

Propriétés électriques des phases de composition (Ag, Cu) TlTe du système Ag–Cu–Tl–Te

G. BRUN,* M. BOUBALI, ET J. C. TEDENAC

Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Solides, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Received September 23, 1992; in revised form January 27, 1993; accepted February 1, 1993

Some samples $(Ag_xCu_y)Tl_zTe$ in the solid solution domain α have been prepared and their electric conductivity and thermoelectric power measured. The results are discussed in light of previous studies on the phase AgTlTe in order to precisely define the conditions and the limits of preparation of a high figure of merit p type thermoelectric compound. © 1993 Academic Press, Inc.

Des échantillons de la solution solide $(Ag_xCu_y)Tl_zTe$ ont été préparés et leurs propriétés de conductivité électrique et pouvoir thermoélectrique mesurées. Les résultats sont discutés à la lumière des études précédentes concernant la phase AgTlTe, de façon à préciser les conditions et les limites de préparation d'un composé thermoélectrique de type p à facteur de mérite élevé. © 1993 Academic Press, Inc.

Introduction

On a vu (1) que la phase de composition $Ag_{58}Cu_{29}Tl_{94}Te$ pourvu qu'elle possède de bonnes qualités cristallines pouvait présenter des propriétés thermoélectriques exceptionnelles avec un facteur de mérite Z largement supérieur à 1. Ceci nous a conduit à étudier de façon plus approfondie les équilibres de phase dans le système quaternaire Ag–Cu–Tl–Te. Dans une précédente publication (2), nous avons indiqué l'existence d'un domaine de solution solide appelé α dont la structure cristalline est celle de la phase AgTlTe, déterminée par ailleurs (3, 4) et dont la composition $(Ag_x, Cu_y) Tl_zTe$ varie de façon continue à l'intérieur du domaine. Nous avons réalisé la préparation d'un certain nombre d'échantillons dont la composition varie à l'intérieur du domaine et à ses limites, et mesuré leurs propriétés de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique, sachant que leur conductivité thermique varie très peu (soit χ

$\approx 0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Les résultats sont présentés et discutés à la lumière des études antérieures et essentiellement à partir des conclusions de la publication "hole effective mass and impurity levels in undoped AgTlTe" (5).

Techniques expérimentales

Les mélanges sont préparés par fusion des éléments (Ag, Cu, Te de pureté 4 N, Tl 3 N fondu sous vide et nettoyé par une solution faiblement acide) en tubes de silice scellés sous un vide de 10^{-5} Torr. Ils sont trempés à la température ambiante et maintenus en recuit à une température légèrement inférieure à celle du premier invariant thermique (de 300 à 350°C), pendant trois semaines. Leur qualité cristalline et composition réelle sont vérifiés par radiocristallographie (dans la solution solide les paramètres de maille sont connus en fonction de la composition). Les polycristaux obtenus sont broyés, pastillés sous argon. Les pastilles sont soumises à un recuit de quelques jours, sous vide, à 200°C. On a mesuré un taux de compacité de 95%. La réalisation

* To whom correspondence should be addressed.

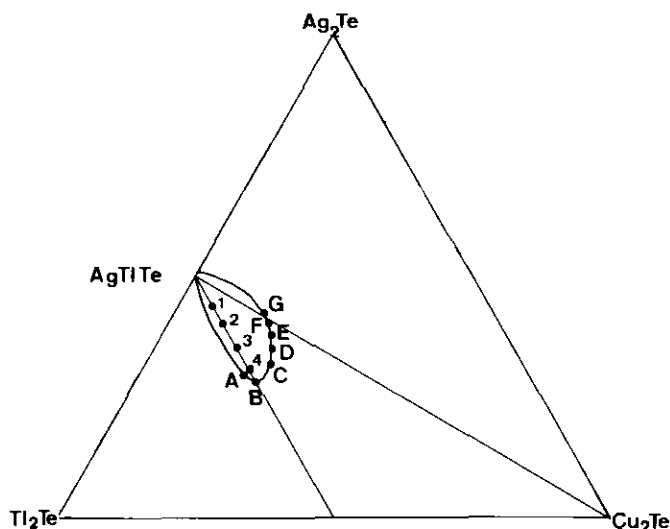


FIG. 1. Situation des échantillons étudiés dans le domaine de solution solide α .

