de faire les mesures de propriétés électroniques et thermiques, une étape de frittage est donc nécessaire.

Densification des matériaux

Pour obtenir une densification rapide, un frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) est réalisé. Le SPS utilisé est un Syntec-SPS-511S ; un courant électrique (continu, pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe au travers d'une enceinte de pressage conductrice pendant qu'une pression uniaxiale est appliquée, comme schématisé sur la figure 6.20.

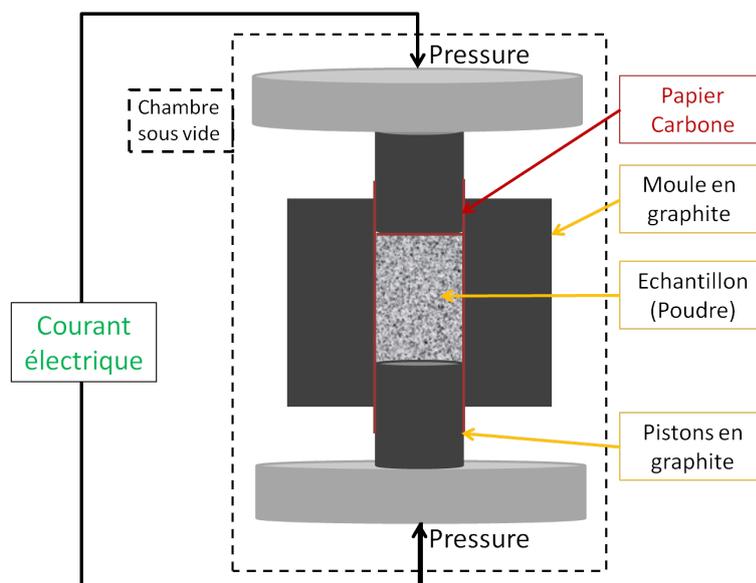


FIGURE 6.20: Dispositif de frittage par Spark Plasma Sintering.

Les moules utilisés pour ces composés sont des moules en graphites d'un diamètre de 15 mm (ou 20 mm) dans lesquels la poudre à densifier est placée entre deux pistons, protégée par du papier carbone.

Les matériaux sont ensuite frittés à une température T_3 ($T_2 - 25K$) pendant 10 min sous une pression uniaxiale de 100MPa, sous argon. La température de frittage est volontairement abaissée de 25K par rapport à la température de recuit car pour des diamètres de moules supérieurs à 10mm, il est possible d'avoir un faible gradient de température au sein du moule qui peut entraîner la vaporisation de certains éléments. Les pastilles obtenues sont denses à plus de 95%. De plus, l'étude par diffraction des rayons X des composés ainsi frittés montre que la phase de type BiCuSeO est toujours majoritaire (figure 1.1).

Néanmoins, les diffractogrammes des échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$, pour lesquels x est inférieur à 0,50, ont montré que certains pics de diffraction présentent un léger épaulement, qui est l'expression de la présence de plusieurs stœchiométries au sein du composé (figure 6.21). Ces résultats s'expliquent par le fait que pour ces échantillons, le pourcentage de sélénium dans la structure est supérieur à celui du tellure, la température du second traitement thermique est donc trop faible pour une réactivité totale du sélénium. Néanmoins, la possible vaporisation du tellure pur limite l'augmentation de la température du second traitement thermique. Il est donc nécessaire de réaliser un recuit post-SPS à 873K afin d'optimiser la cristallinité des échantillons et d'obtenir une stœchiométrie unique pour chaque échantillon.

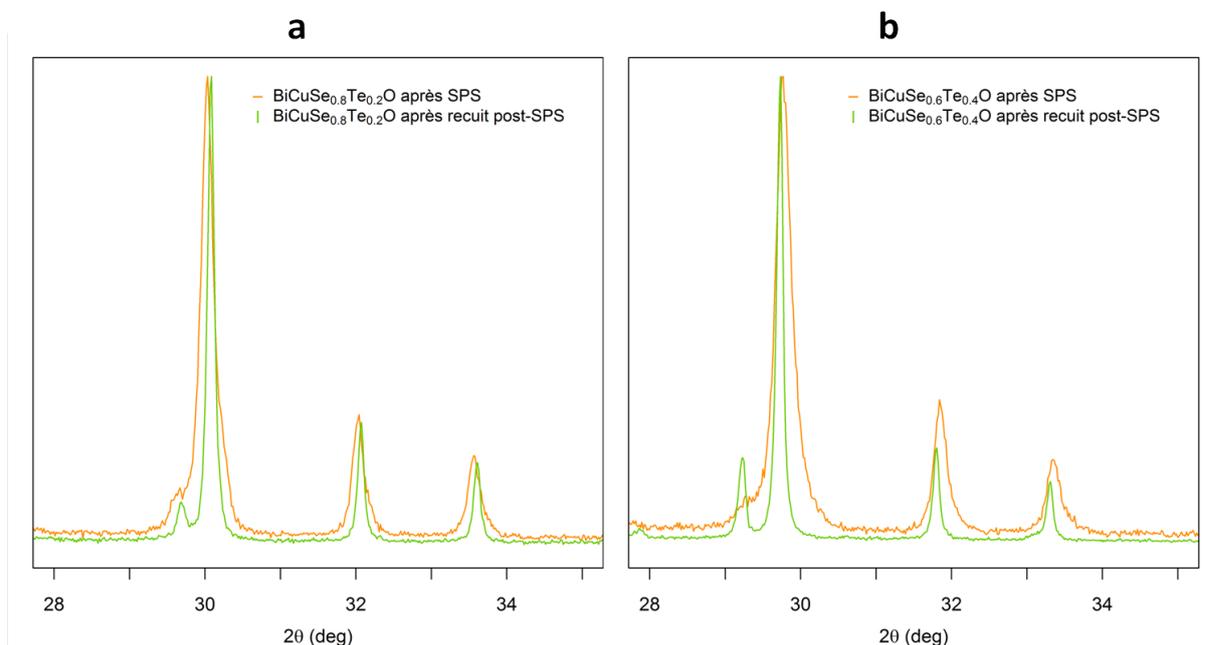


FIGURE 6.21: Comparaison des diagrammes de diffractions après SPS et après un recuit post-SPS pour $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuSeO}$ (a) et $\text{Bi}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CuSeO}$ (b).

