HAL
open science

Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type R(x)Co(4-y)Ni(y)Sb(12) (R=Nd, Yb et In)

Véronique da Ros

▶ **To cite this version:**

Véronique da Ros. Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type R(x)Co(4-y)Ni(y)Sb(12) (R=Nd, Yb et In). Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL022N . tel-01753019

HAL Id: tel-01753019

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753019v1

Submitted on 29 Mar 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Doctorale EMMA Energie, Mécanique, Matériaux - ED 409
LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES MATÉRIAUX - UMR 7556
École Nationale Supérieure des Mines de Nancy

THÈSE

présentée par

Véronique DA ROS

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb et In)

Soutenue le vendredi 30 mai 2008

Membres du jury :

Mr Pierre PECHEUR	Président
Mr Claude GODART	Rapporteur
Mr Jacques NOUDEM	Rapporteur
Mr Jiri HEJTMANEK	Examinateur
Mr Janusz TOBOLA	Examinateur
Mme Anne DAUSCHER	Examinatrice
Mr Bertrand LENOIR	Directeur de thèse

L’expérience est une lanterne qu’on accroche dans le dos
et qui n’éclaire que le chemin parcouru.

Confucius

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux (UMR 7556 CNRS-INPL-UHP) à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy. Je remercie Messieurs Michel Piecuch et Michel Vergnat, directeurs successifs, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je suis également reconnaissante au professeur Hubert Scherrer, directeur de l'équipe « Matériaux à propriétés thermoélectriques », de m'avoir accordé sa confiance.

Le professeur Pierre Pecheur me fait l'honneur de participer au jury de cette thèse. Je l'en remercie d'autant plus chaleureusement que c'est par son biais que j'ai connu les activités de ce qui allait devenir « mon » équipe de recherche.

Messieurs Claude Godart du Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares de Thiais et Jacques Noudem du Laboratoire CRISMAT de Caen ont accepté de rapporter ce manuscrit, je leur exprime d'ores et déjà ma sincère gratitude.

Les mesures de propriétés thermoélectriques basse température ont été effectuées en collaboration avec le docteur Jiri Hejtmanek, directeur de recherche à l'Institut de Physique de Prague. Je lui suis très reconnaissante pour sa participation à ce jury, pour l'accueil qu'il m'a réservé lors des campagnes de mesure au sein de son laboratoire et pour le temps qu'il m'a accordé, ainsi que pour ses conseils avisés.

Je tiens à exprimer mes remerciements au docteur Janusz Tobola, professeur à l'Université de Science et Technologie de Cracovie, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Ses calculs de structure de bandes et ses remarques fort constructives m'ont été précieuses.

Mme Anne Dauscher a accepté d'examiner avec le soin qui lui est coutumier ce manuscrit. Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour cela ainsi que pour sa bienveillante solidarité féminine !

Mr Bertrand Lenoir a dirigé cette étude. Sa rigueur scientifique, sa motivation et son enthousiasme constants ainsi que sa bonne humeur communicative resteront pour moi une source d'inspiration. Merci Bertrand pour tes encouragements dans les moments difficiles, tout le mal que je te souhaite est d'encadrer à l'avenir des doctorants moins têtus …

Un travail de thèse n'est pas une entreprise solitaire. De peur d'oublier certains noms, je préfère ne pas citer *in extenso* les personnes fort nombreuses, tant en France qu'à l'étranger, qui m'ont aidé à mener à bien l'ensemble des manipulations par leur appui technique efficace et souvent extrêmement amical. Un grand merci à vous tous !

Parmi les collègues thésards, j'adresse déjà une mention toute spéciale à Christophe Candolfi qui a toujours pallié avec grande patience à mon indigence informatique. Christophe, je te souhaite une belle carrière dans la recherche.

Enfin, merci à toi Xavier pour ton aide indispensable et ton soutien de tous les instants.

Sommaire

Sommaire 1

Introduction générale 4

Chapitre I : Généralités 6

I. Introduction 7

II. Effets thermoélectriques 7

A. Aspects historiques 7

B. Equations fondamentales 10

1. Effet Seebeck 10

2. Effet Peltier 11

C. Dispositif, rendement et facteur de mérite adimensionnel 12

III. Du macroscopique au microscopique 16

IV. Matériaux conventionnels et nouvelles orientations 18

A. Matériaux conventionnels 18

B. Nouvelles orientations 20

1. Structures artificielles 20

2. Nouveaux matériaux 21

a. Oxydes métalliques 21

b. Semi-Heusler 22

c. Composés à cage 23

(1) Phases de Chevrel 24

(2) Clathrates 24

(3) Skutterudites 26

V. Conclusion 27

VI. Bibliographie 27

Chapitre II : Description et propriétés des skutterudites 29

I. Introduction 30

II. Propriétés structurales et électroniques 30

A. Skutterudites binaires : cristallographie et liaisons 30

B. Skutterudites remplies et partiellement remplies 35

III. Structure électronique 38

IV. Propriétés thermoélectriques 39

A. Skutterudites binaires 39

B. Skutterudites remplies et partiellement remplies 41

V. Conclusion 45

VI. Bibliographie 45

Chapitre III : Synthèse et caractérisation chimique et structurale 47

I. Introduction 48

II. Synthèse 48

A. Diagramme binaire et voies de synthèse 48

B. Choix des températures initiales de réaction 50

C. Détails de la synthèse 51

III. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X 55

A. Description instrumentale et méthode 55

B. Aspects qualitatifs 57

IV. Caractérisation de la composition chimique par microsonde de Castaing 58

A. Aspects qualitatifs 59

B. Aspects quantitatifs 60

V. Caractérisation structurale par diffraction des neutrons 64

A. Introduction 64

B. Description instrumentale et méthode 65

C. Résultats et discussion 67

1. Cas de l'ytterbium 67

a. Convergence et position de l'ytterbium 67

b. Structure : paramètre de maille 68

c. Structure : position, distances interatomiques et angles 69

d. Paramètres de déplacement thermique 71

e. Données thermodynamiques 75

2. Cas du néodyme 78

VI. Conclusion 78

VII. Bibliographie 79

Chapitre IV : Techniques de mesure 81

I. Introduction 82

II. Mesures électriques et thermiques basses températures 83

A. Principe des mesures 83

1. Pouvoir thermoélectrique 83

2. Résistivité électrique 83

3. Conductivité thermique 84
B. Dispositif de mesure et protocole expérimental 85

III. Mesures galvanomagnétiques et magnétiques basses températures 87
A. Mesures de magnétorésistance et d'effet Hall 87
B. Mesures magnétiques 89

IV. Mesures électriques et thermiques hautes températures 90
A. Mesure de la résistivité électrique par la méthode de Van der Pauw 90
B. Mesure du pouvoir thermoélectrique 92
C. Mesure de la conductivité thermique 93

V. Remarques et conclusion 95

VI. Bibliographie 96

Chapitre V : Résultats et discussion 97

I. Introduction 98

II. Propriétés de transport des skutterudites $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb et In) 99
A. Propriétés électriques basses températures 99
B. Calculs de structure électronique 109
C. Mesures magnétiques basses températures 112
D. Mesures thermiques basses températures 116
E. Mesures électriques et thermiques hautes températures 125
F. Facteur de mérite adimensionnel 128

III. Influence du nickel : étude des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb et In) 130
A. Résistivité électrique 131
B. Pouvoir thermoélectrique et données galvanomagnétiques 132
C. Conductivité thermique et facteur de mérite 137

IV. Conclusion 139

V. Bibliographie 140

Conclusion générale 141

Annexe A : Microsonde de Castaing description instrumentale et méthode 144

Annexe B : définitions relatives à la méthode de Rietveld 146

Annexe C : Mesure de la vitesse du son dans un matériau par ultrasons 147

Introduction générale

Le développement économique de l'ensemble de notre société entraînera de façon inévitable une croissance forte de la demande énergétique mondiale dans les années à venir. Cette demande s'accompagne d'une prise de conscience : celle de la nécessité de diversifier les sources d'énergies en raison de l'épuisement progressif des sources fossiles. Témoignant de ces préoccupations, on assiste à l'augmentation de l'emploi des énergies renouvelables telles l'éolien ou le photovoltaïque. Un autre axe d'investigation dans cette problématique concerne la récupération des effluents thermiques trop nombreux et synonymes de gaspillage : on peut citer les énormes quantités d'énergies perdues par effet Joule lors de nombreux processus industriels. Dans ce contexte, les générateurs thermoélectriques représentent un moyen élégant de conversion de cette énergie thermique en énergie électrique. L'application « réciproque » des générateurs thermoélectriques, à savoir la réfrigération, trouve elle aussi des débouchés dans le cadre de problématiques particulièrement actuelles. En effet, le développement de la microélectronique nécessite l'emploi de moyens de refroidissement toujours plus petits et efficaces. Enfin, pour en revenir au domaine énergétique et écologique, la demande de dispositifs de réfrigération fonctionnant sans l'emploi de gaz nocifs est elle aussi en pleine expansion. Les générateurs thermoélectriques sont des dispositifs exempts de partie mobile, silencieux, fiables et adaptables en terme de taille : ils possèdent donc de nombreux atouts. Cependant, les matériaux les constituants sont longtemps restés trop peu efficaces et coûteux : la génération thermoélectrique ainsi que la réfrigération se sont donc cantonnés à des applications de niche. Néanmoins, le milieu des années 90 a été marqué par un renouveau de l'activité autour de ces matériaux.

Ce travail s'est focalisé sur l'étude de matériaux de structure skutterudite qui possèdent des propriétés intéressantes d'un point de vue thermoélectrique. Le grand nombre de composés envisageables offre des opportunités d'optimiser leurs propriétés au travers de nombreuses combinaisons (substitution, formation d'alliage). Mais la caractéristique la plus intéressante de ces composés réside dans la présence de deux « trous » dans la maille cubique qui peuvent être partiellement remplis avec des atomes de nature différente, conduisant à augmenter la diffusion des phonons et ainsi à obtenir de faibles conductivités thermiques. Les composés skutterudites à base de $CoSb_3$ partiellement remplis par des terres-rares ou des alcalino-terreux sont extrêmement intéressants puisqu'ils peuvent conduire à des performances thermoélectriques excédant celles des matériaux

conventionnels à base de Si-Ge dans la gamme 600-800 K. Dans la continuité des travaux antérieurs de l'équipe ayant porté sur le $CoSb_3$ partiellement remplis avec du calcium, cette étude s'est orientée vers le remplissage partiel du $CoSb_3$ par des atomes de néodyme, d'ytterbium ou d'indium. Les travaux existants dans la littérature sur ces trois éléments étaient en effet épars et incomplets. N'avait notamment été que peu voire pas abordée la modulation de leurs propriétés de transport via le dopage.

Dans une première partie, ce manuscrit se propose de rappeler les principaux effets thermoélectriques et d'introduire le facteur de mérite adimensionnel ZT qui permet d'évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique. Nous verrons ensuite quels sont les paramètres physiques microscopiques qui influent sur les propriétés électriques et thermiques des matériaux, ce qui nous permettra de dégager des critères de sélection. Un point sera alors fait sur les matériaux les plus intéressants à l'heure actuelle.

Dans le deuxième chapitre, nous nous focaliserons sur les matériaux de structures skutterudite. La structure cristallographique et de bande des composés binaires et des skutterudites remplies et partiellement remplies sera décrite. Nous discuterons ensuite des propriétés de transport thermique et électronique de ces composés.

La troisième partie traite des « premières étapes » de l'étude des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (avec R = Nd, Yb ou In) que nous avons menée. Nous commencerons par décrire la synthèse de ces composés, leur étude cristallographique et chimique via la diffraction des rayons X, la microsonde de Castaing et dans certains cas la diffraction neutronique.

Dans le quatrième chapitre, les techniques de mesure des propriétés physiques seront présentées. Il s'agit d'abord de mesurer aux basses températures (en dessous de 300 K) les trois coefficients de transport α, ρ, et λ qui déterminent le facteur de mérite adimensionnel. De même sont décrits les dispositifs permettant les mesures galvanomagnétiques et magnétiques à basse température. Ces mesures visent à mieux comprendre les propriétés physiques du matériau. Enfin seront abordés les dispositifs de mesure haute température, i.e. dans le domaine d'utilisation des matériaux pour la conversion d'énergie.

Enfin, les résultats expérimentaux concernant les propriétés de transport seront présentés et discutés dans la dernière partie. Ce chapitre tentera de mettre en exergue l'influence de l'insertion du néodyme, de l'ytterbium et de l'indium, mais aussi de la substitution partielle du cobalt par le nickel sur le comportement en température des propriétés étudiées.

Chapitre I :

Généralités

I. Introduction ____ **7**

II. Effets thermoélectriques ____ **7**

A. Aspects historiques ____ 7

B. Equations fondamentales ____ 10

1. Effet Seebeck ____ 10

2. Effet Peltier ____ 11

C. Dispositif, rendement et facteur de mérite adimensionnel ____ 12

III. Du macroscopique au microscopique ____ **16**

IV. Matériaux conventionnels et nouvelles orientations ____ **18**

A. Matériaux conventionnels ____ 18

B. Nouvelles orientations ____ 20

1. Structures artificielles ____ 20

2. Nouveaux matériaux ____ 21

a. Oxydes métalliques ____ 21

b. Semi-Heusler ____ 22

c. Composés à cage ____ 23

V. Conclusion ____ **27**

VI. Bibliographie ____ **27**

I. Introduction

Le net regain d'intérêt suscité par la thermoélectricité ces quinze dernières années est illustré par l'augmentation du nombre annuel de publications dans ce domaine, ainsi que par l'internationalisation de la communauté thermoélectrique. L'histoire de la thermoélectricité a débuté à l'aube du XIXème siècle avec les découvertes des effets Seebeck, Peltier et Thomson. Son développement, comme nous le verrons dans la partie historique de ce chapitre, a connu une alternance de périodes fastes et de stagnations au gré des avancées dans les matériaux.

Comme nous le montrerons plus loin, le facteur qui permet d'évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique s'appelle le facteur de mérite adimensionnel ZT. Cette grandeur macroscopique est dérivée des performances des dispositifs thermoélectriques (réfrigérateur et générateur). Le facteur ZT dépend des propriétés de transport du matériau comme sa résistivité électrique, sa conductivité thermique et son pouvoir thermoélectrique. Nous verrons ensuite quels sont les paramètres physiques microscopiques qui influent sur le facteur de mérite adimensionnel, ce qui nous permettra d'établir des critères de sélection pour identifier un bon matériau thermoélectrique. Nous terminerons ce chapitre en faisant le point sur les matériaux les plus intéressants. Partant des matériaux conventionnels, nous évoquerons ensuite les voies d'investigation actuelles en insistant sur les familles de matériaux à structure ouverte misant sur le concept de PGEC, « phonon glass electron crystal ».