de pastilles par pressage à chaud n'a pas apporté de modification significative. On a vérifié que les opérations de broyage et pastillage ne modifiaient pas sensiblement la composition des alliages de départ, les tensions de vapeur de tellure au-dessus des composés étant très faibles à la température de recuit utilisée. Les mesures électriques utilisent la technique de Van der Pauw. Les soudures sont effectuées après dépôt d'or et les fils maintenus par une laque d'argent. Les mesures de pouvoir thermoélectrique utilisent un dispositif basé sur la méthode de flux constant, dont le principe et les détails du montage sont décrits par ailleurs (6).

Resultats

Nous avons préparé des échantillons dont la composition varie. Ils sont répertoriés par les lettres A à G selon (fig. 1):

- (A) $Ag_{0,59}Cu_{0,328}Tl_{1,082}Te$
- (B) $Ag_{0,56}Cu_{0,44}Tl_1Te$
- (C) $Ag_{0,62}Cu_{0,456}Tl_{0,924}Te$
- (D) $Ag_{0,69}Cu_{0,434}Tl_{0,876}Te$
- (E) $Ag_{0,75}Cu_{0,4}Tl_{0,85}Te$
- (F) $Ag_{0,8}Cu_{0,36}Tl_{0,84}Te$
- (G) $Ag_{0,84}Cu_{0,32}Tl_{0,84}Te$

pour ceux qui se situent à la limite de la zone de solution solide et:

- (1) $Ag_{0,9}Cu_{0,1}TlTe$
- (2) $Ag_{0,8}Cu_{0,2}TlTe$
- (3) $Ag_{0,7}Cu_{0,3}TlTe$
- (4) $Ag_{0,6}Cu_{0,4}TlTe$

pour ceux qui se situent sur la coupe $Ag(Cu)TlTe$.

Ils sont tous dans la coupe ternaire $Ag_2Te-Cu_2Te-Tl_2Te$; l'équilibre formel des valences est toujours respecté. Successivement les atomes de cuivre se substituent aux atomes d'argent et l'un ou l'autre aux atomes de thallium manquant dans une structure peu modifiée.

Les résultats obtenus à 300 K sont résumés dans les figures 2, 3, 4 et 5 et dans les tableaux I et II suivants.

Les valeurs de la mobilité sont identiquement faibles et comprises entre 5 et $10 \times 10^{-4} m^2 V sec$ pour tous les échantillons.

Rappels concernant les propriétés électriques de $AgTlTe$ (fig. 6)

Si on considère les composés dont la stoechiométrie est voisine de $AgTlTe$ et tenant compte des résultats antérieurs (5), on ob-