Bibliographie

▪

Bibliographie

- [1] T. Seebeck *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* **265**, p. 1822, 1821.
- [2] J. C. Peltier *Annales de Chimie* **56**, p. 371, 1834.
- [3] W. Thomson *Mathematical and Physical Papers* **1**, p. 175, 1851.
- [4] W. Thomson *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* **91**, 1851.
- [5] A.-M. Zhara and J.-C. Matthieu, “Thermodynamique des processus irréversibles,” *Techniques de l’Ingenieur* **A228**, p. 25, 1989.
- [6] L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes I,” *Physical Review* **37**, p. 405, 1931.
- [7] L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes II,” *Physical Review* **38**, p. 2265, 1931.
- [8] E. Altenkirch *Physikalische Zeitschrift* **10**, p. 560, 1909.
- [9] E. Altenkirch *Physikalische Zeitschrift* **12**, p. 920, 1910.
- [10] G. A. Slack, “New material and performance limits for thermoelectric cooling,” in *CRC Handbook on Thermoelectrics*, D. M. Rowe, ed., p. 407, CRC Press, 1995.
- [11] J. C. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics, basic principles and new materials developments*, Springer, 2001.

-
- [12] G. D. Mahan, B. C. Sales, and J. Sharp, "Thermoelectric materials : new approaches to an old problem," *Physics Today* **50**, p. 42, 1997.
- [13] J. O. Sofo and G. D. Mahan, "Electronic structure of CoSb_3 : A narrow-band-gap semiconductor," *Physical Review B* **58**, p. 15620, 1998.
- [14] A. Ioffe in *Semiconductors, Thermoelements and Thermoelectric cooling*, 1957.
- [15] C. H. L. Goodman, "The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **6**, p. 305, 1958.
- [16] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, "The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration," *British Journal of Applied Physics* **5**, p. 386, 1954.
- [17] W. M. Yim and A. Amith, "Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling," *Solid-State Electronics* **15**, p. 1141, 1972.
- [18] B. Lenoir, H. Scherrer, and T. Caillat, "An overview of recent developpements for BiSb alloys," in *Recent Trends in Thermoelectric Materials*, T. Tritt, ed., **69**, p. 101, Academic Press, San Diego, 2001.
- [19] O. Yamashita and S. Tomiyoshi, "Effect of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride compounds," *Japanese Journal of Applied Physics* **42**, p. 492, 2003.
- [20] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric refrigeration*, Plenum Press, 1964.
- [21] Z. H. Dughaish, "Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation," *Physica B* **322**, p. 205, 2002.
- [22] H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde, and G. J. Snyder, "Heavily doped p-type PbSe with high thermoelectric performance : An alternative for PbTe," *Advanced Materials* **23**, p. 1366, 2011.
- [23] J. Sharp, "Some properties of Ge-Te based thermoelectric materials," in *International Conference on Thermoelectrics*, **22**, p. 267, (La Grande Motte, France), 2003.
- [24] B. Abeles, D. S. Beers, G. D. Cody, and J. P. Dismukes, "Thermal conductivity of Ge-Si alloys at high temperatures," *Physical Review* **125**, p. 44, 1962.
- [25] O. Yamashita and N. Sadatomi, "Thermoelectric properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x < 0.10$) with alloy and dopant segregations," *Journal of Applied Physics* **88**(1), p. 245, 2000.
- [26] L. D. Hicks and M. S. Dresseulhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Physical Review B* **47**, p. 12727, 1993.
- [27] L. D. Hicks and M. S. Dresseulhaus, "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor," *Physical Review B* **47**, p. 16631, 1993.
- [28] M. C. Harman, D. L. Spears, and M. P. Walsh, "PbTe/Te superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit," *Journal of Electronic Materials* **28**, 1999.
- [29] M. C. Harman, P. J. Taylor, D. L. Spears, and M. P. Walsh, "Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT," *Journal of Electronic Materials* **29**, 1999.
- [30] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nature* **413**, p. 597, 2001.
- [31] M. Winkler, X. Liu, U. Schurmann, J. D. Konig, L. Kienle, W. Bensch, and H. Böttner, "Current status in fabrication, structural and transport property characterization, and theoretical understanding of Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 superlattice systems," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **638**, 2012.