II. Effets thermoélectriques

A. *Aspects historiques*

Le premier des effets thermoélectriques est observé par le physicien prussien Seebeck [SEE23] en 1823. Il remarque qu'une aiguille aimantée est déviée lorsqu'elle est placée à proximité d'un circuit formé de deux conducteurs différents dont les jonctions ne sont pas à la même température (illustration en Figure 1). Comme à cette époque l'électromagnétisme attire énormément l'attention de l'élite intellectuelle, Seebeck s'obstine à tenter d'expliquer le magnétisme terrestre par son effet. Il prétend que celui-ci est provoqué par la différence de température entre le pôle et l'équateur ! Toutefois, avec nos connaissances actuelles, on se rend compte que Seebeck avait tout simplement observé les effets du courant provoqué par la tension thermoélectrique dans un circuit fermé.

Les recherches menées par Seebeck pour tenter d'expliquer sa découverte l'ont conduit à étudier toute une série de métaux et d'oxydes que nous appelons aujourd'hui des semi-conducteurs. De ce fait, il nous a légué une grande richesse de résultats expérimentaux. Si Seebeck avait à ce moment exploité son effet pour convertir l'énergie thermique en énergie électrique, il aurait obtenu avec certains couples de matériaux qu'il utilisait des rendements de 3% correspondant à ceux de la machine à vapeur de l'époque ! On peut se prendre à rêver de ce qu'aurait été la révolution industrielle si Seebeck et ses contemporains s'étaient attaqués au problème de la conversion thermoélectrique…

Figure 1 : Illustration de l'expérience historique de Seebeck [RIV99] : dans une boucle métallique formée de deux métaux différents soudés en série, un courant s'établit lorsque les deux soudures sont maintenues à des températures différentes. Si l'on approche une boussole de ce circuit, l'aiguille est déviée.

Quelques années après la découverte de Seebeck, l'horloger français Peltier [PEL34] met en évidence en 1834 la présence d'une différence de température aux jonctions d'un circuit composé de deux matériaux différents traversés par un courant. Cet effet fut lui aussi dans un premier temps interprété de manière erronée. Quatre années plus tard, Lens démontre qu'on peut geler de l'eau à la jonction d'un couple bismuth-antimoine en y faisant passer un courant : c'est une nouvelle manifestation de l'effet Peltier qui sera bien plus tard exploité pour la réfrigération.

La thermoélectricité demeura ainsi une série de faits expérimentaux inexpliqués jusqu'au jour où William Thomson (Lord Kelvin) [THO51], en 1851, propose une théorie basée sur la thermodynamique classique. Il prédit également un troisième effet thermoélectrique, à savoir le dégagement ou l'absorption de chaleur dans un matériau soumis à une différence de température et parcouru par un courant électrique, effet qu'il parvient à confirmer par l'expérience quelques années plus tard.

Les seules applications pratiques de ces découvertes se sont longtemps limitées aux thermocouples pour la mesure des températures. L'idée de leur application pour produire de l'énergie électrique ne se dessina que bien plus tard.

En 1909, Altenkirch [ALT09] calcule pour la première fois de façon correcte le rendement d'un générateur thermoélectrique fondé sur l'effet Seebeck. On envisageait alors

seulement l'utilisation des métaux pour la construction des générateurs, et l'idée d'utiliser cet effet pour produire de l'électricité fut alors rejetée à cause du faible rendement (0,1%). Altenkirch réussit cependant à montrer quelles devaient être les propriétés d'un bon matériau thermoélectrique, à savoir un coefficient Seebeck élevé, une faible conductivité thermique pour retenir la chaleur près de la jonction, et une faible résistance électrique pour que les pertes par effet Joule soient minimisées.

En 1954, Maria Telkes [TEL47] annonce que le couple formé d'antimoniure de zinc et de l'alliage bismuth-antimoine fonctionne avec un rendement de 3,3% correspondant à 7% du rendement de Carnot. Elle réussit à convertir de l'énergie solaire en énergie thermoélectrique. Ce fut le premier générateur thermoélectrique à rendement acceptable. Toutefois, ce n'est qu'avec l'avènement des semi-conducteurs et les efforts engagés à la fois par le groupe de Ioffe en ex-union soviétique, par les laboratoires Bell et RCA (Radio Corporation of America) aux Etats-Unis et par les travaux de Goldsmid et al. [GOL54] en Australie que les applications thermoélectriques prennent leur essor. La réfrigération par effet Peltier trouve un développement dans des applications en liaison avec l'électronique, alors que la génération d'électricité trouve un débouché dans les applications spatiales de la NASA avec les RTG. Cet acronyme signifie Radioisotope Thermoelectric Generator (un exemple est présenté en Figure 2) et il fait référence au fait que la source chaude de ces générateurs utilise un radioisotope. Ces dispositifs ont démontré leur grande fiabilité puisque, embarqués dans les sondes Voyager en 1977, ils ont fonctionné pendant plus de 17 ans.

A la suite du premier crash pétrolier en 1974 et de l'augmentation du prix du carburant par un facteur cinq, la question de la production de ces matériaux à large échelle commence à se poser. Pour autant, l'industrie thermoélectrique n'a pas connu de bouleversement majeur en raison des modestes performances des matériaux utilisés dans les convertisseurs. L'industrie thermoélectrique reste cantonnée à des niches technologiques : refroidissement de composants pour l'électro-optique, refroidissement de petits volumes, applications spatiales…

Au début des années 90, la question environnementale devient une préoccupation des gouvernements, alertés par exemple par le problème du « trou » dans la couche d'ozone. Dans la foulée des accords de Kyoto de 1994, de nombreux gouvernements de par le monde se lancent sur de nouvelles pistes pour la production d'énergies propres. La question de la récupération d'énergie se pose également. De même, se développe une demande croissante pour des sources de génération ou de refroidissement dans le domaine des micro- et nanotechnologies. La thermoélectricité est alors envisagée pour apporter des solutions à ces questions. Il s'insuffle ainsi une nouvelle dynamique autour de la recherche

de nouveaux matériaux thermoélectriques à haute performance qui débute avec des programmes de recherche ambitieux : programme du DOE (Department Of Energy) aux Etats-Unis et programme japonais du NEDO (organisation gouvernementale en charge des énergies nouvelles). De nouveaux matériaux sont explorés et des avancées significatives sont obtenues, laissant espérer de nouveaux champs d'application dans les domaines civil et spatial.

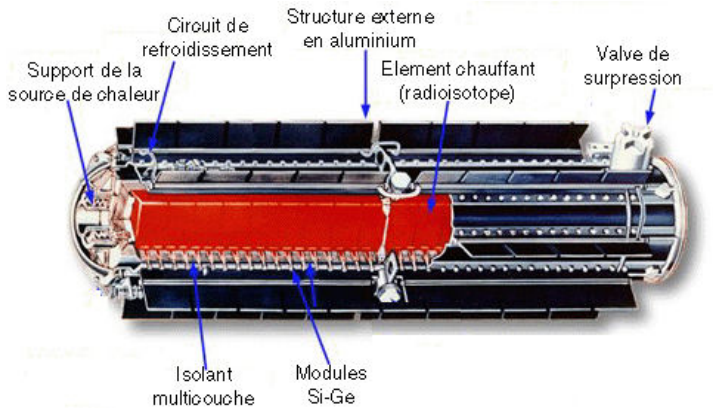


Figure 2 : Schéma d'un générateur thermoélectrique alimenté par un radioisotope (RTG) utilisé par la NASA [JPL07]. Les modules thermoélectriques dont il est muni sont à base de silicium et de germanium (voir la partie IV concernant les matériaux conventionnels).

B. *Equations fondamentales*

1. Effet Seebeck

Bien que l'effet Seebeck ait été observé initialement dans un circuit constitué de deux matériaux, il faut garder à l'esprit que ce phénomène est intrinsèque à un matériau donné tout comme l'est la résistivité électrique ou la conductivité thermique. En fait, nous pouvons décrire simplement cet effet en considérant un métal soumis à un gradient de température $\vec{\nabla} T$. L'énergie moyenne des électrons étant plus élevée du côté chaud que du côté froid, il en résulte un gradient énergétique. Celui-ci va donner naissance à une force qui va entraîner la diffusion des électrons du côté chaud vers le côté froid. Cette diffusion entraîne une polarisation du matériau (accumulation d'électrons côté froid et de charges positives côté chaud) qui induit un champ électrique $\vec{E}$ dont l'effet est d'aider les électrons froids à diffuser vers le côté chaud. En régime stationnaire, i.e. lorsque la densité de courant est nulle dans le matériau, le champ électrique est tel que

$$\vec{E} = \alpha \vec{\nabla} T \qquad \text{Équation 1}$$

où α, qui s'exprime en $V.K^{-1}$ est le pouvoir thermoélectrique (PTE) ou coefficient Seebeck du matériau considéré.

Dans notre exemple, α est négatif. Si le transport était assuré par les trous, il serait positif.

2. Effet Peltier

D'un point de vue expérimental, on remarque la chose suivante : lorsque l'on fait passer un courant i dans un matériau de nature a par l'intermédiaire de conducteurs de nature b comme le montre la Figure 3, on constate qu'une jonction se réchauffe et que l'autre se refroidit, l'effet s'inversant pour un courant de sens contraire.

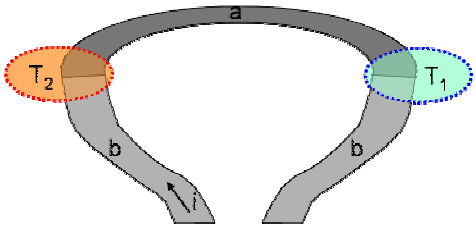


Figure 3 : Effet Peltier : si on fait passer un courant électrique I à travers un conducteur a à l'aide de fils b, une quantité de chaleur est émise ou absorbée aux jonctions a-b suivant la direction du courant. Si $\pi_b > \pi_a$ alors $T_2 > T_1$.

Quand on parle de courant électrique, on a l'habitude de simplement envisager la quantité de charges électriques qui passe par seconde dans la section du conducteur, en faisant abstraction de l'énergie thermique transportée par les électrons. Il n'y a, en fait, pas de courant électrique qui ne soit accompagné d'un flux de chaleur, et il faut s'attendre à ce que le flux de chaleur $\vec{q}$, associé à la densité de courant électrique $\vec{j}$, soit exprimable par une simple proportionnalité

$$\vec{q} = \pi\vec{j} \qquad \text{Équation 2}$$

où π [V] est un coefficient caractéristique d'un matériau donné : c'est le coefficient Peltier.

Alors que le courant électrique I est constant en tout point du circuit b-a-b, le flux de chaleur vaut $q_a = \pi_a j_a$ dans le matériau a et $q_b = \pi_b j$ dans le matériau b : il y a donc une discontinuité de la chaleur aux jonctions. En supposant que les sections des fils sont constantes et égales et que le courant électrique est faible (pour s'affranchir de l'effet Joule), une quantité de chaleur

$$Q = (\pi_a - \pi_b)I \qquad \text{Équation 3}$$

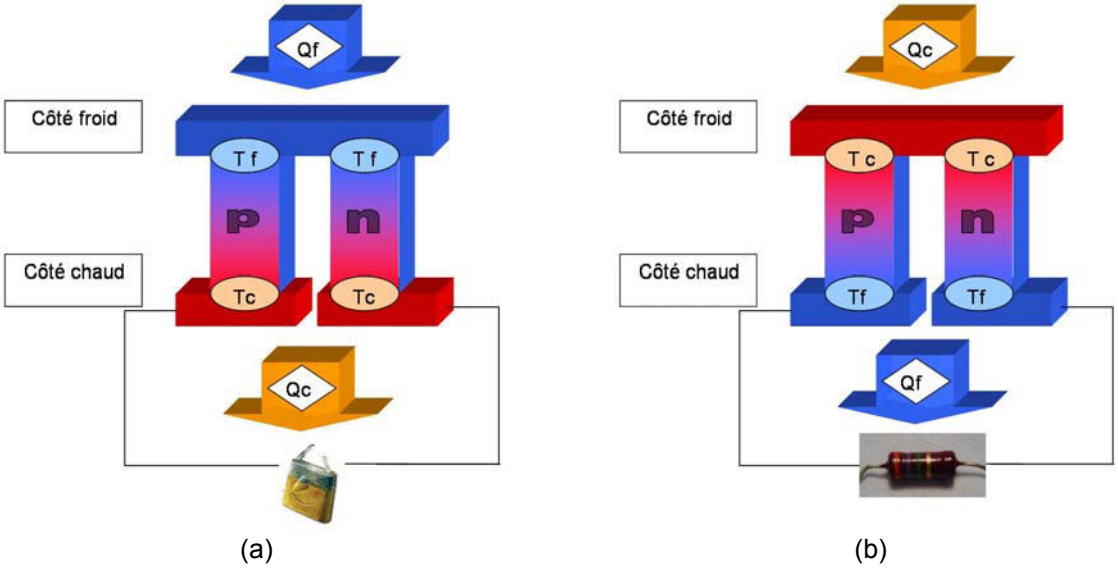
est émise par seconde à une jonction, et absorbée à l'autre. C'est sous cette forme que l'effet Peltier a été découvert.

D'un point de vue microscopique, on signalera simplement que les porteurs de charge doivent changer leur énergie moyenne lorsqu'ils passent d'un matériau à un autre. Si les porteurs de charge passent d'un niveau de basse énergie à un niveau d'énergie plus élevée (par exemple lors du passage d'un matériau de type p à un matériau de type n), ils doivent recevoir de l'énergie de la part du système avec lequel ils interagissent. Or ce système ne peut être que le réseau cristallin imparfait sur lequel ils effectuent des collisions. Ainsi, le réseau cristallin cède de l'énergie aux porteurs de charge et par conséquent l'effet Peltier se traduit par un refroidissement de la jonction. Si au contraire, les porteurs de charge passent d'un niveau de haute énergie à un niveau de basse énergie quand ils traversent une jonction, l'énergie perdue est cédée au réseau et l'effet Peltier se traduit par un échauffement de la jonction. C'est donc la différence de nature entre les matériaux *a* et *b* qui est la cause d'un gradient de température dans l'échantillon a, et le gradient de température est bien sûr dépendant des conditions expérimentales.

Le couplage entre les phénomènes électriques et thermiques ouvre la voie à deux applications possibles, à savoir la réfrigération et la génération électrique. La réfrigération est rendue possible par le flux de chaleur qui s'établit suite à l'imposition d'un courant électrique aux bornes d'un matériau. Ce flux permet d'évacuer la chaleur d'un corps à réfrigérer vers une zone où la chaleur est dissipée vers le milieu ambiant. La génération de courant peut se produire quant à elle lorsqu'une source de chaleur extérieure impose une différence de température aux extrémités du matériau. Une tension électrique s'établit et elle peut être exploitée pour générer un courant dans une résistance de charge.