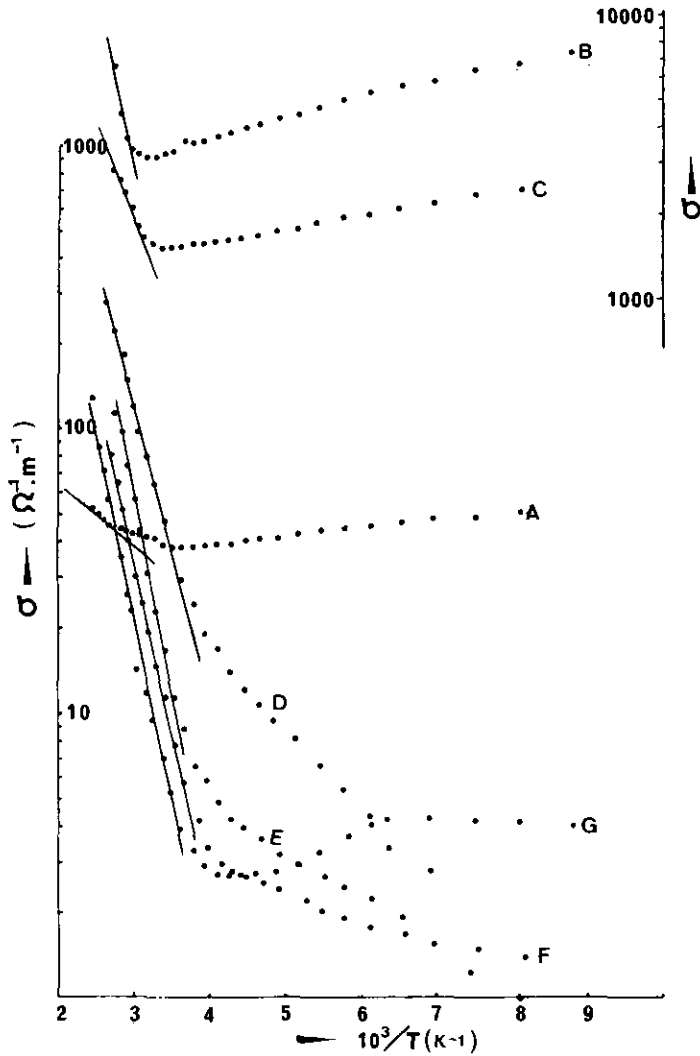


FIG. 2. Courbes de conductivité électrique pour les échantillons de A à F.

serve d'après l'allure des courbes de conductivité électrique (fig. 6) l'existence de deux modes de comportement selon le domaine de température considéré:

—Entre 150 et 300 K

La densité des porteurs (trous) libres est constante, la conductivité électrique varie faiblement et on sait que le pouvoir thermoélectrique croît avec la température (5). Ce domaine est caractéristique de la zone d'épuisement d'un niveau qu'on a appelé E_{a_1} . Les expressions du pouvoir thermo-

électrique et de la conductivité électrique lors de ce régime:

$$\sigma_1 = Na_1 q \mu \text{ avec } Na_1 = \text{cte}$$

σ_1 varie comme la mobilité avec la température

$\sigma_1 \approx T^a$ où (a) est fonction du paramètre de diffusion et

$$S_1 = \frac{3}{2} k/q \ln T + \text{cte}$$

$S_1 = f(\ln T)$ s'écarte peu d'une droite de pente $\frac{3}{2} k/q$ si α (exposant de l'énergie

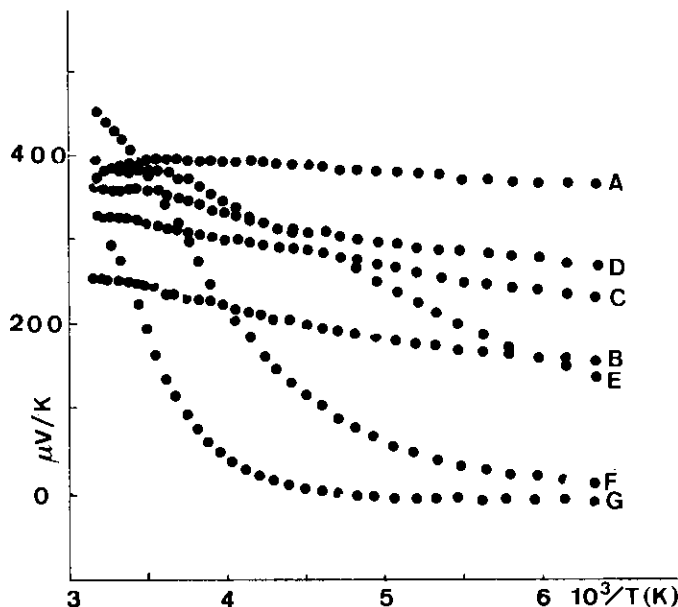


FIG. 3. Courbes de pouvoir thermoélectrique pour les échantillons de A à F.

dans l'expression du temps de relaxation $\tau \approx E^{\alpha}$ ne varie pas avec la température.