- [32] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, "Transport properties of pure and doped MNiSn ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$)," *Physical Review B* **59**, p. 8615, 1999.
- [33] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, and C. Uher, "Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds," *Applied Physics Letters* **79**, p. 4165, 2001.
- [34] Q. Shen, L. Zhang, T. Goto, and T. Hirai, "Thermoelectric properties of ZrNiSn based half-Heusler compounds by solid state reaction method," *Journal of Materials Science Letters* **20**, p. 2197, 2001.
- [35] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman, "Semiconducting Ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications," *Applied Physics Letters* **73**, p. 178, 1998.
- [36] A. Saramat, G. Svensson, A. E. C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, and G. D. Stucky, "Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$," *Journal of Applied Physics* **99**, p. 023708, 2006.
- [37] H. Kleinke, "New bulk materials for thermoelectric power generation : Clathrates and complex antimonides," *Chemistry of Materials* **22**(3), p. 604, 2010.
- [38] M. Christensen, S. Johnsen, and B. B. Iversen, "Thermoelectric clathrates of type I," *Dalton Transactions* **39**, p. 978, 2010.
- [39] Y. Yongkwan Dong, P. Puneet, T. Tritt, and G. S. Nolas, "High temperature thermoelectric properties of p-type skutterudites $\text{Yb}_x\text{Co}_3\text{FeSb}_{12}$," *Physica Status Solidi RRL* **7**(6), p. 418, 2013.
- [40] M. Puyet, A. Dauscher, B. Lenoir, M. Dehmas, C. Stiewe, E. Muller, and J. Hejtmanek, "Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled $\text{Ca}_y\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ skutterudites," *Journal of Applied Physics* **97**, p. 083712, 2005.
- [41] M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Dehmas, C. Stiewe, and E. Muller, "High temperature transport properties of partially filled $\text{Ca}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites," *Journal of Applied Physics* **95**, p. 4852, 2004.
- [42] J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, L. Chen, X. Tang, and T. Hirai, "Thermoelectric properties of the n-type filled skutterudite $\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ doped with Ni," *Journal of Applied Physics* **91**, p. 3698, 2002.
- [43] X. Tang, H. Li, Q. Zhang, M. Niino, and T. Goto, "Synthesis and thermoelectric properties of double-atom-filled skutterudite compounds $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$," *Journal of Applied Physics* **100**, p. 123702, 2006.
- [44] X. Tang, Q. Zhang, L. Chen, T. Goto, and T. Hirai, "Synthesis and thermoelectric properties of p-type- and n-type-filled skutterudite $\text{R}_y\text{M}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($\text{R} : \text{Ce}, \text{Ba}, \text{Y}$; $\text{M} : \text{Fe}, \text{Ni}$)," *Journal of Applied Physics* **97**, p. 093712, 2005.
- [45] G. S. Nolas, G. A. Slack, and S. B. Schujman in *Semiconductors and Semimetals : Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*, A. Press, ed., **69**, p. 255, 2001.
- [46] E. S. Toberer, C. Cox, S. R. Brown, S. Ikeda, A. May, S. M. Kauzlarich, and G. J. Snyder, "Traversing the metal-insulator transition in a zintl phase : Rational enhancement of thermoelectric efficiency in $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$," *Advanced Functional Materials* **22**, p. 2795, 2008.
- [47] E. S. Toberer, A. May, and G. J. Snyder, "Zintl chemistry for designing high efficiency thermoelectric materials," *Chemistry of Materials* **22**, p. 624, 2010.

- [48] C. Cox, E. S. Toberer, S. Levchenko, S. R. Brown, G. J. Snyder, A. Navrotsky, and S. M. Kauzlarich, "Structure, heat capacity, and high-temperature thermal properties of $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$," *Chemistry of Materials* **21**, p. 1354, 2009.
- [49] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, and G. J. Snyder, "Zintl phases for thermoelectric devices," *Dalton Transactions*, p. 2099, 2007.
- [50] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, and G. J. Snyder, " $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: New high efficiency thermoelectric material for power generation," *Chemistry of Materials* **18**, p. 1873, 2006.
- [51] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, "Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals," *Physical Review B* **56**, p. R12686, 1997.
- [52] R. Funahashi, I. Matsubara, and S. Sodeoka, "Thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ polycrystalline materials," *Applied Physics Letters* **76**, p. 2385, 2000.
- [53] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, and H. Yamada, "High temperature thermoelectric properties of oxide $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$," *Journal of Materials Chemistry* **9**, p. 1659, 1999.
- [54] M. Ohtaki and E. Maeda, "Microstructures and thermoelectric properties of NaCo_2O_4 prepared by double-step sintering," *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **47**(11), p. 1159, 2000.
- [55] D. Wang, L. Chen, Q. Yao, and J. Li, "High-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ with Eu substitution," *Solid State Communications* **129**(9), p. 615, 2004.
- [56] M. Ohtaki, K. Araki, and K. Yamamoto, "High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics," *Journal of Electronic Materials* **38**(7), p. 1234, 2009.
- [57] D. Berardan, E. Guilmeau, A. Maignan, and B. Raveau, " In_2O_3 : Ge, a promising n-type thermoelectric oxide composite," *Solid State Communications* **146**(1-2), p. 97, 2008.
- [58] M. L. Liu, F. Q. Huang, L. D. Chen, and I. W. Chen, "A wide-band-gap p-type thermoelectric material based on quaternary chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{ZnSnQ}_4$ (Q = S, Se)," *Applied Physics Letters* **94**, p. 202103, 2009.
- [59] X. Y. Shi, F. Q. Huang, M. L. Liu, and L. D. Chen, "Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$," *Applied Physics Letters* **94**, p. 122103, 2009.
- [60] K. Ueda and H. Hosono, "Band gap engineering, band edge emission, and p-type conductivity in wide-gap $\text{LaCuOS}_{1-x}\text{Se}_x$ oxychalcogenides," *Journal of Applied Physics* **91**, p. 4768, 2002.
- [61] K. Ueda, S. Inoue, M. Hirose, H. Kawazoe, and H. Hosono, "Transparent p-type semiconductor : LaCuOS layered oxysulfide," *Applied Physics Letters* **77**(17), p. 2701, 2000.
- [62] H. Hiramatsu, H. Yanagi, T. Kamiya, K. Ueda, M. Hirano, and H. Hosono, "Crystal structures, optoelectronic properties and electronic structures of layered oxychalcogenides MCuOCh (M = Bi, La ; Ch = S, Se, Te) ; effects of electronic configurations of M^{3+} ions," *Chemistry of Materials* **20**, p. 326, 2008.
- [63] V. Johnson and W. Jeitchko, " ZrCuSiAs a "filled" PbFCl type," *Solid State Chemistry* **11**, p. 161, 1974.
- [64] M. Palazzi, C. Carcaly, and J. Flahaut, "Un nouveau conducteur ionique (LaO) AgS ," *Journal of Solid State Chemistry* **35**, p. 150, 1980.