C. *Dispositif, rendement et facteur de mérite adimensionnel*

La structure élémentaire d'un dispositif thermoélectrique classique, encore appelé thermocouple, est la suivante [ROW95] : deux branches de matériaux semi-conducteurs, l'un de type p et l'autre de type n (ce choix sera justifié par la suite) sont branchées électriquement en série et thermiquement en parallèle (illustrations en Figure 4). Lorsqu'un courant électrique traverse le matériau thermoélectrique, il apparaît, suite à l'effet Peltier, une différence de température aux bornes du matériau. Selon le sens du courant, de la chaleur peut être absorbée à la jonction froide ou émise à la jonction chaude, conduisant à des utilisations en tant que système de réfrigération (Figure 4(a)). Inversement, quand une différence de température est imposée aux bornes du système précédent, il en résulte une tension due à l'effet Seebeck que l'on peut exploiter pour alimenter un circuit (Figure 4 (b)).



(a) (b)

Figure 4 : Figure schématique d'un thermocouple unique configuré pour la réfrigération (a) ou la génération (b). Le thermocouple est composé de deux branches semi-conductrices n et p. Un module thermoélectrique est constitué d'un certain nombre de ces thermocouples connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Quand un courant électrique traverse le module, de la chaleur est absorbée du côté froid du module et émise du côté chaud (mode réfrigération). Inversement, quand une différence de température est appliquée au module, de la puissance électrique peut être fournie à une charge extérieure (mode génération).

D'un point de vue qualitatif, on comprend aisément qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un bon coefficient Peltier ou Seebeck pour générer les effets attendus. Sa résistance électrique ρ doit de plus être faible pour minimiser les pertes de chaleur par effet Joule, et il doit présenter une faible conductivité thermique λ pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du matériau.

D'un point de vue quantitatif, les performances sont définies de la même manière que pour des systèmes thermodynamiques conventionnels.

Dans le cadre d'un thermocouple configuré pour la réfrigération, on introduit un coefficient de performance (C.O.P) qui est le rapport entre la quantité de chaleur absorbée du côté froid et la quantité de travail fournie par le générateur électrique externe. On peut montrer que le C.O.P maximal de ce système peut s'exprimer selon la relation

$$C.O.P. = \frac{Tc}{Tc - Tf} \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - \frac{Tc}{Tf}}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} + 1} \qquad \text{Équation 4}$$

où T_f est la température du côté froid, T_c la température du côté chaud, T_m la température moyenne de fonctionnement [$T_m = (T_c + T_f)/2$] et Z_{np} le facteur de mérite du couple n,p

exprimé en K^{-1}. Ce facteur est fonction des propriétés de transport intrinsèques des deux branches n et p :

$$Z_{np} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{[(\rho_n \lambda_n)^{1/2} + (\rho_p \lambda_p)^{1/2}]^2} \qquad \text{Équation 5}$$

A travers cette expression, il est assez aisé de voir que le numérateur, qui fait intervenir la différence de pouvoir thermoélectrique des deux branches, sera maximal si les PTE sont opposés. C'est pour cette raison que l'on utilise des matériaux de type n et p.

Dans le cas d'un thermocouple configuré dans le mode génération d'électricité, c'est le rendement η qui définit la performance du système [ALT09]. Il est égal au rapport du travail électrique que l'on peut générer dans le circuit sur la quantité de chaleur que l'on doit fournir au côté chaud. On peut montrer que le rendement maximum d'un générateur thermoélectrique est tel que :

$$\eta = \frac{Tc - Tf}{Tc} \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} + \frac{Tf}{Tc}} \qquad \text{Équation 6}$$

Les équations (4) et (6) présentent une certaine similitude. En effet, les performances des deux dispositifs sont limitées par les performances d'une machine de Carnot (i.e. d'une machine idéale réversible) et elles dépendent des matériaux au travers du facteur de mérite Z_{np}.

La Figure 5 présente l'évolution du C.O.P en fonction du rapport T_f/T_c et η en fonction de T_c pour plusieurs valeurs du facteur adimensionnel $Z_{np}T_m$. On constate que pour avoir une différence de température importante avec un C.O.P élevé, il est intéressant de disposer de matériaux possédant de forts $Z_{np}T_m$. A titre d'ordre de grandeur, un réfrigérateur domestique à compression de fréon possède un C.O.P. de l'ordre de 1,2 à 1,4 pour un rapport T_f/T_c de 0,8. Les mêmes caractéristiques seraient obtenues avec un réfrigérateur thermoélectrique présentant une valeur $Z_{np}T_m$ ~ 3. Les conclusions sont les mêmes si on considère les courbes du rendement. En fait, un C.O.P élevé comme un rendement élevé d'un générateur correspondent à des produits $Z_{np}T_m$ élevés : ce facteur adimensionnel apparaît donc en première approximation comme le paramètre-clé qu'il convient d'optimiser.

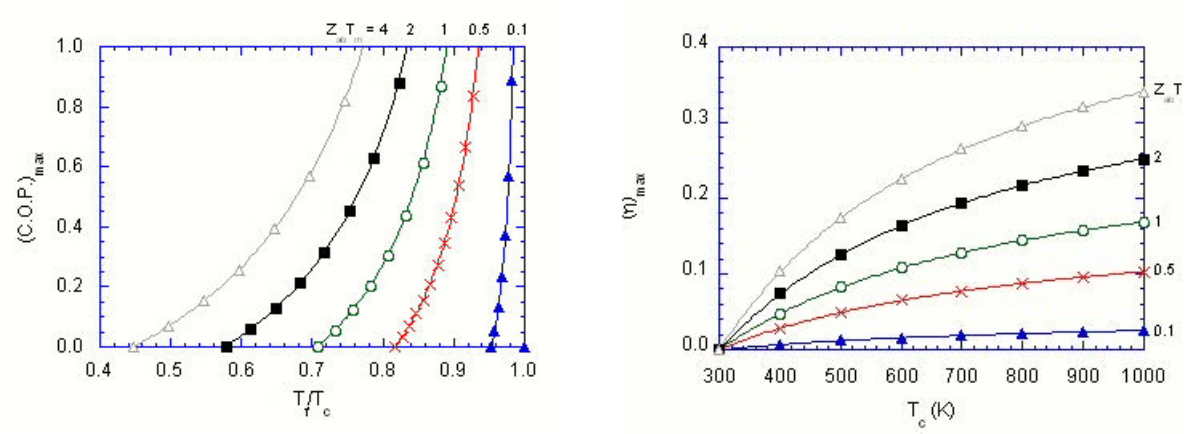


Figure 5 : Variation du $(COP)_{max}$ en fonction du rapport Tf/Tc et de η_{max} en fonction de Tc pour diverses valeurs de $Z_{ab}T_m$

En pratique, comme on travaille sur une seule branche semi-conductrice n ou p, le facteur $Z_{np}T$ n'est pas adapté car il fait référence aux propriétés des deux branches. Par analogie avec l'Équation 5, on introduit alors le facteur de mérite adimensionnel ZT d'une seule branche qui permet de caractériser un matériau à une température donnée :

$$ZT = \alpha^2 T / \rho \lambda = PT / \lambda \qquad \text{Équation 7}$$

avec α le pouvoir thermoélectrique, ρ la résistivité électrique, λ la conductivité thermique totale et P le facteur de puissance qui ne dépend que des propriétés électriques du matériau.

Ainsi, la sélection de matériaux thermoélectriques performants passe par la recherche de composés ayant des valeurs de ZT élevées et capables d'opérer dans la gamme de température la plus large possible. Ajoutons que le matériau doit présenter une bonne tenue mécanique et une bonne stabilité thermique, surtout s'il doit être utilisé dans un générateur thermoélectrique. Il est enfin fortement souhaitable de travailler avec des branches n et p présentant des propriétés de transport similaires de façon à ce que la géométrie des branches soit voisine, ce qui permet de minimiser les problèmes de contrainte mécanique. En général, on parle de matériau thermoélectrique lorsque ZT ≥ 0,5. Nous présenterons ces matériaux, conventionnels et plus récents, dans les parties suivantes.

III. Du macroscopique au microscopique

Le paragraphe précédent nous a permis d'établir que les paramètres macroscopiques à optimiser en vue d'obtenir un bon matériau thermoélectrique sont les coefficients de transport électrique et thermique du matériau. Ces paramètres sont intimement liés aux détails de la structure électronique et du spectre de phonons du matériau, ainsi qu'aux interactions des porteurs de charge et des phonons.

Les trois coefficients α, ρ et λ qui interviennent dans la définition du facteur ZT ne sont pas indépendants les uns des autres. En effet, tous dépendent de la concentration de porteurs de charge n. La Figure 6 représente schématiquement les variations de ces trois propriétés physiques en fonction du logarithme de n. Notons que la conductivité thermique totale λ se compose de deux contributions : la contribution due au réseau λ_R, et la contribution électronique λ_E avec $\lambda = \lambda_R + \lambda_E$. D'après la Figure 6, on constate que les matériaux les plus intéressants pour les applications thermoélectriques appartiennent à la famille des semi-conducteurs fortement dopés, voire des semi-métaux comme cela avait déjà été évoqué par Ioffe dès les années 50 [IOF57].

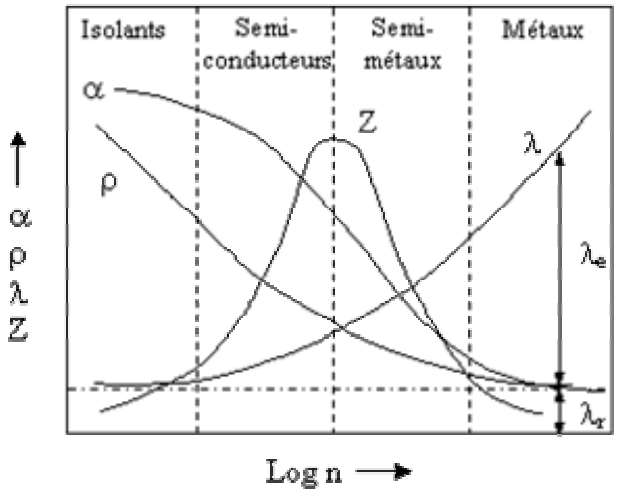


Figure 6 : Représentation schématique des variations à température ambiante du coefficient Seebeck α, de la résistivité électrique ρ, des conductivités thermiques totale λ, de réseau λ_r et électronique λ_e et du facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n.

Ioffe a également montré que des informations qualitatives sur les paramètres microscopiques peuvent être obtenues à partir d'une approche simple basée sur la théorie classique des semi-conducteurs à une seule bande. Cette théorie montre que la valeur de ZT maximale est obtenue pour un dopage optimal du matériau qui fixe le niveau de Fermi au

voisinage d'un bord de bande. En outre, le matériau doit présenter le paramètre β le plus élevé possible. Ce paramètre est défini comme suit

$$\beta \propto \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2} \frac{\mu}{\lambda_R} \qquad \text{Équation 8}$$

où m* est la masse effective des électrons (semi-conducteurs de type n) ou des trous (semi-conducteurs de type p), m_0 est la masse de l'électron libre, μ la mobilité intrinsèque des porteurs de charge et λ_R la conductivité thermique de réseau.

Ainsi, la recherche doit s'orienter vers des semi-conducteurs ayant de grandes masses effectives, de fortes mobilités et de faibles conductivités thermiques de réseau. Bien que ces propriétés tendent à être mutuellement incompatibles, des critères de sélection empiriques ont été obtenus en examinant les tendances pour des classes données de matériaux [GOO58] [GOL54].

Pour les aspects électriques, il convient de tenir compte des points suivants :

- Les pouvoirs thermoélectriques élevés sont favorisés dans des matériaux où la densité d'état est élevée au niveau de Fermi.
- Les fortes mobilités sont favorisées par un caractère fortement covalent des liaisons des atomes du réseau, ainsi que par des faibles différences d'électronégativité entre ces atomes. Ce dernier point s'explique par le fait que les forts transferts de charge entre liaisons ioniques perturbent le transport électronique en jouant le rôle de barrière électrostatique.
- Le paramètre $(m^*/m_0)^{3/2}.\mu$ est favorable dans les structures de bande multi-vallées.
- La largeur de bande interdite doit être comprise entre 5 et 10 kT où T est la température de travail. Ce dernier point est justifié par le fait que les contributions des électrons et des trous aux coefficients Seebeck et Peltier étant de signes opposés, une présence excessive de deux types de porteurs est toujours défavorable d'un point de vue thermoélectrique. On comprend dès lors qu'il est préférable que la bande interdite soit suffisamment large à une température T.

Pour les aspects thermiques, il convient de travailler avec des matériaux présentant une maille cristalline complexe et une masse atomique moyenne élevée [GOL54]. De plus, le transport de la chaleur par les phonons peut être notablement réduit en formant des solutions solides de composés isomorphes comme par exemple pour les solutions solides à base de Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 qui constituent les meilleurs matériaux pour des applications au voisinage de la température ambiante [ROS59] [RUP64] [CHA65]. On peut également moduler les propriétés thermiques en jouant sur la taille des grains de la matrice [ROW81]

[POU08] dans le cas de matériaux polycristallins, ou introduire au sein de la matrice des précipités de taille nanométrique [COO95] [SCO95]. Plus récemment, il a été proposé de travailler sur des matériaux à structure cristalline ouverte dans lesquels il est possible d'insérer des atomes ou des molécules [SLA95]. Les vibrations de ces atomes ou molécules « hôtes » au sein de leur « cage » constituent de puissants centres de diffusion pour les phonons.

Pour terminer cette partie, il est important de signaler que la théorie sous jacente aux descriptions physiques qui ont précédé, ainsi que la thermodynamique irréversible [LIT61], ne prévoient pas de limite à la valeur du facteur de mérite adimensionnel ZT. Cependant, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, force est de constater que les matériaux dont le facteur ZT excède l'unité sont peu nombreux.

IV. Matériaux conventionnels et nouvelles orientations

A. *Matériaux conventionnels*

Au cours du siècle dernier, un grand nombre de matériaux ont été étudiés en vue de leurs applications thermoélectriques [ROW06]. Les alliages bismuth-antimoine, la famille des tellurures de bismuth et de plomb ainsi que les alliages silicium-germanuim constituent l'essentiel des matériaux de référence. Comme on peut le noter sur la Figure 7, chacune de ces familles n'est efficace que sur une plage de température restreinte.