—Entre 300 et 500 K

L'allure générale des courbes montre une augmentation rapide du nombre de porteurs avec la température, et donc une augmentation rapide de σ , tandis que le pouvoir thermoélectrique décroît. Ce domaine est caractéristique du régime d'ionisation d'un niveau que nous appelons Ea_2 .

La conductivité électrique s'exprime par:

$$\sigma_2 = BT^{(3/2+a)} \exp \left[\frac{E_v - E_f}{kT} \right]$$

On fait l'hypothèse qu'à ces températures, la diffusion dépend essentiellement des vibrations acoustiques, de sorte que ($\alpha = -\frac{1}{2}$ et $\mu \approx T^{-3/2}$).

$$\text{Ainsi } \sigma_2 \approx \exp \left[\frac{E_v - E_f}{kT} \right]$$

Le pouvoir thermoélectrique S_2 varie comme $\frac{E_f - E_v}{kT}$ si $\alpha = \text{cte}$.

Il est possible de calculer les quantités B ,

$E_f - E_v$ et d'ajuster les points expérimentaux des courbes $\ln \sigma = f(10^3/T)$ et $S = f(10^3/T)$, ce qui constitue une confirmation des hypothèses.

La fig. 6 représente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour un monocristal de composition $\text{Ag}_{0,92}\text{Tl}_{0,98}\text{Te}$, une limite de la solution solide dans le ternaire Ag, Tl, Te. La figure représente les points expérimentaux et la courbe calculée. Les paramètres obtenus par la recherche de l'accord entre courbe théorique et expérimentale sont à la température ambiante (293 K):

$$Na_1 = 5,3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3};$$

$$Na_2 = 3,0 \times 10^{23} \text{ m}^{-3};$$

$$\mu = 1,2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V}/\text{sec}; Ea_2 = 330 \text{ meV};$$

$$N = 2,5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}.$$

Discussion des résultats

Au vu des courbes de conductivité (fig. 2 et 4) électrique, on peut supposer que le schéma d'interprétation utilisé pour le composé AgTlTe est toujours applicable. Pour

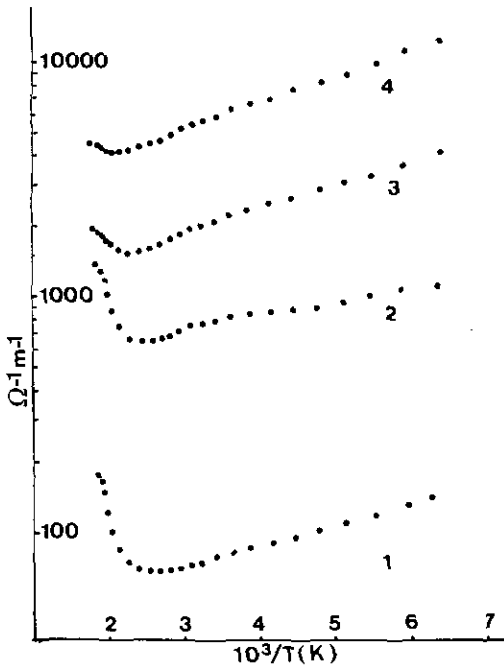


FIG. 4. Courbes de conductivité électrique pour les échantillons de 1 à 4.

toutes les compositions, on observe une zone basse température où la conductivité électrique varie peu, et une zone haute température plus ou moins activée. On peut diviser la série d'échantillons en deux types de comportements différents:

—les premiers (A, B, C et 1, 2, 3, 4) dont les caractéristiques sont semblables à celles observées sur les compositions AgTlTe plus ou moins stoechiométriques; simplement, les substitutions argent-cuivre, prédominantes ici, ont entraîné un accroissement important du nombre de porteurs.