- [65] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, "Iron-based layered superconductor : LaOF_xFeP," *Journal of the American Chemical Society* **128**, p. 10012, 2006.
- [66] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, "Iron-based layered superconductor LaO_{1-x}F_xFeAs (x = 0.05-0.12) with T_c = 26K," *Journal of the American Chemical Society* **130**, p. 3296, 2008.
- [67] Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao, "Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides ReFeAsO_{1-delta} (Re = rare-earth metal) without fluorine doping," *EuroPhysics Letters* **83**, p. 17002, 2008.
- [68] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, and Z. Xu, "Thorium doping induced superconductivity up to 56K in Gd_{1-x}Th_xFeAsO," *EuroPhysics Letters* **83**, p. 67006, 2008.
- [69] M. Palazzi and S. Jaulmes, "Structure du conducteur ionique (LaO)AgS," *Acta Crystallographica B* **37**, p. 1337, 1981.
- [70] A. M. Kusainova, P. S. Berdonosov, L. G. Akselrud, L. N. Kholodkovskaya, V. A. Dlogikh, and B. A. Popovkin, "New layered compounds with the general composition (MO)(CuSe), where M = Bi, Nd, Gd, Dy and BiCuOS : syntheses and crystal structure," *Journal of Solid State Chemistry* **112**, p. 189, 1994.
- [71] P. S. Berdonosov, A. M. Kusainova, L. N. Kholodkovskaya, V. A. Dlogikh, L. G. Akselrud, and B. A. Popovkin, "Powder X-Ray and IR studies of the new oxyselenides MOCuSe (M = Bi, Gd, Dy)," *Journal of Solid State Chemistry* **118**, p. 74, 1995.
- [72] K. Ueda, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, "Single-atomic-layered quantum wells built in wide-gap semiconductors LnCuOCh (Ln = lanthanide, Ch = chalcogen)," *Physical Review B* **69**(15), p. 155305, 2004.
- [73] K. Ueda, K. Takafuji, H. Hiramatsu, H. Ohta, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Electrical and optical properties and electronic structures of LnCuOS (Ln = La-Nd)," *Chemistry of Materials* **15**, p. 3692, 2003.
- [74] Y. Takano, K. Yahagi, and K. Sekizawa, "The new conductive oxysulfides [(La_{1-x}Sr_x)O]CuS containing a Cu-layer," *Physica B* **206-207**, p. 764, 1995.
- [75] S. Koyano, K. Takase, Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, O. Shoji, K. Sato, Y. Takahashi, Y. Takano, and K. Sekizawa, "Structural studies of Ca and transition metal co-doped system (La_{1-x}Ca_xO)Cu_{1-x}M_xS (M = Mn, Co, Ni, Zn)," *Journal of Alloys and Compounds* **408-412**, p. 95, 2006.
- [76] K. Takase, T. Shimizu, K. Makihara, Y. Takahashi, Y. Takano, K. Sekizawa, Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, and A. Utsumi, "Structural defects effect on ferromagnetism of layered oxysulfide (La_{1-x}Ca_xO)Cu_{1-x}Ni_xS," *Physica B* **329-333**, p. 961, 2003.
- [77] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, "Wide gap p-type degenerate semiconductor : Mg-doped LaCuOSe," *Thin Solid Films* **445**(2), p. 304, 2003.
- [78] I. Shein and A. Ivanovskii, "Electronic band structure and inter-atomic bonding in tetragonal BiOCuS as a parent phase for novel layered superconductors," *Solid State Communications* **150**, p. 640, 2010.
- [79] L. D. Zhao, D. Berardan, Y. L. Pei, C. Byl, L. Pinsard-Gaudart, and N. Dragoe, "Bi_{1-x}Sr_xCuOSe oxyselenides as promising thermoelectric materials," *Applied Physics Letters* **97**(9), p. 092118, 2010.

- [80] J. Rodriguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Physica B* **192**(1), p. 55, 1993.
- [81] C. Byl, D. Bérardan, and N. Dragoe, "Experimental setup for measurements of transport properties at high temperature and under controlled atmosphere," *Measurement Science and Technology* **23**, p. 035603, 2012.
- [82] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin in *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [83] R. Bachmann, F. J. DiSalvo, T. H. Gelaballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas, and R. B. Zubeck, "Heat capacity measurements on small samples at low temperatures," *Review of Scientific Instruments* **43**, p. 205, 1972.
- [84] J. Hwang, K. J. Lin, and C. Tien, "Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter," *Review of Scientific Instruments* **68**(1), p. 94, 1997.
- [85] R. G. Parr and W. Wang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [86] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, and C. M. Zicovich-Wilson *Zeitschrift für Kristallographie* **220**, p. 571, 2005.
- [87] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, and M. Llunell *CRYSTAL09 User's Manual*, 2009.
- [88] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A* **38**, p. 3098, 1988.
- [89] A. D. Becke, "Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *Journal of Chemical Physics* **98**, p. 5648, 1993.
- [90] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review B* **37**, p. 785, 1988.
- [91] "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for main group elements Na to Bi,"
- [92] F. Corà, "The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry : the case of BaTiO₃," *Molecular Physics* **103**, p. 2483, 2005.
- [93] K. Doll and N. M. Harrison, "Chlorine adsorption on the Cu(111) surface," *Chemical Physics Letters* **317**, p. 282, 2000.
- [94] D. Zou, S. Xie, Y. Liu, J. Lin, and J. Li, "Electronic structures and thermoelectric properties of layered oxychalcogenides BiCuOCh (Ch = S, Se and Te) : First-principles calculations," *Journal of Materials Chemistry A*, 2013.
- [95] H. Hiramatsu, Y. Kamihara, H. Yanagi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Layered mixed-anion compounds : epitaxial growth, active function exploration, and device application," *Journal of the European Ceramic Society* **29**(2), p. 245, 2009.
- [96] H. Ohta, Y. Mune, K. Koumoto, T. Mizoguchi, and Y. Ikuhara, "Critical thickness for giant thermoelectric seebeck coefficient of 2° confined in SrTiO₃/SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ superlattices," *Thin Solid Films* **516**, p. 5916, 2008.