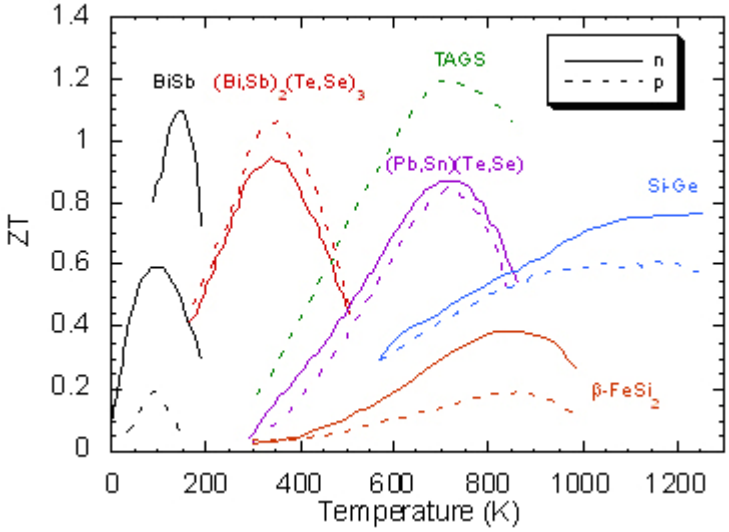


Figure 7 : Evolution de ZT en fonction de la température pour les matériaux conventionnels de type n et de type p

Ces matériaux thermoélectriques dits conventionnels ou de référence présentent pour la plupart les caractéristiques décrites dans la partie précédente. Ces matériaux peuvent être obtenus sous forme de monocristaux ou via la technique de métallurgie des poudres. Les monocristaux sont particulièrement intéressants dans le cas où les propriétés de transport présentent une forte anisotropie. La métallurgie des poudres peut par contre permettre d'obtenir des matériaux avec de meilleures propriétés mécaniques, et la présence de joints de grains peut participer, via la diffusion des phonons, à la diminution de la conductivité thermique. Notons de plus que la métallurgie des poudres est intéressante car il s'agit d'une méthode adaptée à la production des matériaux à grande échelle en vue d'applications industrielles.

Pour les applications basses températures, ce sont les alliages à base de bismuth et d'antimoine qui présentent les meilleures performances. Cependant, du fait de l'absence de branche p possédant des propriétés thermoélectriques similaires à la branche n, les solutions solides BiSb n'ont pas donné lieu à des développement industriels.

Au voisinage de la température ambiante, les matériaux de référence sont les composés à base de $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$. C'est le binaire Bi_2Te_3 qui a été étudié en premier lieu, et son optimisation a mené à l'emploi de solutions solides de cet alliage avec les composés isomorphes Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3. Les meilleurs matériaux de type n et p sont les solutions solides $Bi_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ riche en Bi_2Te_3 et le $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ riche en Sb_2Te_3 avec y ~ 0,1 et x ~ 0,8. La structure de ces matériaux, qui consiste en des feuillets hexagonaux [LAN39], résulte en une forte anisotropie des propriétés, tant mécaniques que thermoélectriques. Cette anisotropie peut être gommée par l'obtention de ces matériaux via la métallurgie des poudres. Ce sont actuellement les seuls matériaux qui ont connu un débouché industriel pour des applications essentiellement tournées vers la réfrigération.

Au-delà de 450 K, les solutions solides précédentes ne sont plus stables et il convient de s'orienter vers d'autres matériaux pour des applications en génération d'électricité. Les matériaux à base de tellurure de plomb (PbTe) sont bien adaptés pour des températures comprises entre 450 K et 800 K. Dans les années 60-70, une intense activité de recherche a été engagée autour de ces matériaux en ex-Union Soviétique et aux Etats-Unis dans le but de fabriquer des RTG pour des applications spatiales.

Dans la même gamme de température que le tellurure de plomb, on peut citer les TAGS (acronyme de Tellurium Antimony Germanium Silver). Cependant ces matériaux, en raison de problèmes de stabilité chimique, sont restés des matériaux de laboratoire.

Toujours dans cette même gamme de température, on peut remarquer la présence des disiliciures de fer (β-$FeSi_2$). Bien que les performances de ces composés soient relativement modestes, ils soulèvent l'intérêt car ils sont stables vis-à-vis des phénomènes

d'altération à haute température (corrosion, sublimation et diffusion), et ils sont composés, contrairement aux TAGS, d'éléments peu coûteux [BIR95].

A plus haute température enfin, les alliages les plus couramment employés sont les alliages à base de silicium et de germanium. Ces matériaux peuvent opérer à des températures excédant 1000 K sans dégradation notoire. Ils ont été intensivement employés par la NASA au sein des RTG depuis 1976 [WOO88].

B. *Nouvelles orientations*

Suite à l'intérêt croissant porté aux préoccupations environnementales, une intensification des recherches autour de la thermoélectricité a débuté outre-Atlantique à la fin des années 90 avec l'ambition finale d'identifier des matériaux présentant des ZT supérieurs à l'unité. Deux axes de recherche ont été menés conjointement : l'étude de structures artificielles de basse dimension, et l'étude de nouveaux matériaux. Dans la suite de cette partie nous allons brièvement rappeler les faits les plus marquants pour ces deux directions de recherche. Le lecteur souhaitant approfondir ces points pourra se référer aux nombreux ouvrages ou aux revues parus récemment [NOL06] [TRI97] [TRI00] [TRI01] [ROW06] [DAU02] [SNY08] [DRE07].

1. Structures artificielles

L'intérêt des structures artificielles de basse dimension pour la conversion d'énergie à l'état solide a suscité un réel enthousiasme, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental. Les premières investigations théoriques de Hicks et Dresselhaus ont suggéré que des structures à puits quantique idéales (puits de potentiel infinis) réalisées à partir de matériaux thermoélectriques conventionnels présenteraient un facteur ZT plus élevé qu'une structure massive (3D). Quelques temps plus tard, il a même été prédit que les ZT seraient encore amplifiés dans le cas d'une structure 1D (fil) ou d'une structure 0D (plot) [HIC93a] [HIC93b].

L'origine physique de cette supériorité est principalement liée à une augmentation de la densité d'état lorsque les porteurs de charge sont de plus en plus confinés. De plus, dans une structure de basse dimension, les degrés de liberté pour moduler les propriétés électriques et thermiques, donc le facteur ZT, sont plus importants que dans une structure 3D. De même, il est possible de diminuer la conductivité thermique de réseau grâce à la diffusion des phonons aux interfaces, d'augmenter la mobilité électronique par modulation de

dopage ou encore de tirer profit des dépendances en température des propriétés de transport.

Des résultats expérimentaux spectaculaires ont été établis dans des hétérostructures à base de PbTe par le groupe de Harman [HAR02] [HAR99a] [HAR99b] avec des ZT de l'ordre de 2 à 300 K, ou encore dans le système Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 [VEN01] avec 1,7 < ZT < 3 à T = 300 K.

2. Nouveaux matériaux

De très nombreux matériaux binaires, ternaires et quaternaires ont été étudiés ces quinze dernières années. Parmi ces matériaux, nous retiendrons les oxydes métalliques, les semi-Heusler et les matériaux à structure cristalline ouverte. D'autres familles suscitent également un intérêt comme par exemple les pentatellurures [LIT01], les intermétalliques à base de terres rares [MAH97] ou plus récemment certains composés de type $Ag_nPb_mM_nTe_{m+2n}$ (M=Bi, Sb) qui présentent un ZT ≈ 2,4 à 800 K [HSU04] ou le composé $Yb_{14}MnSb_{11}$ [BRO06] avec un ZT ≈ 1 à 1200 K.

a. Oxydes métalliques

Les oxydes ont toujours suscité un vif intérêt pour les applications thermoélectriques haute température. En effet, les oxydes sont généralement stables pour T > 300 K. Ils sont aussi constitués d'éléments abondants sur Terre et leur prix de revient est faible. Cependant, ces matériaux n'ont jamais émergé pour la conversion d'énergie jusqu'à la fin des années 90. En effet, en raison du caractère fortement ionique de leurs liaisons atomiques, les porteurs de charge sont localisés, ce qui leur confère de faibles mobilités. Il en résulte une forte résistivité qui limite les valeurs de ZT. Ainsi, le meilleur oxyde connu est ZnO qui présente un ZT = 0,3 à 1000 K lorsqu'il est dopé à l'aluminium (type n) [OHT96]. La situation a radicalement changé avec la découverte de Terasaki en 1997 [TER97] sur le composé $NaCo_2O_4$ (illustration en Figure 8). Ce composé de type p, qui présente une structure lamellaire, atteint un ZT ≈ 0,7-0,8 à 1000 K dans le plan des couches. Inspiré par cette découverte surprenante, la plupart des études ultérieures se sont tournées vers les oxydes lamellaires à base de cobalt tels que $Ca_3Co_4O_9$ [MAS00] et $Bi_2Sr_3Co_2O_y$ [TER02]. La physique de ces nouveaux oxydes métalliques n'est pas gouvernée pas les mêmes lois que

celles des semi-conducteurs fortement dopés. Le pouvoir thermoélectrique notamment n'est plus d'origine diffusive mais est lié à l'entropie de configuration orbital aire et de spin (formule de Heikes généralisée). Les fortes corrélations électroniques qui interviennent posent encore de nombreuses questions. De plus, dans les oxydes à base de cobalt, l'anisotropie prononcée diminue les performances thermoélectriques. Un des challenges à relever est donc de réussir à préparer un matériau dense et parfaitement texturé [PRE07].

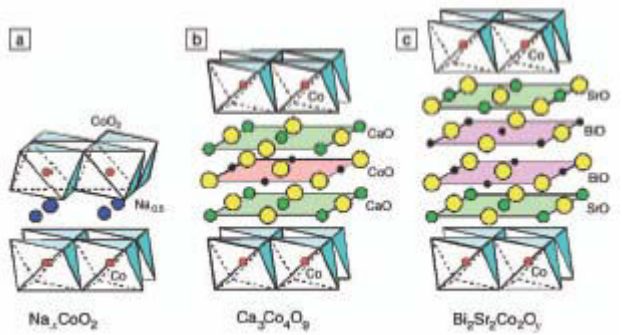


Figure 8 : Illustration schématique de la structure cristalline d'oxydes thermoélectriques lamellaires basés sur CoO_2 [KOU06]

b. Semi-Heusler

Les composés semi-Heusler sont des intermétalliques de formule générale MM'X où M est un métal de transition, un métal noble ou une terre rare, M' un métal de transition ou un métal noble et X un métalloïde sp ou un métal. Ils possèdent une structure cristalline (cf Figure 9) de type MgAgAs qui est très proche des phases métalliques d'Heusler totalement remplies M'_2MX. Les composés semi-conducteurs les plus intéressants d'un point de vue thermoélectrique sont du type MNiSn (où M = Zr, Hf, Ti) [HOH99].

Du fait de la forte masse effective des électrons dans les matériaux MNiSn (2-3 m_0 pour ZrNiSn), le coefficient Seebeck est élevé à 300 K (- 300 μV/K pour ZrNiSn [HOH99]), de même qu'à plus haute température. Il a été suggéré que ces matériaux pouvaient être potentiellement intéressants en thermoélectricité compte-tenu de leur facteur de puissance élevé (25-30 $\mu W/cmK^2$). L'étude des effets de la variation de la composition et/ou des substitutions atomiques sur les propriétés électriques a montré qu'il est possible de moduler le niveau de dopage et le type de conduction.

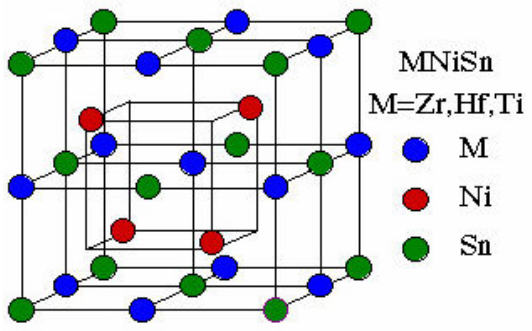


Figure 9 : Maille élémentaire du composé semi-Heusler MNiSn

Bien que la valeur du facteur de puissance soit prometteuse, la conductivité thermique des composés ternaires tels que ZrNiSn ou HfNiSn est plutôt élevée. La conductivité thermique totale (majoritairement due au réseau) varie de 5,9 à 17 W/mK pour ZrNiSn [UHE99]. Cette disparité des valeurs est liée à la différence de qualité cristalline des échantillons produits qui peut par exemple résulter des recuits. Il est possible de modifier la conductivité thermique en augmentant le désordre dans les différents sous-réseaux par le biais de substitutions. De nombreux travaux ont été engagés dans ce sens et des résultats intéressants ont été mentionnés pour les composés de type n $Zr_{0,5}Hf_{0,5}Ni_{0,8}Pd_{0,2}Sn_{0,99}Sb_{0,01}$, avec ZT = 0,7 à 800 K [SHE01] ou encore $Zr_{0,5}Hf_{0,5}Ni_{0,8}Pd_{0,2}Sn_{0,99}Sb_{0,01}$ avec ZT>1,4 à 700 K [SHU05]. Des améliorations peuvent encore être envisagées, à condition que l'on soit capable d'abaisser la conductivité thermique totale.

c. Composés à cage

La recherche de composés à cage pour les applications thermoélectriques a été initiée par Slack en 1995 [SLA95] lorsqu'il a énoncé son concept de PGEC, « Phonon Glass Electron Crystal », qui consiste, pour un matériau, à posséder les propriétés thermiques d'un verre et les propriétés électriques d'un cristal. Dans ce matériau idéal, les propriétés électriques et thermiques seraient totalement découplées. Slack a suggéré que des matériaux de structure complexe pouvant accueillir au sein de leur maille des atomes ou des molécules faiblement liées pourraient constituer des PGEC potentiels. En effet, l'insertion d'atomes ou de molécules faiblement liés dans les « cages » de la structure permettrait de diffuser efficacement les phonons et ainsi de réduire la conductivité thermique de réseau. Pour autant, cette insertion ne devrait pas avoir d'influence majeure sur les propriétés électriques. Parmi les matériaux à cage les plus prometteurs, on peut citer les phases de Chevrel, les clathrates ainsi que les skutterudites.