Le nombre de porteurs participant aux phénomènes de conduction reste élevé quelle que soit la température; on est à la limite de dégénérescence.

—Pour les seconds (D, E, F, G), on ne peut plus dire que le nombre de porteurs est constant dans la zone à basse température.

L'énergie d'activation Ea_2 n'est plus constante (≈ 330 meV) comme nous l'avions d'abord vu mais paraît liée à la stoechiomé-

trie des atomes de thallium. En effet, on remarque que Ea_2 est très faible pour l'échantillon (A) où l'équilibre des charges est assuré par la présence d'atomes de thallium en excès ($Tl_{1,082}$); Ea_2 augmente brutalement jusqu'à 300 meV lorsque les mêmes atomes sont en quantité à peu près stoechiométriques ($Tl = 1$). Il prend une valeur nettement supérieure ($Ea_2 \approx 500$ meV) lorsque le défaut en atomes de thallium est maximum ($Tl_{0,85}$ dans E, F, G).

Considérons les courbes de pouvoir thermoélectrique (fig. 3 et 5). On a vu que la variation de S en fonction de la température, observée en dessous de 200 K (la conductivité σ étant pratiquement indépendante de la température) suit assez bien une loi:

$$S = \left[\frac{3k}{2q} \right] \text{Ln } T + \text{cte}$$

Ceci s'applique à peu près bien aux échan-

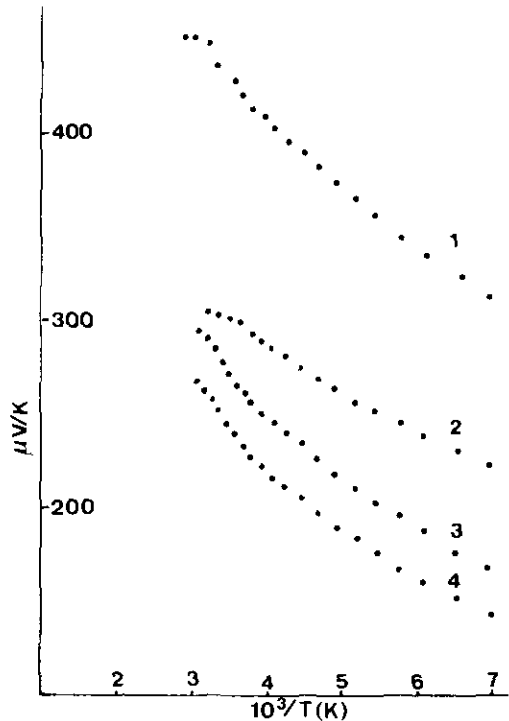


FIG. 5. Courbes de pouvoir thermoélectrique pour les échantillons de 1 à 4.

TABLEAUX 1

	A	B	C	D	E	F	G
$\sigma \Omega \text{ m}^{-1}$	360	3850	670	90	25	16	14
$N \text{ m}^{-3}$	$6,3 \times 10^{24}$	$1,8 \times 10^{25}$	7×10^{24}	$1,2 \times 10^{24}$	3×10^{23}	$1,5 \times 10^{23}$	8×10^{22}
$S \mu\text{V/K}$	394	248	322	361	382	391	224
$S^2\sigma$	$4,8 \times 10^{-5}$	$2,36 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-5}$	$3,65 \times 10^{-6}$	$2,44 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-7}$

tillons (A, B, C, 1, 2, 3, 4), c'est à dire à tous les échantillons où la substitution concerne les sites tétraédriques des atomes d'argent. Pour les échantillons (D, E, F, G), l'accord concernant S (T) est relativement bon à haute température, moins au dessous de 250 K où les valeurs calculées sont très supérieures aux valeurs expérimentales, la différence entre les deux augmentant par température décroissante. Ce comportement est caractéristique de l'existence de fluctuations de potentiel plus ou moins fortes à l'intérieur de l'échantillon dues à une distribution inhomogène de défauts. Cet état qui pourrait être provoqué par de simples effets de frittage est ici le résultat de désordres importants dus à la substitution sur les sites du thallium.