- [97] T. Ohtani, Y. Tachibana, and F. Fujii, “Electrical properties of layered copper oxyselenides (BiO)Cu_{1-x}Se and (Bi_{1-x}Sr_xO)CuSe,” *Journal of Alloys and Compounds* **262-263**, p. 175, 1997.
- [98] M. McGuire, A. D. Christianson, A. S. Sefat, B. C. Sales, M. D. Lumsden, R. Jin, E. A. Payzant, D. Mandrus, Y. Luan, V. Keppens, V. Varadarajan, J. W. Brill, R. P. Hermann, M. T. Sougrati, F. Grandjean, and G. J. Long, “Phase transitions in LaFeAsO : structural, magnetic, elastic, and transport properties, heat capacity and Mössbauer spectra,” *Physical Review B* **78**(9), p. 094517, 2008.
- [99] V. A. Chatov, T. P. Iorga, and P. N. Inglizyan, “Ionic conductivity and diffusion of copper in copper selenide,” *Soviet Physics : Semiconductors* **14**(4), p. 474, 1980.
- [100] V. A. Chatov, T. P. Iorga, and P. N. Inglizyan *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **14**, p. 807, 1980.
- [101] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” *Nature Materials* **7**, pp. 105–114, 2008.
- [102] X. B. Zhao, X. H. Ji, Y. H. Zhang, T. J. Zhu, J. P. Tu, and X. B. Zhang, “Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites,” *Applied Physics Letters* **86**, p. 062111, 2005.
- [103] J. He, J. R. Sootsman, L. Xu, S. Girard, J.-G. Zheng, M. G. Kanatzidis, and V. P. Dravid, “Anomalous electronic transport in dual-nanostructured lead telluride,” *Journal of the American Chemical Society* **133**, p. 8786, 2011.
- [104] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, S. Sodeoka, and H. Yamada, “Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials Ca_{3-x}Bi_xCo₄O_{9+delta} (0.0 < x < 0.75),” *Chemistry of Materials* **12**, 2000.
- [105] D. Bessas, I. Sergueev, H.-C. Wille, J. Persson, D. Ebling, and R. P. Hermann, “Lattice dynamics in Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ : Te and Sb density of phonon states,” *Physical Review B* **86**(22), p. 224301, 2012.
- [106] B. L. Luang and M. Kaviani, “Ab initio and molecular dynamics predictions for electron and phonon transport in bismuth telluride,” *Physical Review B* **77**, p. 125209, 2008.
- [107] C. Barreteau, D. Berardan, E. Amzallag, L. Zhao, and N. Dragoë, “Structural and electronic transport properties in Sr-doped BiCuOSe,” *Chemistry of Materials* **24**, p. 3168, 2012.
- [108] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica* **A32**, p. 751, 1976.
- [109] Y. Liu, L. D. Zhao, Y. Liu, J. Lan, W. Xu, F. Li, B. P. Zhang, D. Berardan, N. Dragoë, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, J.-F. Li, and H. Zhu, “Remarkable enhancement in thermoelectric performance of BiCuSeO by Cu deficiencies,” *Journal of the American Chemical Society* **133**, p. 20112, 2011.
- [110] J.-P. Fleurial, T. Caillat, and A. Borshchevsky, “Skutterudites : an update,” in *Proceedings of the XVI International Conference on Thermoelectrics*, (Dresden, Germany), 1997.
- [111] J. Dong, H. Zhang, G. Xu, Z. Li, G. Li, W. Hu, D. Wu, G. Chen, X. Dai, J. Luo, Z. Fang, and N. Wang, “Competing orders and spin-density-waves instability in La(O_{1-x}F_x)FeAs,” *EuroPhysics Letters* **83**, p. 27006, 2008.
- [112] A. S. Sefat, M. McGuire, B. C. Sales, R. Jin, J. Y. Howe, and D. Mandrus, “Electronic correlations in the superconductor LaFeAsO_{0.89}F_{0.11} with low carrier density,” *Physical Review B* **77**, p. 174503, 2008.