(1) Phases de Chevrel

La formule générale des phases de Chevrel est $\square Mo_6X_8$ où X un chalcogène (S, Se ou Te) et □ représente une cavité pouvant être occupée par un cation (métal simple ou de transition, ou encore terre rare). La Figure 10 présente la structure cristalline d'une phase de Chevrel. Cette structure consiste en un empilement de clusters Mo_6X_8 [CHE82] dont la séquence dégage trois types différents de cavités. Ces « cages » de taille différente permettent l'insertion d'atomes dans la structure comme par exemple Cu, Fe, Ti, Mo, etc. Ceux-ci pourront alors permettre la perturbation du spectre de phonons selon le concept de Slack décrit plus haut. Les propriétés thermoélectriques des phases obtenues sont grandement dépendantes de la taille et de la configuration électronique de cet atome remplisseur [CAIL99]. Les performances de ces matériaux sont intéressantes aux alentours de 1000 K : la meilleure phase de Chevrel identifiée jusqu'à présent est le composé $Cu_4Mo_6Se_8$ qui présente un ZT de 0,6 à 1150 K [CAI99].

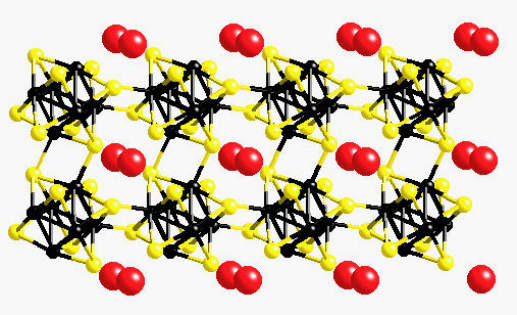


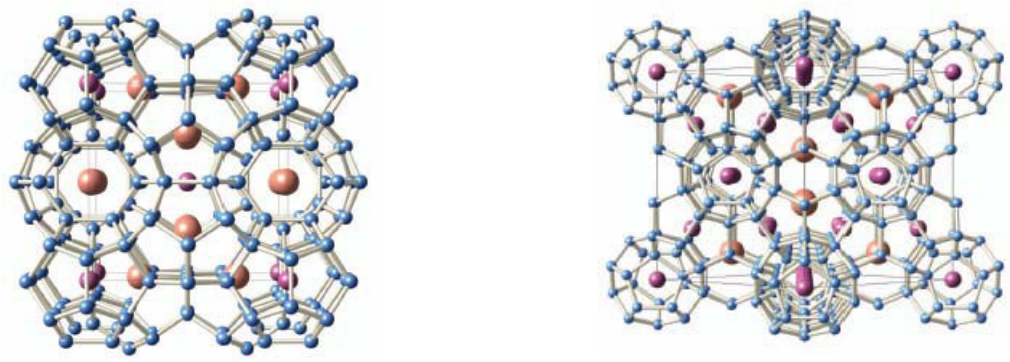
Figure 10 : Représentation schématique de la structure cristalline de la phase de Chevrel $PbMo_6S_8$ [JIN01]. Les atomes de molybdène sont représentés en noir et les atomes de soufre en jaune. Les atomes de plomb sont représentés en rouge : ils sont inséré dans les cages de la structure. Les atomes de plomb sont peu liés au reste de la structure : ils peuvent ainsi vibrer autour de leur position d'équilibre et diffuser les phonons.

(2) Clathrates

Les clathrates sont une classe de matériaux consistant en des solides périodiques au sein desquels des atomes tétravalents (typiquement Ge, Si et Sn) forment un réseau de cages dans lesquelles sont insérées des atomes métalliques relativement gros. Il existe neuf sortes de clathrates [ROG06], mais ce sont principalement des clathrates de type I et II qui sont intéressantes pour la thermoélectricité. Les clathrates de type I sont illustrées en Figure 11 (a). Leur formule peut être représentée par $\square_8E_{46}$ où □ est une lacune avec deux sites cristallographiques possibles et où E = Si, Ge ou Sn. La structure de type I est formée de 2 polyèdres E_{20} et 6 E_{24} mais conduit à un caractère métallique. Pour obtenir l'état semi-conducteur, il faut substituer l'élément E (Si, Ge, Sn) par un élément accepteur des électrons

du métal inséré A. Si A est un élément divalent ceci nécessite de remplacer 16Ge par du Ga et on arrive à un matériau semi-conducteur $A^{2+}{}_8Ga_{16}Ge_{30}$ (structure cubique, groupe d'espace Pm3n). D'autres substitutions iso-électroniques (Al, In) conduisent aussi à des matériaux semiconducteurs. Il est aussi possible de jouer sur la stœchiométrie par exemple $Eu_8Ga_{16+/-x}Ge_{30-/+x}$ ou non-isoélectroniques telles que Zn qui conduit à insérer des lacunes [] pour compenser les charges dans $Ba_8Zn_xGe_{46-x-y}[]_y$.

Les clathrates de type II sont illustrées en Figure 11 (b). Ces dernières sont particulièrement intéressantes car elles permettent un remplissage seulement partiel des polyèdres de la structure, contrairement au type I qui est totalement rempli. Ainsi, les propriétés de ces matériaux peuvent être plus facilement adaptées par le biais d'un meilleur contrôle de leur niveau de dopage. Dans les composés de type II, les atomes interstitiels enserrés dans les polyèdres jouent simultanément le rôle de dopants et de centres diffuseurs de phonons.



(a) (b)

Figure 11 : Structure de clathrates de type I (a) et II (b) mettant en valeur les deux sites possibles des atomes « hôtes ». Les atomes du réseau sont représentés en bleu. Les cages de la structure sont occupées soit par des atomes rouges centrés dans des tétrakaidecaèdres soit par des atomes violets au sein de dodécaèdres [NOL06].

Les propriétés électriques de plusieurs clathrates à base de Ge, Si ou Sn ont été mesurées [NOL98 00] [COH99]. Un comportement métallique ou semi-conducteur a pu être obtenu en faisant varier le dopage ou la composition, et en suivant la même approche, les types de conduction n ou p devraient pouvoir être synthétisés. Pour le type n, il est possible d'obtenir des valeurs importantes du coefficient Seebeck (jusqu'à –300 μV/K). Des résultats très prometteurs ont été obtenus dans les composés de type n, $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ [BER03] [NOR07] et $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ (phase β) [BEN03] avec des facteurs ZT > 1 pour T > 800 K.

Le potentiel de ces matériaux semble donc intéressant pour des applications en génération d'électricité, et il reste encore beaucoup de pistes à investiguer afin de cerner complètement le potentiel des clathrates de type I.

(3) Skutterudites

Les skutterudites sont également une famille extrêmement riche. Leurs propriétés physiques intéressent à la fois le physicien en raison de la grande diversité des phénomènes qui se manifestent à basse température (propriétés supraconductrices [TOR87] [SHI96] [SHI97], comportement de fermions lourds [DAN96] [MOR95b] [GAJ98] [DIL98], non-liquide de Fermi [TAK00] [MAP03], ordre magnétique à longue distance [BAU00] [BAU02] [GRY02], valences mixtes [CHE97] [DIL00] [BER05]) mais aussi l'ingénieur en raison du fort potentiel de certaines skutterudites semi-conductrices pour des applications en génération d'électricité.

Les premiers travaux portant sur les propriétés de transport des skutterudites remontent aux travaux de Dudkin et al. [DUD56] en 1956 sur le composé binaire $CoSb_3$, mais ce n'est véritablement que trente ans plus tard que ces matériaux ont pris leur essor lorsque l'on a mis en évidence la possibilité d'insérer des atomes « hôtes » dans les cages de la structure du $CoSb_3$ [SAL96]. Cette découverte a alors ouvert la voie à de nombreuses études en raison des multiples possibilités d'insertion, mais aussi de substitutions des atomes constitutifs de la matrice. Grâce à ces nombreux degrés de liberté, il est possible d'obtenir des skutterudites de type n et p présentant de bonnes performances thermoélectriques ($ZT \geq 1$ pour $T \approx 800$ K). Ces excellents résultats ont naturellement favorisé le développement de dispositifs utilisant ces matériaux. Les travaux les plus avancés sont à mettre à l'actif du Jet Propulsion Laboratory (JPL) de la NASA [MOR95] qui emploie les skutterudites dans des générateurs thermoélectriques segmentés (

Figure 12 [ELG06]).

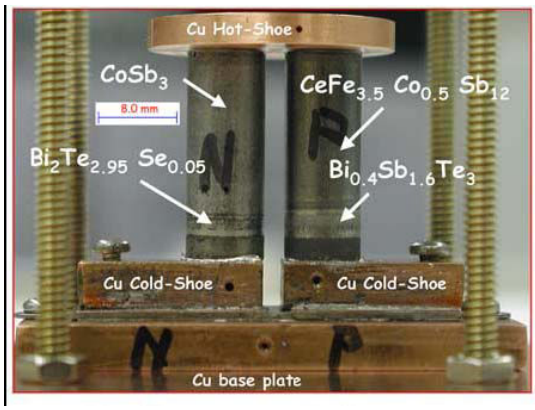


Figure 12 : Prototype de générateur thermoélectrique destiné à remplacer les générateurs à base de Si-Ge pour les futures missions spatiales. Il s'agit de branches segmentées. La partie au contact de la source froide est constituée de matériaux conventionnels alors que la partie au contact de la source chaude est réalisée à l'aide de skutterudites [ELG06].

V. Conclusion

La thermoélectricité a déjà derrière elle une longue histoire. Si ses applications restent aujourd'hui cantonnées à des niches technologiques, celles-ci ne manquent pas de prestige puisque les matériaux thermoélectriques bénéficient par exemple de la confiance de la NASA. Le passage à des marchés de plus grande ampleur nécessite encore des avancées, notamment sur les performances des matériaux utilisés. Les travaux importants engagés ces quinze dernières années, à la fois sur les structures artificielles et sur les nouveaux matériaux, ont abouti à des résultats très prometteurs. Les skutterudites, de par les nombreuses possibilités de remplissage et de substitution qu'elles offrent, ont largement contribué à ces bons résultats. Le chapitre suivant se propose de faire le point sur les propriétés physiques et thermoélectriques de ces matériaux qui ont fait l'objet de mon travail de thèse.

VI. Bibliographie

[ALT09] Altenkirch E., Physikalische Zeitschrift, Vol 12, p. 920, 1909
[BAU00] Bauer E. et al., European Physical Journal B, Vol 14, p. 183, 2000
[BAU02] Bauer E. et al., Physica B., Vol 312, p. 840, 2002
[BEN03] Bentien A., et al., Proc. of the 22th Inter. Conf. on Thermoelectrics, p. 131, 2003
[BER03] Bertini L. et al., Proc. of the 22th Inter. Conf. on Thermoelectrics, p. 127, 2003
[BER05] Berardan D. et al., J. Magn. Magn. Mater., Vol 285, p. 245, 2005
[BIR95] Birkoltz U., Gross E., Stöhrer U., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Ed. Rowe, p. 287, 1995
[BRO06] Brown S.R. et al., Chemistry of Materials, Vol 18, p. 1873 , 2006
[CAI99] Caillat T., Fleurial J.-P., Snyder G.S., Solid State Sciences, T 1, p. 535, 1999
[CHA65] Champness C.H., Chiang P.T., Parekh P., Can. J. Phys., Vol 43, p. 653, 1965
[CHE82] Chevrel R., Sergent M., Ed. Springer, Vol 1, p. 25, 1982
[CHE97] Chen B. et al., Phys. Rev. B, Vol 5, p. 1476, 1997
[COH99] Cohn J.L. et al., Phys. Rev. L, Vol 82, p. 779, 1999
[COO95] Cook B.A. et al., J. Appl. Phys., Vol 78, p. 5474, 1995
[DAN96] Danebrock M.E., Evers C.B.H., Jeitschko W., J. Phys. Chem Solids, Vol 57, p. 381, 1996
[DAU02] Dauscher A. et al., Recent Res. Devel. Mat. Sci.. Vol 3, p.181, 2002
[DIL98] Dilley N.R., Phys. Rev. B, Vol 58, p. 6287, 1998
[DIL00] Dilley N.R., Phys. Rev. B, Vol 61, p. 4608, 2000
[DRE07] Dresselhaus M.S. et al., Adv. Mater, Vol 19, p. 1043, 2007
[ELG06] El-Genk M.S. et al, Energy Conv. and Management, Vol 47, p. 174, 2006
[GAJ98] Gajewski D.A., J. Phys. Cond. Matter, Vol 10, p. 6973, 1998
[GOL54] Goldsmith H.J., Douglas R.W., J. Appl. Phys., Vol 5, p. 386, 1954
[GOO58] Goodman C.H.L., J. Phys. Chem Solids, Vol 6, p. 305, 1958
[GRY02] Grytsiv A. et al., Phys. Rev. B., Vol 6609, 094411, 2002
[HAR99a] Harman T.C., Spears D.L., Walsh M.P., J. Electron. Mater., Vol 28, 1999
[HAR99b] Harman T.C., et al., J. Electron. Mater., Vol 29, 1999
[HAR02] Harman T.C., et al., Science, Vol 297, p. 2229, 2002
[HIC93a] Hicks L.D., Dresselhaus M.S., Phys. Rev. B., Vol 47, 12727, 1993