Interet des resultats pour la recherche d'un materiau a haut facteur de merite

Il est important de rappeler qu'un composé utilisé pour ses propriétés thermoélectriques est caractérisé par le coefficient $Z = S^2\sigma/\chi$ appelé aussi facteur de mérite. Au cours des travaux antérieurs on a vu que l'intérêt essentiel des composés ayant la structure de AgTlTe était leur très faible valeur de conductivité thermique ($\chi \approx 0,33$

W/m K à 300 K). Celle-ci a même tendance à diminuer ($\chi \approx 0,3$ W/m K) lorsqu'il s'agit de compositions non stoechiométriques ou substituées par des atomes de cuivre. Une mesure effectuée sur un monocristal de composition $\text{Ag}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{TlTe}$, pour lequel le nombre de porteurs est $1,5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, soit proche de l'optimum, indique une conductivité thermique de 0,29 W/m K à 300 K. Il semble que la contribution électronique X_e soit encore négligeable avec ce niveau de dopage (7). Ceci étant cette valeur varie très peu d'un échantillon à l'autre et nous avons vérifié qu'elle est toujours voisine de $\chi = 0,3$ W/m K. Pour que Z soit élevé, χ étant fixé, il faudra que $S^2\sigma$ soit aussi élevé que possible. On sait que le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique ne sont pas des propriétés indépendantes mais toutes deux liées au nombre de porteurs de charge, c'est à dire au dopage du matériau. Le nombre de porteurs idéal pour un matériau faiblement dégénéré est de $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Un des problèmes rencontrés au cours des tentatives d'optimisation de ce type de matériau a été justement celui du dopage: un monocristal de AgTlTe de composition stoechiométrique présente un nombre de porteurs très proche de 10^{23} m^{-3} ; la substitution des atomes d'argent par les

TABLEAUX 2

	1	2	3	4
$\sigma \Omega \text{ m}^{-1}$	36	144	1580	4350
$N \text{ m}^{-3}$	$1,1 \times 10^{24}$	7×10^{24}	$1,5 \times 10^{25}$	$4,5 \times 10^{25}$
S	445	305	279	253
$S^2\sigma$	$7,13 \times 10^{-6}$	$1,34 \times 10^{-5}$	$1,23 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-4}$

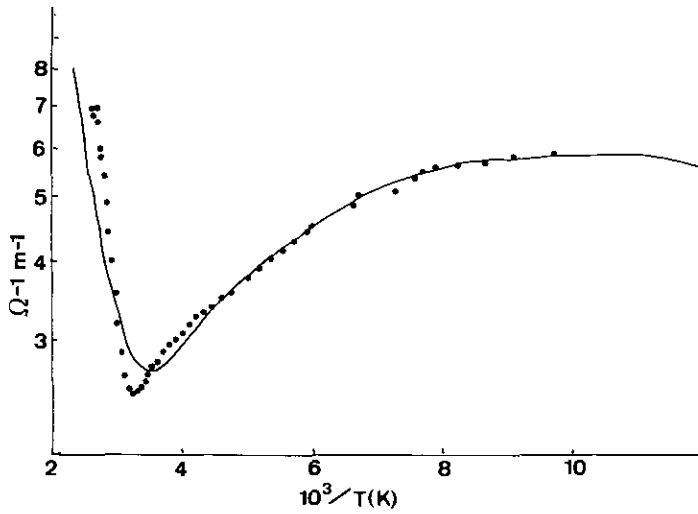


FIG. 6. Variation de la conductivité électrique pour un échantillon monocristallin de composition $Ag_{0.92}Tl_{0.08}Te$.

atomes de cuivre dans la phase α permet d'obtenir des échantillons présentant jusqu'à $2 \times 10^{25} m^{-3}$ porteurs. Nous déplaçant dans le volume α du quaternaire Ag-Cu-Tl-Te (2), nous avons préparé un échantillon de composition $Ag_{0.6}Cu_{0.36}Tl_{0.97}Te$ (il se situe dans la coupe $AgTlTe-Cu_2TlTe_2$ où la solution solide α autorise un déficit global de "cations" par rapport aux atomes tellure).