- [113] A. Ubaldini, E. Giannini, C. Senatore, and D. Van der Marel, "BiCuOS : a new superconducting compounds with oxypnictide-related structure," *Physica C* **470**, p. S356, 2010.
- [114] W. A. Phelan, D. C. Wallace, K. E. Arpino, J. R. Neilson, K. J. Livi, C. R. Seabourne, A. J. Scott, and T. M. McQueen, "Stacking variants and superconductivity in the Bi-O-Se system," *Journal of the American Chemical Society* **135**, p. 5372, 2013.
- [115] J. Li, J. Sui, Y. Pei, C. Barreateau, D. Berardan, N. Dragoe, and L.-D. Zhao, "Thermoelectric properties of Mg doped BiCuSeO oxyselenides," *Journal of Alloys and Compounds* **551**, p. 649, 2013.
- [116] Y. L. Pei, J. He, J.-F. Li, F. Li, Q. Liu, W. Pan, C. Barreateau, D. Berardan, N. Dragoe, and L.-D. Zhao, "High thermoelectric performance of oxyselenides : intrinsically low thermal conductivity of Ca-doped BiCuSeO," *NPG Asia Materials* **5**, 2013.
- [117] J. Li, J. Sui, Y. Pei, C. Barreateau, D. Berardan, N. Dragoe, W. Cai, J. He, and L.-D. Zhao, "High thermoelectric figure of merit $ZT > 1$ in Ba heavily doped BiCuSeO oxyselenides," *Energy and Environmental Science* **5**, p. 8543, 2012.
- [118] L. Pan, D. Berardan, L.-D. Zhao, C. Barreateau, and N. Dragoe, "Influence of Pb doping on the electrical transport properties of BiCuSeO," *Applied Physics Letters* **102**, p. 023902, 2013.
- [119] D. Berardan, L. Zhao, C. Barreateau, and N. Dragoe, "Low temperature transport properties of the BiCuSeO system," *Physica Status Solidi A* **209**(11), p. 2273, 2012.
- [120] P. G. Klemens, "Thermal resistance due to point defects at high temperatures," *Physical Review* **119**, p. 507, 1960.
- [121] J. Callaway and H. C. Von Bayer, "Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity," *Physical Review* **120**, p. 1149, 1960.
- [122] J. Callaway, "Model for lattice thermal conductivity at low temperature," *Physical Review* **113**, p. 1046, 1959.
- [123] B. Abeles, "Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures," *Physical Review* **131**, p. 1906, 1963.
- [124] A. Richard, J. Russell, A. Zukatayev, L. Zakharov, D. Keszler, and J. Tate, "Synthesis, structure and optical properties of BiCuOCh (Ch = S, Se, Te)," *Solid State Chemistry* **187**, p. 15, 2012.
- [125] V. Pelé, C. Barreateau, D. Berardan, L.-D. Zhao, and N. Dragoe, "Direct synthesis of BiCuChO-type oxychalcogenides by mechanical alloying," *Journal of Solid State Chemistry* **203**, p. 187, 2013.
- [126] B. Iversen, "Fulfilling thermoelectric promises : b-Zn₄Sb₃ from materials research to power generation," *Journal of Materials Chemistry* **20**, p. 10778, 2010.
- [127] J. Leszczynski, K. T. Wojciechowski, and A. L. Malecki, "Studies on thermal decomposition and oxidation of CoSb₃," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **105**, p. 211, 2011.
- [128] H. H. Saber, M. S. El-Genk, and T. Caillat, "Tests results and performance comparisons of coated and un-coated skutterudite based segmented unicouples," *Energy Conversion and Management* **47**, p. 174, 2006.
- [129] H. H. Saber, M. S. El-Genk, and T. Caillat, "Tests results of skutterudite based thermoelectric unicouples," *Energy Conversion and Management* **48**, p. 555, 2007.

Table des figures et des tableaux

▪

Table des figures

1.1	Dispositif expérimental permettant de mesurer le pouvoir thermoélectrique.	4
1.2	Effet Peltier : passage d'un courant I à travers une jonction entre deux matériaux a et b.	4
1.3	Effet Thomson : barreau traversé par un courant électrique I et soumis à un gradient de température.	5
1.4	Schéma d'un module unitaire configuré pour la génération d'électricité (gauche) et la réfrigération (droite).	7
1.5	Evolution du rendement de conversion en fonction du facteur de mérite. . .	9
1.6	Variations à 300K du pouvoir thermoélectrique, de la résistivité électrique, de la conductivité thermique et du facteur de mérite, Z , en fonction de la concentration de porteurs de charges.	11
1.7	Evolution du facteur de mérite adimensionnel (ZT) en fonction du temps pour les principaux matériaux thermoélectrique. (B. Lenoir, Ecole thématique de Thermoélectricité, Juillet 2012, Ventron).	16
1.8	Structure cristallographique pour BiCuChO et tétraèdre CuCh_4	20
2.1	Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon.	27
2.2	Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique à basse température. . .	29
2.3	Dispositif de mesure de la résistivité électrique à basse température. . . .	30
2.4	Dispositif de mesure de la résistivité de Hall (échantillon).	32
2.5	Mesure de la chaleur spécifique.	33

2.6	Mesure de la diffusivité thermique.	35
3.1	Diagramme de diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld de BiCuSeO à 300K.	42
3.2	Structure cristallographique de BiCuSeO et tétraèdre CuSe ₄	43
3.3	Représentation schématique des interactions au sein de la structure.	45
3.4	Densité d'état calculée pour BiCuSeO.	46
3.5	Structure de bande électronique et zone de Brillouin pour BiCuSeO.	47
3.6	Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique pour BiCuSeO.	49
3.7	Evolution de la position du pic [110] en fonction de la température pour BiCuSeO (les pics sont décalés en 2θ pour se superposer).	50
3.8	Evolution des paramètres de maille issus de l'analyse des résultats de diffraction des neutrons en fonction de la température.	51
3.9	Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température.	52
3.10	Evolution de la conductivité thermique totale, de réseau et électronique en fonction de la température.	53
3.11	Evolution en fonction de la température du facteur de puissance (a) et du facteur de mérite (b).	55
4.1	Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons de la série Bi _{1-x} Sr _x CuSeO.	60
4.2	a : Evolution des paramètres de maille, a et c , en fonction de la fraction de strontium; b : Evolution des positions atomiques, z_{Bi} et z_{Se} , en fonction de la fraction de strontium.	61
4.3	a : Evolution de la longueur de liaison Cu-Se et de la distance entre les plans cuivre et sélénium en fonction de la fraction de strontium; b : Evolution de l'angle α (Se-Cu-Se) en fonction de la fraction de strontium.	62
4.4	Evolution de la concentration de porteurs de charges (expérimentale et nominale) et de la mobilité de Hall en fonction de la fraction de strontium à 300K.	64
4.5	Evolution de la mobilité de Hall en fonction de la température pour Bi _{1-x} Sr _x CuSeO.	65
4.6	Evolution de la résistivité électrique (gauche) et du pouvoir thermoélectrique (droite) en fonction de la température pour les échantillons de la série Bi _{1-x} Sr _x CuSeO.	67
4.7	Evolution à 300K de la conductivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et du facteur de puissance en fonction de la fraction de strontium.	67
4.8	Dépendance en température de la chaleur spécifique Cp pour Bi _{0,85} Sr _{0,15} CuSeO et régression linéaire $Cp/T = f(T^2)$ à basse température.	68
4.9	Evolution du coefficient de Sommerfeld et de la densité d'états au niveau de Fermi en fonction de la fraction de strontium.	69
4.10	Evolution de la résistivité électrique de Bi _{1-x} Sr _x CuSeO en fonction de la température et du champ magnétique pour trois compositions différentes : x = 0,1, x = 0,35 et x = 0,15.	70
4.11	Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un champ magnétique de 50G pour Bi _{0,85} Sr _{0,15} CuSeO.	71
4.12	Evolution de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique des échantillons de la série Bi _{1-x} Sr _x CuSeO en fonction de la température.	73
4.13	Evolution du facteur de puissance en fonction de la température pour les échantillons de la série Bi _{1-x} Sr _x CuSeO.	73