[HIC93b] Hicks L.D., Dresselhaus M.S., Phys. Rev. B., Vol 47, 16631, 1993
[HOH99] Hohl et al., J. Phys. : Cond. Matt., Vol 11, p. 1697, 1999
[HSU04] Hsu K.F. et al., Science, Vol 303, p. 8181, 2004
[IOF56] Ioffe A.F. et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 106, 931, 1956
[IOF57] Ioffe A.F., Infosearch Ltd, London, 1957
[JIN01] Jin S. Et al., Inorg. Chem, Vol 39, p. 2666, 2001
[KOU06] Koumoto K. Terasaki I., Funahaschi R., MRS Bulletin, Vol 31, p. 206, 2006
[LAN39] Lange P.W., Naturwissenschaften, Vol 27, p. 133, 1939
[LIT01] Littleton R.T. et al., Phys. Rev. B, Vol 64, p. 121104, 2001
[MAH97] Mahan G.D., in *Solid State Physics*, Academic Press, New York, p.51, 1997
[MAP03] Maple M.B. et al., Physica B, Vol 328, p.29, 2003
[MAS00] Masset et al., Phys. Rev. B, Vol 62 p. 166, 2000
[MOR95] Morelli D.T. et al., Phys. Rev. B, Vol 51, p. 9622, 1995
[MOR95b] Morelli D.T., Meisner G.P., J. Appl. Phys., Vol 77, p. 3777, 1995
[NOL98b] Nolas G.S. et al., Appl. Phys. Let., Vol 73, p. 178, 1998
[NOL00] Nolas G.S. et al., Phys. Rev. B, Vol 61, p. 3845, 2000
[NOL06] Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M., MRS Bulletin, Vol 31, p. 199, 2006
[NOR07] Norihiko L. et al., J. Appl. Phys., Vol 101, 113525, 2007
[OHT96] Ohtaki M et al., J. Appl. Phys., Vol 79, p. 1816, 1996
[PEL34] Peltier J.C., *Annales de chimie*, Vol 1, p. 371, 1834
[POU08] Poudel B. et al., Science, 10.1126, p.1, 2008
[PRE07] Prevel M., *Doctorat de l'Université de Caen*, soutenu le 26 octobre 2007
[RIV99] Rival M., in *Dictionnaire des Inventeurs et des Inventions*, Larousse, 1999
[ROG06] Rogl P., in *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*, CRC Press, section 32-1, 2006
[ROS59] Rosi F. et al. J. Phys. Chem. Solids, Vol 10, p. 191, 1959
[ROW81] Rowe D.M., Shukla V.S., Savvides N., Nature, Vol 290, p. 765, 1981
[ROW95] Rowe D.M., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, 1995
[ROW06] Rowe D.M., *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*, CRC Press, 2006
[RUP64] Rupeerecht J., Z. Angew. Phys., Vol 16, p. 304, 1964
[SAL96] Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K., Science, Vol 272, p. 1325, 1996
[SCO95] Scoville N. et al., Nanostructured materials, Vol 5, N°2, p. 297, 1995
[SEE23] Seebeck T.J., *Abhandlung der Deutschen Akademie des Wissenschatfen zu Berlin*, p. 265, 1823
[SHE01] Shen Q. et al., Appl. Phys. Lett., Vol 79, p. 4165, 2001
[SHI96] Shirotani I. et al., J. Phys. Chem. Solids, Vol 57, p. 211, 1996
[SHI 97] Shirotani I. et al., Phys. Rev. B, Vol 56, p. 7866, 1997
[SHU05] Shutoh N., Sakurada S., J. Alloys Compounds, Vol 389, p. 204, 2005
[SNY08] Snyder G.S., Toberer E.S., Nature Materials, Vol 7, p. 105, 2008
[SLA95] Slack G.A., in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, p. 407, 1995
[TAK00] Takeda N., Ishikawa M., Physica B, Vol 281, p. 388, 2000
[TEL47] Telkes M., International Journal of Applied Physics, Vol 18, p. 1116, 1947
[TER97] Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K., Phys. Rev. B, Vol 56, R12685, 1997
[TER02] Terasaki I., Murayama N., Research Signpost, Trivandrum, India, 2002
[THO51] Thomson W., Proc. of the Royal Society of Edinburgh, p. 91, 1851
[TOR87] Torikachivili M.S. et al., Phys. Rev. B, Vol 36, p. 8660, 1987
[TRI97] Tritt T.M., et al., *Thermoelectric Materials - New Directions & Approaches*, 1997
[TRI00] Tritt T.M., *Semimetals and Semiconductors: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*, Vol 70, Academic Press, 2000
[TRI01] Tritt T.M., *Semimetals and Semiconductors: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*, Vol 69, Academic Press, 2001
[UHE99] Uher C. et al., Phys. Rev. B, Vol 59, p. 8615, 1999
[VEN01] Venkatasubramanian R., et al., Nature, Vol 413, p. 587, 2001
[WOO88] Wood C., Rep. Prog. Phys., Vol 51, p. 459, 1988

[JPL07] www2.jpl.nasa.gov/basics/rtg.gif, consulté en mars 2007

Chapitre II :

Description et propriétés des skutterudites

I. Introduction _____ **30**

II. Propriétés structurales et électroniques _____ **30**

A. Skutterudites binaires : cristallographie et liaisons _____ 30

B. Skutterudites remplies et partiellement remplies _____ 35

III. Structure électronique _____ **38**

IV. Propriétés thermoélectriques _____ **39**

A. Skutterudites binaires _____ 39

B. Skutterudites remplies et partiellement remplies _____ 41

V. Conclusion _____ **45**

VI. Bibliographie _____ **45**

I. Introduction

Les matériaux thermoélectriques conventionnels tels Bi_2Te_3 ou PbTe présentent un nombre réduit de composés isostructuraux. Ainsi, les moyens d'optimiser leurs propriétés thermoélectriques restent limités. Au contraire, ces limitations n'existent pas pour la famille des skutterudites qui, si elle est constituée de neufs composés binaires, autorise de nombreuses combinaisons par le biais de solutions solides, de substitutions et d'insertion d'élément électro-positifs d'ionicité différentes. Il est ainsi possible d'ajuster finement le niveau de dopage, donc les propriétés de transport électrique. De plus, le succès de l'approche de Slack et Tsoukala [SLA94] quant à l'insertion d'un « élément vibreur » a permis de diminuer de manière significative la conductivité thermique, ce qui a mené à l'obtention de matériaux massifs présentant des ZT > 1. D'une manière générale, la recherche autour des composés skutterudites a ces dernières années révélé de nouveaux phénomènes physiques exotiques à basse température, a conduit à une meilleure compréhension des mécanismes de conduction, et a positionné ces matériaux comme des candidats potentiels dans des dispositifs thermoélectriques.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire la structure cristallographique des composés de structure skutterudite, les types de liaisons qui les caractérisent et leur structure de bande. Nous présenterons ensuite quelques éléments de compréhension des propriétés de transport des skutterudites binaires, puis des skutterudites remplies et partiellement remplies. Le lecteur pourra trouver des compléments dans les revues de C. Uher [UHE00] et G.S. Nolas [NOL99].

II. Propriétés structurales et électroniques

A. *Skutterudites binaires : cristallographie et liaisons*

Les skutterudites tiennent leur nom d'un minéral naturel, le triarséniure de cobalt $CoAs_3$ encore appelé skutterudite, qui a été identifié pour la première fois en 1845 en Norvège (Skutterud, Modum) [UHE00].

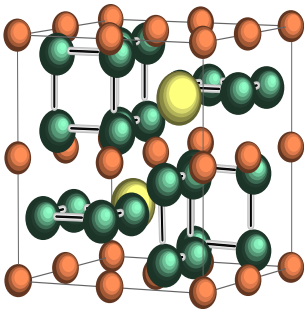


Figure 13 : Structure cristallographique d'une skutterudite.
Les atomes métalliques M (sphères orange) forment un sous réseau cubique simple.
Les atomes X (sphères vertes) sont arrangés en rectangles perpendiculaires entre eux.
Deux des huit cubes formés par les atomes M sont vides et
peuvent accueillir des atomes R (sphères jaunes).

La famille des composés binaires de structure skutterudite comporte neuf composés de formule MX_3 où M (métal de transition) = Co, Rh et Ir où X (pnictogène[1]) = P, As ou Sb. Ces composés cristallisent dans le groupe spatial Im3 [OFT28]. La maille élémentaire cristallographique représentée à la Figure 13 comporte 32 atomes. Cette maille consiste en huit unités MX_3, avec les 8 atomes M occupant les sites cristallographiques c (a/4 , a/4 , a/4) et les 24 atomes X situés sur les sites g (0 , ay , az). Cette structure peut ainsi être représentée de façon univoque par la donnée du paramètre de maille a et des deux paramètres de position y et z qui précisent la configuration du site g. Les paramètres de position ainsi que les trois distances interatomiques d, d_1 et d_2 sont représentés à la Figure 14.

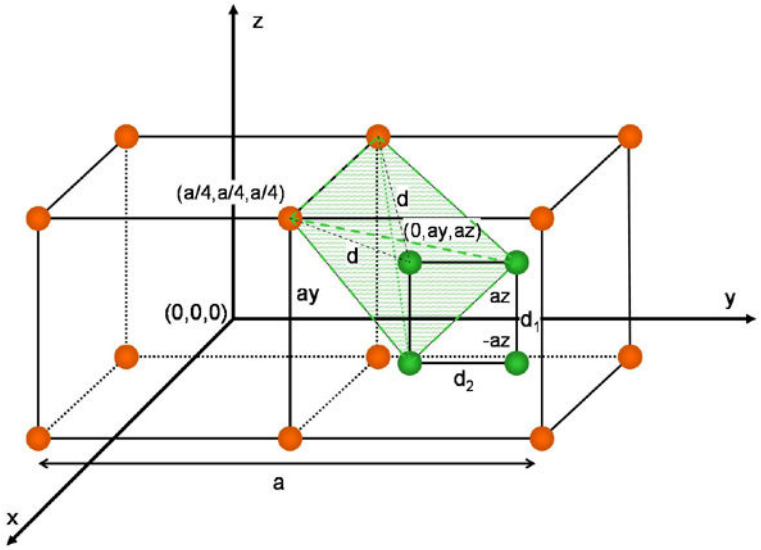


Figure 14 : Schéma précisant les coordonnées atomiques et les distances interatomiques d (M-X), d_1 (X-X) et d_2 (X-X). Les quatre plus proches voisins d'un atome X sont au sommet d'un tétraèdre déformé.

[1] Pnictogène : élément de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments, du grec *pnigein* qui signifie asphyxier.

Les atomes pnictogènes forment des « complexes plans carrés » X_4 qui sont perpendiculaires entre eux et parallèles aux directions cristallographiques [100]. Comme le souligne la Figure 14, chaque atome X est entouré de 4 plus proches voisins : 2 atomes métalliques distants de d et 2 atomes pnictogènes distants de d_1 et d_2. Ces quatre atomes sont situés aux sommets d'un tétraèdre déformé. Si on considère le métal de transition M, chaque atome est coordonné aux plus proches atomes X dans un environnement octaédrique, formant des complexes MX_6 quelque peu distordus. La structure skutterudite peut donc aussi être décrite comme un arrangement infini en trois dimensions d'octaèdres tiltés et reliés par leurs sommets comme cela est illustré à la Figure 16(a).

Un autre point marquant et fondamental de cette structure est l'existence de deux « cages » centrées sur les positions cristallographiques a (0,0,0) de la maille unitaire. Ces cages peuvent accueillir des atomes « hôtes ». Le paramètre de maille et le rayon des cages augmentent quand on passe de MP_3 à MAs_3, et de MAs_3 à MSb_3. De plus, le paramètre de maille augmente au sein d'une même famille de skutterudites quand la masse de l'atome métallique augmente [UHE00]. Les données cristallographiques ainsi que la masse volumique et le rayon de la cage sont donnés dans le Tableau 1 pour le $CoSb_3$.

La maille unitaire cubique des composés skutterudites binaires peut être désignée par la formule générique $\square_2M_8X_{24} = 2(\square M_4(X_4)_3)$ où $\square$ représente une cage. Cette formulation permet de souligner la présence des cages et de mettre l'accent sur la structure particulière (complexe à quatre éléments) des atomes X. Dans la pratique, pour nommer un composé de structure skutterudite, on utilise uniquement une moitié de la maille élémentaire, soit $\square M_4X_{12}$.

Groupe d'espace	**Im3**
Paramètre de maille [Å]	**9,0360 [PUY04] 9,0385 [UHE00]**
Densité	**7,64**
Position de Co (8 c)	**x = ¼ y = ¼ z = ¼**
Position de Sb (24 g)	**x = 0 y = 0 ,335 z = 0,160**
d(M-X) [Å]	**2,520**
d_1(X-X) [Å]	**2,891**
d_2(X-X) [Å]	**2,982**
Rayon des cages [Å]	**1,892**

Tableau 1 : Caractéristiques structurales du composé binaire $CoSb_3$ à T=300 K [NOL99] [UHE00]

Les trois distances d (M-X), d_1 (X-X) et d_2 (X-X) sont courtes et pratiquement égales à la somme des rayons covalents : le caractère des liaisons est donc fortement covalent. La

distance M-M est quant à elle assez grande, indiquant le faible degré de liaison de ces atomes. Dans sa première identification de la structure skutterudite, Oftedal prédit une configuration planaire carrée des anneaux de pnictogènes, c'est-à-dire des distances d_1 et d_2 équivalentes. Cette configuration idéale se traduit par la relation :

$$y + z = 0,5 \qquad \text{Équation 9}$$

et, en supposant une coordination octaédrique non déformée de l'atome métallique M, les paramètres de position y et z doivent satisfaire à la relation :

$$y\,(2z - 1) = z - 3/8 \qquad \text{Équation 10}$$

La résolution simultanée des deux équations précédentes conduit à y = z = ¼, condition qui signifierait que la structure passe de la skutterudite à la structure pérovskite cubique ReO_3 qui possède davantage de symétrie (groupe d'espace Pm3m). En fait, pour rester dans une configuration de type skutterudite, les deux équations précédentes ne peuvent pas être vérifiées de façon stricte. Comme il l'a été discuté par Rundqvist et Ersson [RUN68], la violation de l'une ou l'autre de ces équations coûte beaucoup d'énergie. S'éloigner de la relation d'Oftedal est défavorable à la formation des liaisons X-X, et une distorsion des octaèdres idéaux MX_6 est clairement défavorable aux liaisons M-X. En fait, le respect strict de la relation d'Oftedal rendrait les plans carrés de la structure si grands que les liaisons entre atomes X ne seraient plus possibles, à moins que la distance M-X ne devienne extrêmement grande elle aussi. En conséquence, plutôt que d'être sévèrement pénalisé par la violation de l'une ou l'autre des règles, il est moins coûteux d'un point de vue énergétique de transgresser les deux lois de façon modérée. C'est ce qui s'opère dans la réalité et les complexes MX_6 subissent une légère distorsion, tandis que les pnictogènes se placent dans une coordination rectangulaire plutôt que carrée. La Figure 15 permet d'apprécier, pour les composés binaires, les écarts à la relation d'Oftedal et à la symétrie octaédrique.

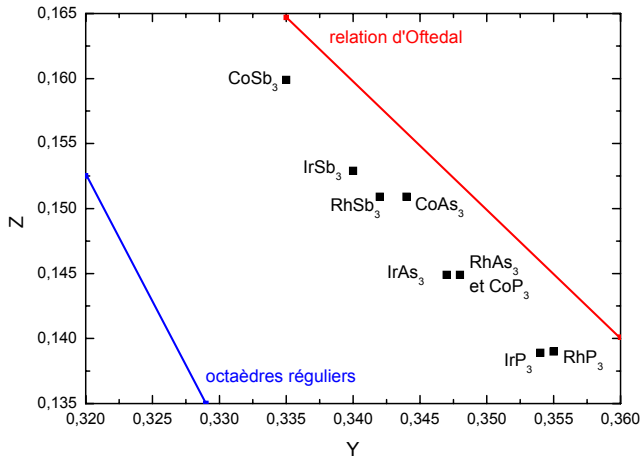
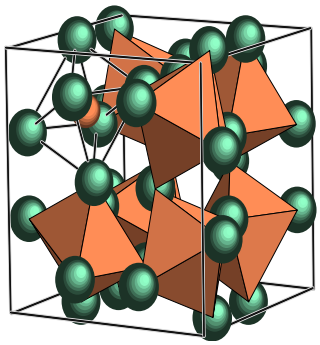
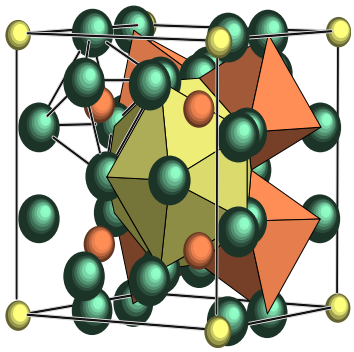


Figure 15 : Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Oftedal et à la symétrie octaédrique, d'après [BER04]



(a)



(b)

Figure 16 : Maille élémentaire du $CoSb_3$ centrée sur la position a (0,0,0).
La figure (a) souligne le fait que le métal de transition (orange) est coordonné octaèdriquement par les atomes pnictogènes (vert).
La figure (b) mets en valeur l'environnement dodécahèdrique au sein desquels les atomes pnictogènes (vert) peuvent accommoder un élément d'une autre nature (jaune).