Les résultats des mesures physiques effectuées sur cet échantillon fritté sont les suivants: $\sigma_{293K} = 16900 \Omega m^{-1}$; $N = 4,6 \times 10^{26} m^{-3}$; $S_{293K} = 36 \mu V/K$; $S^2\sigma = 2,19 \times 10^{-5}$; $Z = 7,3 \times 10^{-5}$. Nous voyons donc qu'en additionnant substitution et défaut de stoechiométrie, il est possible de multiplier le nombre de porteurs par plus de mille et dépasser largement le dopage optimal.

Si nous considérons l'échantillon fritté B, nous voyons que son dopage est proche de l'optimum et pourtant la valeur calculée de $Z \approx 7,8 \times 10^{-4}$ ($ZT = 0,23$) est faible si on la compare au composé de type p (à base de Bi_2Te_3) généralement utilisé dans les pompes à chaleur ($Z = 3,2 \times 10^{-3}$; $ZT = 0,95$).

La cause principale est la trop faible valeur de la conductivité électrique due à une

faible valeur de la mobilité ($10^{-3} m^2/V sec$). Le seul moyen d'améliorer la mobilité sans modifier le dopage est l'obtention de monocristaux de bonne qualité. De nombreux essais de cristallogénèse utilisant principalement la technique de Bridgman ont été réalisés et certains inconvénients qui en résultaient ont pu être surmontés. Au cours des premiers essais les lingots monocristallins obtenus étaient gravement fissurés et se brisaient en morceaux au démoulage. Il semble que l'utilisation de creusets souples permette d'obtenir assez systématiquement un gros monocristal plus solide. Toutefois l'observation des différents diagrammes d'équilibre (2) permet de comprendre qu'il sera très difficile de mettre au point les conditions expérimentales pour l'obtention d'un matériau ayant la juste stoechiométrie et la qualité cristalline optimum.

La composition devra satisfaire à deux conditions:

- un rapport $n Cu/n Ag$ élevé (40/60)
- un déficit $n Cu + n Ag$ important (5%)

En utilisant pour le bain de départ un rapport atomes de cuivre/atomes d'argent voisin de 40/60, on obtient des lingots où le

rapport final est dans le meilleur des cas 30/70 avec un gradient de composition en bout de lingot. Il est par contre beaucoup plus difficile d'agir sur le nombre de lacunes Ag + Cu; ce phénomène n'est pour l'instant pas maîtrisé et les exemples favorables difficilement reproductibles. Quand la mobilité est bonne l'échantillon est sous-dopé ou inversement.

Références

1. R. M. AYRAL, G. BRUN, B. LIAUTARD, J. C. TEDENAC, D. ABDELHADY, ET B. PISTOULET, in "The 1st Europ. Conf. on Thermoelectrics" (D. M. Rowe, Ed.), p. 24, P. Peregrinus Ltd., London, (1988).
2. G. BRUN, M. BOUBALI, R. M. AYRAL, ET J. C. TEDENAC *J. Solid State Chem.* **89**, 292 (1990).
3. R. M. AYRAL, B. LIAUTARD, M. MAURIN, J. C. TEDENAC, ET G. BRUN, *J. Phys. Chem. Solids* **49**(8), 939 (1988).
4. J. C. TEDENAC, B. GARDES, G. BRUN, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **33**, 429 (1980).
5. B. PISTOULET, D. COQUILLAT, J. C. TEDENAC, G. BRUN, ET M. MAURIN *Phys. Status Solidi A* **77**, 669 (1983).
6. J. P. BIGOT, Montpellier, France, Thèse Octobre (1980).
7. D. ABDELHADY, Montpellier, France, Thèse Juin 1986.