4.14	Evolution de la conductivité thermique (contribution électronique, contribution des phonons et totale) en fonction de la température pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$.	74
4.15	Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les échantillons de la série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$.	75
4.16	Evolution de la concentration de porteurs de charges en fonction de l'ion dopant A^{2+} pour $\text{Bi}_{1-x}A_x\text{CuSeO}$.	76
4.17	Evolution du facteur de puissance optimal, à 873K, en fonction de l'ion dopant A^{2+} pour $\text{Bi}_{1-x}A_x\text{CuSeO}$.	77
4.18	Dépendance en température de facteur de mérite, ZT , pour les différents dopants. Pour chaque série x correspond à la composition pour laquelle ZT est maximum.	79
5.1	Modélisation de la résistivité thermique pour $\text{Cu}(\text{Se},\text{Te})$ en fonction de la composition à plusieurs températures.	87
5.2	Comparaison des diffractogrammes pour les échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.	89
5.3	a : Evolution des paramètres de maille, a et c , en fonction de la fraction de tellure dans $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$; b : Evolution de la position atomique, z_{Bi} , en fonction de la fraction de tellure.	89
5.4	a : Evolution de la longueur de liaison $\text{Cu}-\text{Ch}$ et de la distance entre les plans cuivre et chalcogène en fonction de la fraction de tellure; b : Evolution de l'angle $\alpha(\text{Ch}-\text{Cu}-\text{Ch})$ en fonction de la fraction de tellure.	91
5.5	Densité d'états au niveau de Fermi pour BiCuTeO .	94
5.6	Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour BiCuTeO à 0T et 9T.	95
5.7	Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour les échantillons de la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.	96
5.8	Evolution de la résistivité électrique en fonction de la fraction de tellure à 300K pour les échantillons de la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.	97
5.9	Représentation du comportement semi-conducteur des échantillons de la série $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ pour des fractions de tellure comprises entre 0,1 et 0,5 avec leur régression linéaire; b : Energie d'activation en fonction de la fraction de tellure.	98
5.10	Evolution des propriétés structurales et électroniques (a : évolution des paramètres de maille a et c ; b : évolution de l'angle $\text{Ch}-\text{Cu}-\text{Ch}$; c : évolution de la résistivité électrique) en fonction de la fraction de tellure pour la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$; d : évolution de la résistivité électrique en fonction de la température.	99
5.11	Evolution du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la fraction de tellure pour les échantillons de la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ à 300K; Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour $\text{BiCuSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}\text{O}$.	100
5.12	Evolution du facteur de puissance (PF) en fonction de la fraction de tellure pour les échantillons de la solution solide $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ à 300K.	101
5.13	Evolution du pouvoir thermoélectrique (S) et du facteur de puissance(PF)à 300K en fonction de la fraction de tellure pour la solution solide $\text{Bi}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$.	102
6.1	Diagrammes de diffraction X pour BiCuSeO en fonction du temps de broyage (400rpm, ratio 1/4).	109

6.2	Diagramme de diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld de BiCuSeO (400rpm, ratio 1/4, 6h).	110
6.3	Diagramme de diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld de BiCuSeO (400rpm, ratio 1/4, 7,5h).	110
6.4	Analyse DSC de BiCuSeO (400rpm, ratio 1/4, 7,5h), les flèches indiquent les températures théoriques de fusion et de décomposition.	111
6.5	Clichés MEB de BiCuSeO après SPS (400rpm, ratio 1/4, 7,5h).	112
6.6	Diagramme de diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld de BiCuSeO après SPS.	113
6.7	Evolution de la fraction molaire de BiCuSeO en fonction du temps de broyage pour des vitesses de broyage et des ratios m(poudre)/m(billes) donnés.	114
6.8	Evolution des paramètres de mailles a et c en fonction de la fraction de barium pour $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$	115
6.9	Analyse thermogravimétrique de 300K à 873K pour BiCuSeO sous air.	118
6.10	Diagramme de diffraction X (sur poudre) de BiCuSeO après un cycle thermique de 300K à 873K sous air.	118
6.11	Cliché MEB de BiCuSeO bulk oxydé à 573K pendant 48h sous air.	120
6.12	Diagramme de diffraction X en incidence rasante avec un angle de 0,8 de BiCuSeO (bulk) oxydé à 573K pendant 168h sous air.	121
6.13	Analyse thermogravimétrique pour BiCuSeO à 673K pendant 24h et 48h sous air.	122
6.14	Cliché MEB de BiCuSeO bulk oxydé à 673K pendant 48h sous air.	122
6.15	Analyse thermogravimétrique pour BiCuSeO à 573K, 673K, 723K et 773K pendant 48h sous air.	123
6.16	Superposition des diffractogrammes de rayons X (Goniomètre) de BiCuSeO (bulk) oxydé à 573K pendant 168h et à 673K, 723K et 773K pendant 48h sous air.	124
6.17	Cliché MEB de BiCuSeO bulk oxydé à 773K pendant 48h sous air.	125
6.18	Diagramme de diffraction de poudre d'un mélange de précurseur de BiCuTeO après un traitement thermique de 6h à 623K.	136
6.19	Comparaison des diagrammes de diffractions pour BiCuSeO, après le second traitement thermique à 973K pour des durées t.	137
6.20	Dispositif de frittage par Spark Plasma Sintering.	138
6.21	Comparaison des diagrammes de diffractions après SPS et après un recuit post-SPS pour $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuSeO}$ (a) et $\text{Bi}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CuSeO}$ (b).	139