Une des premières observations réalisées au sujet des skutterudites binaires est qu'il s'agit de semi-conducteurs diamagnétiques (absence de spins non appariés) [DUD56]. Le raisonnement suivi par Dudkin se base sur les points suivants. Chaque atome X, qui possède cinq électrons de valence, est lié avec ses deux plus proches voisins de type X pour former un groupe X_4 via des liaisons σ. Deux électrons de valence par atome X sont donc consommés. Les électrons de valence restants (trois par atome) participent aux deux liaisons M-X. Comme chaque atome métallique M est coordonné octaédriquement par des atomes X, il y a un total de (5-2)/2 x 6 = 9 électrons disponibles pour les liaisons dans chaque octaèdre MX_6. Les atomes M, qui présentent une configuration $3d^7 4s^2$, peuvent fournir 9 électrons additionnels : il y a ainsi un total de 18 électrons disponibles pour cet arrangement M-X. Il s'agit d'une configuration similaire à celle des gaz rares qui favorise le diamagnétisme et le comportement semi-conducteur. Du point de vue de l'atome métallique M, celui-ci contribue à 6 x ½ = 3 électrons pour former des liaisons avec les six atomes pnictogènes qui l'entourent. La valence du métal M est donc 3+. Le complexe $\square M_4X_{12}$ possède finalement un nombre total d'électrons de valence de 72, soit 144 par maille. Il aurait été intéressant de pouvoir étudier les skutterudites binaires de la famille des Fe(Ru, Os)$P(As,Sb)_3$ avec un électron en moins, ou la famille des Ni(Pd,Pt)$P(As,Sb)_3$ avec un électron en plus pour compléter les explications et démontrer les raisons du diamagnétisme, mais toutes ces structures sont métastables et n'ont jamais pu être synthétisées. Il est toutefois possible de remplacer de manière partielle des atomes de la colonne du cobalt par des atomes de la colonne du fer ou du nickel. La structure skutterudite permet ce type de substitution partielle du moment que l'élément rapporté est capable de former les mêmes liaisons que l'élément remplacé, et que son rayon covalent est peu différent.

B. *Skutterudites remplies et partiellement remplies*

Dans la partie précédente, nous avons noté que la structure skutterudite contient deux cages. L'existence de ces cages suggère la possibilité d'insertion d'atomes. La première skutterudite remplie $LaFe_4Sb_{12}$ a été synthétisée en 1977 par Jeitschko et Braun [JEI77]. Quelques temps après, des skutterudites remplies ont aussi été préparées dans la famille des arséniures et des antimoniures. Une formule générale décrivant une skutterudite remplie est $R^{4+}[T_4X_{12}]^{4-}$ où R est un ion remplisseur électropositif. Il est important de noter que ce n'est pas le complexe neutre $[M_4X_{12}]$ introduit auparavant mais le complexe chargé $[T_4X_{12}]^{4-}$ qui forme la base des skutterudites remplies : les métaux M de la colonne IX sont remplacés par les métaux du groupe VIII tels que T = Fe, Ru et Os. Alors que les skutterudites binaires ne se forment pas avec ces métaux à cause d'un déséquilibre de charges évident, l'ion remplisseur R fournit les électrons manquants, sature la liaison et neutralise électriquement la structure. La skutterudite remplie a donc de nouveau un VEC (Valence Electron Count) de 72 et constitue un matériau semi-conducteur et diamagnétique. En réalité, seul un très petit nombre d'ions remplisseurs sont tétravalents : on peut citer U et Th dans la famille des actinides, et Ce dans les deux composés $CeFe_4P_{12}$ et $CeFe_4As_{12}$. Ces composés sont des semi-conducteurs diamagnétiques. Par contre, le cérium dans $CeFe_4Sb_{12}$ est seulement trivalent comme en atteste le caractère métallique de ce composé. La plupart des terres rares sont trivalentes ; certaines d'entre elles, comme par exemple l'ytterbium, présentent une valence intermédiaire [DIL98] [ANN01] tandis que l'europium se présente en général sous forme divalente [BER01]. D'autres atomes « hôtes » tels que les alcalino-terreux sont divalents. La Figure 17 illustre la variation du paramètre de maille en fonction de l'ion remplisseur (terre-rare ou alcalino-terreux) dans les skutterudites de type RFe_4Sb_{12} [DIL98]. Il semblerait que le paramètre de maille soit plus grand pour les atomes remplisseurs à caractère divalent (alcalino-terreux, Yb et Eu).

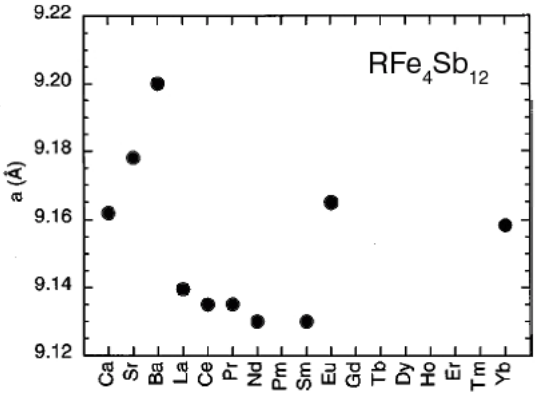


Figure 17 : Evolution du paramètre de maille de la skutterudite RFe_4Sb_{12} en fonction de la nature de l'élément remplisseur R [DIL98]

Le VEC pour les skutterudites complètement remplies avec des ions de valence inférieure à 4+ sera plus petit que 72 et de telles skutterudites se comporteront comme des métaux paramagnétiques. Il est clair que du point de vue de la conversion d'énergie, cette situation n'est pas souhaitable car les métaux présentent un faible pouvoir thermoélectrique. Pour forcer le composé à rester dans une configuration semi-conductrice (VEC = 72), les ions remplisseurs de valence inférieure à 4 doivent être compensés d'un point de vue électrique par l'apport d'autres charges. La compensation de charge peut être opérée soit sur les sites du pnictogène (par des éléments du groupe IV tels que Ge ou Sn) ou sur le site du métal T. Ces deux approches ont été très largement exploitées et ont non seulement conduit à étendre la gamme des composés skutterudite remplis, mais ont également résulté en une pléthore de propriétés physiques fascinantes à basse température [BER04] [PUY04]. Bien qu'une substitution sur le site du pnictogène conduise à une réduction spectaculaire de la conductivité thermique de réseau, elle a aussi un effet néfaste sur la mobilité des porteurs. Il en résulte que l'on a plus de chance d'obtenir un bon matériau thermoélectrique si la compensation de charge est faite sur le site du métal T. L'axe qui a été de loin le plus exploré est la substitution du fer par le cobalt dans les composés tels que $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ [FLE96] et $La_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ [SAL96], systèmes ayant conduit à des composés de type p présentant des facteurs ZT parmi les plus élevés pour T ~ 800-900 K.

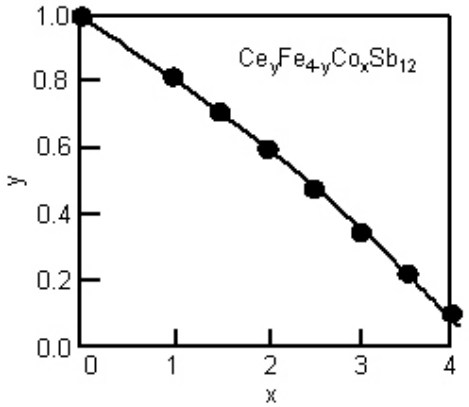


Figure 18 : Evolution du taux de remplissage de cérium y en fonction de la concentration en cobalt x dans le composé $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$. On note que la quantité de cérium pouvant être introduit dans la structure est une fonction décroissante de la quantité de cobalt substitué au fer [MOR 97] .

Une substitution progressive des atomes de fer par du cobalt devrait changer la nature du matériau d'un métal à un semi-conducteur. Des arguments simples suggèrent que cette transition devrait apparaître pour x=1, c'est-à-dire quand le cobalt occupe ¼ des sites du fer, et lorsque toutes les cages sont remplies avec des ions trivalents. Malheureusement, c'est sur ce dernier point que l'approche simple doit être abandonnée. En effet, alors que le remplissage complet (y=1) est possible quand x=0, ce remplissage diminue quand la quantité de cobalt augmente. Pour x=4 (Co_4Sb_{12}), le taux de cérium n'excède pas 10% comme le montre la Figure 18. Dans le cas du lanthane, cette limite de remplissage est de

23%. Des contraintes similaires sur les taux de remplissage s'appliquent également aux skutterudites à base d'arsenic et de phosphore. Les skutterudites ainsi formées sont nommées « skutterudites partiellement remplies ». Le Tableau 2 montre les taux de remplissages maximum obtenus dans des composés à structure partiellement remplis de type $R_xCo_4Sb_{12}$, qui sont de loin les matériaux skutterudites de type n les plus intéressants pour des applications thermoélectriques.

Elément remplisseur R	Taux de remplissage maximal x_{max}	Référence
Cérium	0,10	[MOR97]
Néodyme	0,13	[KUZ03]
Calcium	0,20	[PUY04]
Indium	0,22	[HET06]
Thallium	0,22	[SAL00]
Lanthane	0,23	[NOL98]
Ytterbium	0,44 0,25	[ANN00b] [DIL00a]
Strontium	0,40	[ZHA06
Etain	0,40	[TAK99]
Europium	0,44	[BER01]
Baryum	0,44	[CHE01]
Potassium	0,45	[PEI06]

Tableau 2 : Eléments et leur taux de remplissage maximal dans les skutterudites $R_xCo_4Sb_{12}$

La question de la limite de solubilité dans les composés $R_xCo_4Sb_{12}$ a fait l'objet récemment de nombreuses études. Chen et al. [CHE02] ont tenté de corréler cette limite au rayon ionique de l'atome remplisseur, à son degré d'oxydation et au rayon de la cage. Plus récemment, Shi et al. [SHI05] ont proposé une approche théorique basée sur la minimisation de l'énergie de formation de la skutterudite remplie d'une part, et des phases secondaires potentielles d'autre part. Les prédictions de cette théorie sont en bon accord avec les observations expérimentales.

III. Structure électronique

Comme la maille élémentaire des skutterudites binaires contient 32 atomes, la structure de bande qui en résulte est complexe. Néanmoins, l'emploi de méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité permet de calculer les structures électroniques et de révéler des informations intéressantes pour le transport électrique [SIN94] [PUY07].

Les premiers calculs ab-initio sur les composés skutterudites binaires ont été conduits par Singh et Picket [SIN94] avec une méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave). Ils ont montré que les composés $IrSb_3$, $CoSb_3$ et $CoAs_3$ présentent un pseudo-gap bien défini dans les courbes de densité d'états totales de l'ordre de 0,5 - 1 eV. Ce pseudo-gap serait dû essentiellement à une forte hybridation entre les états d du cobalt et les états p de l'antimoine. Les courbes de dispersion (Figure 19) permettent de visualiser la présence de plusieurs pseudo-gaps indirects et d'un gap direct au centre de la zone de Brillouin (Γ). Un résultat important de ces calculs est la présence d'une bande unique qui traverse le gap et qui vient toucher (ou presque dans le cas de $CoSb_3$) le bas de la bande de conduction. Puisque cette bande est seule, la contribution à la densité d'état totale est négligeable et il est ainsi difficile de la détecter via des mesures optiques. Ainsi, ces calculs suggèrent que les composés binaires sont des semi-conducteurs à très faible gap (50 meV pour $CoSb_3$) ou à gap nul (pour $IrSb_3$ et $CoAs_3$). Si cette bande de valence unique possède une relation de dispersion parabolique dans le composé à base d'arsenic, elle présente une dispersion quasi-linéaire dans les composés à base d'antimoine. Par contre, les mesures de propriétés de transport semblent être très sensibles à sa présence, et particulièrement dans le cas des échantillons dopés p. La nature non-parabolique de cette bande donne ainsi lieu à une dépendance inhabituelle du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité en fonction de la concentration de porteurs [CAI96], rendant le facteur de puissance moins dépendant du dopage que dans le cas des semi-conducteurs à dispersion parabolique comme l'ont montré Uher et al. dans le $CoSb_3$ [UHE00].

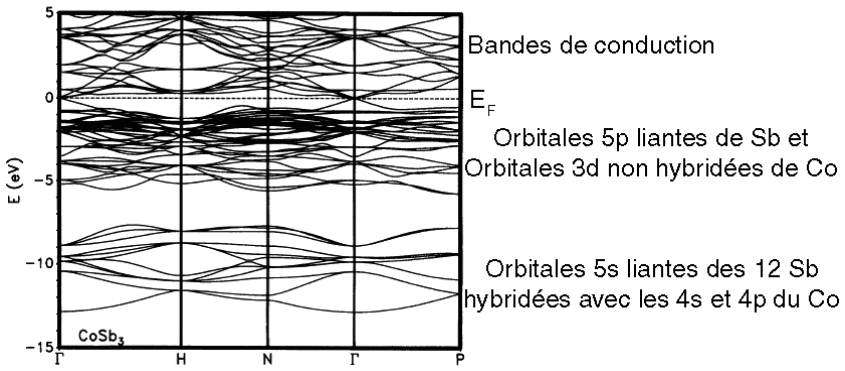


Figure 19 : Courbes de dispersion du composé $CoSb_3$ d'après Singh et Picket [SIN94]

Plutôt que de considérer la structure de bande des composés skutterudites comme inhabituelle, Sofo et Mahan [SOF98] ont montré, à partir de calculs de type FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) que le composé $CoSb_3$ est en fait un semi-conducteur à faible gap direct et que les bandes voisines du niveau de Fermi pouvaient être parfaitement décrites par le modèle de Kane. D'autre part, la valeur du gap en elle-même dépend fortement du choix des paramètres structuraux, notamment des paramètres de position de l'antimoine. Lorsque l'on considère les paramètres qui minimisent l'énergie totale, le gap vaut 0,22 eV. Par contre, lorsque l'on considère les paramètres expérimentaux (qui diffèrent seulement de 1% des précédents !), on obtient 50 meV, c'est-à-dire la même valeur que Singh et Pickett. A partir du modèle de Kane, Sofo et Mahan ont estimé que la masse effective des trous dans le haut de la bande de valence est de l'ordre de 0,07 m_0 (m_0 est la masse de l'électron libre). Pour la bande de conduction, la masse effective est plus élevée en raison de la présence d'électrons lourds dont la masse effective est estimée à 0,35 m_0. Cette différence entre masse effective des trous et des électrons dans le composé $CoSb_3$ a également été soulignée par Wojciechowski et al. [WOJ03].