Liste des tableaux

3.1	Caractéristiques cristallographiques principales du composé BiCuSeO. . . .	43
3.2	Recouvrement des populations de Mulliken et distances interatomiques obtenues par le calcul pour BiCuSeO.	44
4.1	Paramètres de mailles pour Bi _{1-x} Sr _x CuSeO.	61
5.1	Paramètres de modélisation pour la solution solide BiCuSeO-BiCuTeO. . .	86
5.2	Paramètres de maille pour BiCuSe _{1-x} Te _x O.	90
5.3	Valences calculées pour BiCuTeO.	92
5.4	Recouvrement des populations de Mulliken et distances interatomiques obtenues par le calcul pour BiCuTeO.	93
6.1	Propriétés de transport électrique des échantillons obtenus par broyage mécanique et par synthèse classique.	116
6.2	Isothermes réalisées pour l'étude de stabilité de BiCuSeO sous air.	119
6.3	Précurseurs pour la synthèse de BiCuSeO	135

Publications et Communications

■

Listes des publications

Contributions significatives :

- **C. Barreteau**, L. Pan, Y-L. Pei, L-D. Zhao, D. Bérardan, N. Dragoe, *Functional Materials Letters*, accepted (2013) : *Oxychalcogenides as new efficient p-type thermoelectrics material*.
- **C. Barreteau**, D. Bérardan, E. Amzallag, L.-D. Zhao, N. Dragoe, *Chemistry of Materials*, 24 (2012), 3168-3178 : *Structural and transport properties in Sr-doped BiCuSeO*.
- **C. Barreteau**, D. Bérardan, L.-D. Zhao, N. Dragoe, *Journal of Material Chemistry A*, 1 (2013), 2921-2926 : *Influence of Te substitution on the structural and electronic transport properties of thermoelectric BiCuSeO*.
- V. Pelé, **C. Barreteau**, D. Bérardan, L.-D. Zhao, N. Dragoe, *Journal of Solid State Chemistry*, 203 (2013), 187-191 : *Direct synthesis of BiCuChO-type oxychalcogenides by mechanical alloying*.
- L. Pan, D. Bérardan, L.-D. Zhao, **C. Barreteau**, N. Dragoe, *Applied Physics Letters*, 102 (2013), 023902(5) : *Influence of Pb doping on the electrical transport properties of BiCuSeO*.
- D. Bérardan, L.-D. Zhao, **C. Barreteau**, N. Dragoe, *Physica Status Solidi A*, 209 (2012), 2273-2276 : *Low temperature transport properties of BiCuSeO system*.

Collaborations :

- J. Li, J. Sui, Y. L. Pei, **C. Barreteau**, D. Bérardan, N. Dragoe, W. Cai, J. He, L.-D. Zhao, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012), 8543-8547 : *High thermoelectric figure of merit $ZT > 1$ in Ba heavily doped BiCuSeO oxyselenides*.
- J. Li, J. Sui, **C. Barreteau**, D. Bérardan, N. Dragoe, W. Cai, Y. L. Pei, L.-D. Zhao, *Journal of Alloys and Compounds*, 551 (2013), 649-653 : *Thermoelectric properties of Mg doped p-type BiCuSeO oxyselenides*.
- Y. L. Pei, J. He, J.-F. Li, F. Li, Q. Liu, W. Pei, **C. Barreteau**, D. Bérardan, N. Dragoe, L.-D. Zhao, *NPG Asia Materials*, 5 (2013), e47 : *High thermoelectric performance from an oxyselenide : intrinsically low thermal conductivity in Ca doped BiCuSeO*.

Communications dans des congrès internationaux

- **C. Barreteau**, L.-D. Zhao, D. Bérardan, Y. L. Pei, C. Byl, N. Dragoe, European Materials Research Society (E-MRS), Nice, France, 9-13 mai 2011, Poster
 - *Bi_{1-x}Sr_xCuSeO* : *oxyselenides with promising ZT values.*
- **C. Barreteau**, D. Bérardan, E. Amzallag, L.-D. Zhao, N. Dragoe, International Conference of Thermoelectric (ICT), Aalborg, Danemark, 9-12 juillet 2012, Poster
 - *Thermoelectrics properties of 1111 compounds of ZrSiCuAs structure.*
- **D. Bérardan**, C. Barreteau, L.-D. Zhao, L. Pan, E. Amzallag, N. Dragoe, American Materials Research Society (A-MRS), Boston, USA, 25-30 novembre 2012, Oral
 - *Between intermetallics and oxydes : high ZT values in layered BiCuSeO based materials.*
- **C. Barreteau**, D. Bérardan, L.-D. Zhao, E. Amzallag, L. Pan, N. Dragoe, GdR de Thermoélectricité, Lyon, France, 5-6 décembre 2012, Oral
 - *Oxychalcogénures : des matériaux thermoélectriques prometteurs.*
- **C. Barreteau**, D. Bérardan, L.-D. Zhao, E. Amzallag, L. Pan, N. Dragoe, E-MRS, Strasbourg, France, 27-30 mai 2013, Oral
 - *Layered oxychalcogenides : new high-ZT thermoelectric materials.*
- **C. Barreteau**, D. Bérardan, L.-D. Zhao, E. Amzallag, L. Pan, N. Dragoe, ICT, Kobe, Japon, 30-4 juillet 2013, Oral
 - *Layered oxychalcogenides with promising high ZT values : at the frontier between oxides and intermetallics.*
- **C. Barreteau**, D. Bérardan, L.-D. Zhao, E. Amzallag, L. Pan, N. Dragoe, TEP-CH, Zurich, Suisse, 16-19 septembre 2013, Oral
 - *Layered oxychalcogenides with promising high ZT values : the frontier between oxides and intermetallics.*