Des études de structure électronique ont également été réalisées sur des skutterudites remplies et partiellement remplies [NOR96] [ANN02]. Pour ce qui concerne les skutterudites partiellement remplies, qui nous intéressent plus particulièrement dans ce travail, l'insertion d'atomes ne modifie pas la nature semi-conductrice du composé. Par contre, les niveaux atomiques de l'atome inséré interviennent dans l'hybridation ce qui modifie sensiblement le schéma de bande au niveau de Fermi. Le cas des composés skutterudites partiellement remplis au calcium a fait l'objet d'une étude approfondie [PUY06]. Des travaux ont également été menés par Chaput et al. [CHA06] sur les composés $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Tl, La, Ce , Nd) en supposant un modèle de bandes rigides.

IV. Propriétés thermoélectriques

A. *Skutterudites binaires*

Les propriétés de transport électroniques des skutterudites binaires ont été étudiées initialement par Dudkin et Abrikosov en Union Soviétique en 1956 [DUD56], et elles étaient centrées sur les propriétés électriques du $CoSb_3$ polycristallin. Une énergie de gap de 0,5 eV a été déduite de la dépendance exponentielle de la résistivité électrique avec la température. Cette valeur se révèle en fait être assez proche du pseudo-gap indirect estimé quarante années plus tard par les calculs de structure de bande décrits plus haut. Les travaux sur le

binaire $CoSb_3$ ont été ensuite étendus à l'étude de substitutions sur les sites du cobalt (par des atomes de Cu, Zr, Al, Ti, Fe et Ni) et de l'antimoine (par des atomes de Si, Ge, Sn, Pb, Bi, Se, Te) par les mêmes auteurs [DUD58]. Des informations intéressantes ont pu être déduites de ces études sur les possibilités ou non de substitution, sur les limites de solubilité, et sur les propriétés électriques. D'autres travaux sur les composés binaires ont été décrits plus tard dans la littérature : citons par exemple les travaux de Pleass et Heyding [PLE62] sur les arséniures, ceux de Kliche et Bauhofer [KLI87] sur des antimoniures de rhodium ou ceux de Ackermann et Wold [ACK77] sur des monocristaux de phosphures, d'arséniures et d'antimoniures de cobalt.

Du point de vue de la thermoélectricité, les skutterudites binaires ont commencé à soulever un réel attrait au début des années 90 quand il a été démontré que ces composés pouvaient présenter un facteur de puissance élevé à T=300K (de l'ordre de 30 $\mu W/cmK^2$), à la fois pour les types n et p [CAI96]. Deux raisons physiques contribuent à ces fortes valeurs. D'une part on constate que les mobilités des porteurs de charge dans les skutterudites binaires monocristallines sont particulièrement élevées (> plusieurs milliers de cm^2/Vs) mais aussi polycristallines (> 1000 cm^2/Vs). Certaines de ces valeurs excèdent de près de deux ordres de grandeur la mobilité du semi-conducteur AsGa pour des densités de porteurs comparables comme cela est illustré à la Figure 20. En général, pour une densité de porteur donnée, la mobilité des trous est d'un ordre de grandeur supérieure à celle des électrons, conséquence de la différence de masse effective. Suivant la pureté de l'échantillon et la taille de grains, la mobilité des porteurs est limitée soit par la diffusion des phonons ou des impuretés. De nombreux modèles relatifs au transport des porteurs ont été mentionnés dans la littérature [CAI96] [MAN95] [ARU97] [ANN98] [DYC02].

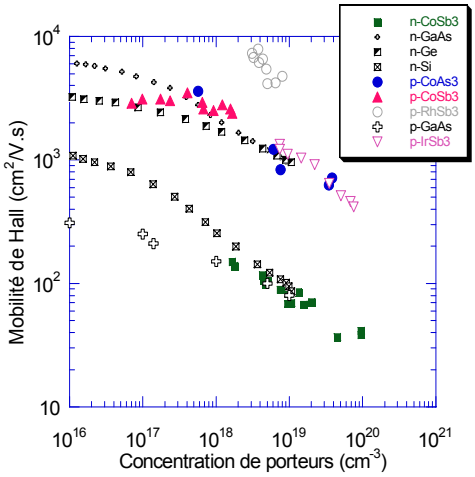


Figure 20 : Mobilité des électrons et des trous en fonction de la concentration des porteurs de charge à température ambiante dans les skutterudites binaires et les semi-conducteurs conventionnels [FLE97]

La seconde raison qui contribue au facteur de puissance élevé des skutterudites binaires sont les fortes valeurs du pouvoir thermoélectrique, à la fois pour le type n et pour le type p. Des valeurs de l'ordre 300 à 500 µv/K en valeur absolue sont atteintes à 300 K pour des échantillons purs et, même pour des densités de porteurs de l'ordre de 10^{21} cm^{-1}, le coefficient Seebeck est supérieur en valeur absolue à 100 µv/K comme l'illustre la Figure 21 dans le cas du $CoSb_3$.

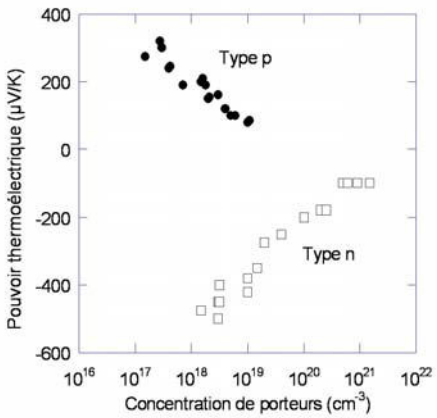


Figure 21 : Variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration de porteurs à 300 K pour des composés $CoSb_3$ de type n et p [CAI06]

Malheureusement, un facteur de puissance élevé ne suffit pas pour que le matériau soit intéressant du point de vue thermoélectrique : encore faut-il que sa conductivité thermique soit faible. Bien que la structure cristalline soit complexe, la conductivité thermique à température ambiante, essentiellement de réseau, reste élevée dans les skutterudites binaires (pour le $CoSb_3$, $\lambda \approx 10$ W/mK) en raison du fort caractère covalent des liaisons atomiques. Excepté peut-être pour les matériaux de type n fortement dopés [FLEU97b], les composés skutterudites binaires ne sont pas des matériaux performants. Malgré les efforts déployés pour tenter de diminuer la conductivité thermique en formant des solutions solides à partir des binaires ou encore en fabriquant des matériaux nanostructurés, aucune amélioration notable n'a été observée par la suite. En fait, c'est en tirant parti de la structure cristalline ouverte qu'il a été possible de progresser davantage.

B. *Skutterudites remplies et partiellement remplies*

L'insertion des ions dans les cages de la structure cristalline des skutterudites binaires a un effet drastique sur les propriétés de transport de celles-ci. C'est grâce à l'impact bénéfique de l'insertion que les skutterudites ont généré autant d'enthousiasme

dans la communauté thermoélectrique et que cette classe de matériaux a émergé comme étant l'une des plus prometteuses pour la conversion d'énergie.

La première étude mettant en évidence une forte diminution de la conductivité thermique de réseau (λ ~ 1,5 W/mK à T = 300K) est à mettre à l'actif de Morelli et Meisner [MOR97] avec la skutterudite remplie $CeFe_4Sb_{12}$. La forte baisse de la composante de réseau peut être expliquée par une interférence forte des phonons avec les modes de vibration localisés des atomes remplisseurs qui peuvent être considérés comme des oscillateurs d'Einstein. En effet, rappelons que ces ions sont faiblement liés aux atomes voisins, ce qui se traduit par des valeurs d'ADP anormalement élevées. En fait, plus l'amplitude de vibration est élevée, plus on s'attend à ce que la conductivité thermique de réseau soit atténuée. C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement comme le montre la Figure 22. Des valeurs aussi faibles que 1,5 W/m.K ont été obtenues dans plusieurs composés à base d'antimoine. Ces valeurs demeurent toutefois plus élevées que la valeur prévue théoriquement par Slack, à savoir 0,4 W/mK [SLA79].

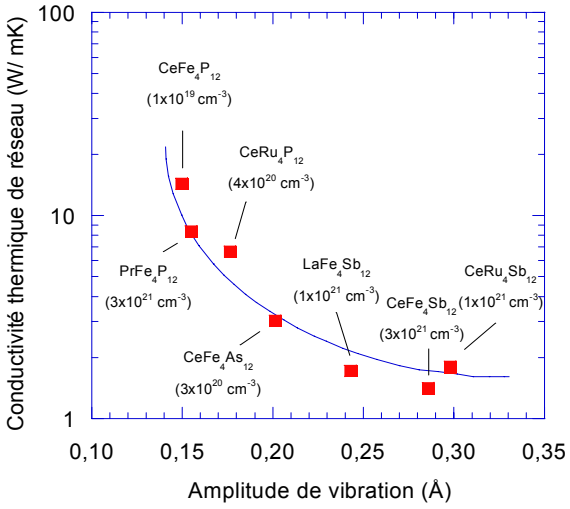


Figure 22 : Conductivité thermique de réseau à température ambiante en fonction de l'amplitude de vibration pour différentes skutterudites remplies [Uher 2000]

Comme nous l'avons souligné auparavant, les skutterudites remplies ne sont pas intéressantes d'un point de vue thermoélectrique puisqu'elles présentent en général un caractère métallique. Grâce à la compensation de charge, on peut transiter vers l'état semi-conducteur tout en gardant le bénéfice de l'insertion. Les composés les plus étudiés dans cette optique ont été $Ce_xFe_{4-y}Co_ySb_{12}$ [FLE96], $La_xFe_{4-y}Co_ySb_{12}$ [SAL96] et $(Yb,Ce)_xFe_{4-y}Co_ySb_{12}$ [BER03]. Dans ces deux systèmes, la conductivité thermique est fortement réduite même pour de faibles valeurs de x. Une caractéristique additionnelle bénéfique qui contribue

à la diminution de la conductivité thermique de réseau est la présence de fer qui, avec une occupation incomplète des sites, introduit du désordre supplémentaire, ce qui augmente la diffusion des phonons. D'autre part, ces matériaux présentent un caractère n ou p selon le taux de cobalt x qui fixe le taux d'atome remplisseur y comme cela est illustré en Figure 23 dans le cas du $Ce_xFe_{4-y}Co_ySb_{12}$ [CHE97]. L'interdépendance complexe entre le taux de remplissage et la compensation de charge gouverne les propriétés de transport des skutterudites $R_xFe_{4-y}Co_ySb_{12}$. Même si la mobilité des trous se trouve dégradée dans ces matériaux, l'impact bénéfique du remplissage résulte en des ZT supérieurs à ceux des composés binaires. Au voisinage de y ≈ 1, c'est-à-dire dans le régime de conduction de type p, ces composés possèdent des valeurs de ZT supérieures à l'unité pour T > 800 K [FLE96]. D'autres études ont conduit à des résultats encourageants : on peut citer les composés $Ce_yYb_zFe_{4-y}Co_ySb_{12}$ ayant conduit à des ZT ~ 0,95 à 800 K [BER04].

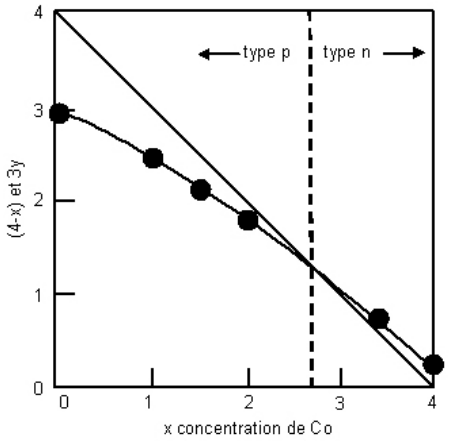


Figure 23 : Diagramme de phase délimitant les domaines de conduction n et p du composé $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ [UHE01]

Pour ce qui concerne les skutterudites de type n, il est plus intéressant de partir du composé pur $CoSb_3$ et de remplir au maximum les cavités de la structure pour former des composés de type $R_yCo_4Sb_{12}$ plutôt que de s'intéresser au domaine n des composés contenant du fer. En effet, les ions remplisseurs donnent leur électron à la structure ce qui conduit à l'obtention de semi-conducteurs de type n, et simultanément ils contribuent à l'obtention de faibles conductivités thermiques par rapport au binaire. Ces idées ont tout d'abord été appliquées aux composés $Ce_xCo_4Sb_{12}$ [MOR97], mais en raison d'une faible limite de solubilité (x ≈ 0,1), il n'a pas été possible d'excéder des ZT > 0,6. Des recherches intensives ont été engagées ensuite pour identifier de nouveaux éléments « hôtes». Outre les terres-rares (La, Ce, Nd, Eu, Yb) et les alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba), d'autres éléments comme Tl, In et plus récemment K ont été insérés et leurs propriétés thermoélectriques mesurées (pour les limites de solubilité de ces atomes, se référer au Tableau 2). Parmi les

atomes les plus intéressants, on peut citer le baryum [DYC02], l'europium [LAM02] et l'ytterbium [NOL] pour lesquels ZT ≈ 1 à 800 K.

Il est possible de moduler davantage les propriétés de transport des composés de type n $R_xCo_4Sb_{12}$ en jouant sur des substitutions soit sur le site du cobalt, soit sur le site de l'antimoine. L'influence de ces substitutions peut engendrer des améliorations spectaculaires comme dans le cas des composés $Ca_xCo_4Sb_{12}$ substitués au nickel sur le site du cobalt. Dans ces composés, il a été montré que l'addition d'une petite quantité de nickel augmente de plus de 100 % le facteur de puissance [PUY06]. Comme la conductivité thermique reste pratiquement inchangée en présence de Ni, le facteur ZT est augmenté et atteint l'unité pour T = 800 K (Figure 24). L'addition de nickel s'est montrée également bénéfique dans les composés $Ba_xCo_4Sb_{12}$ [TAN05].

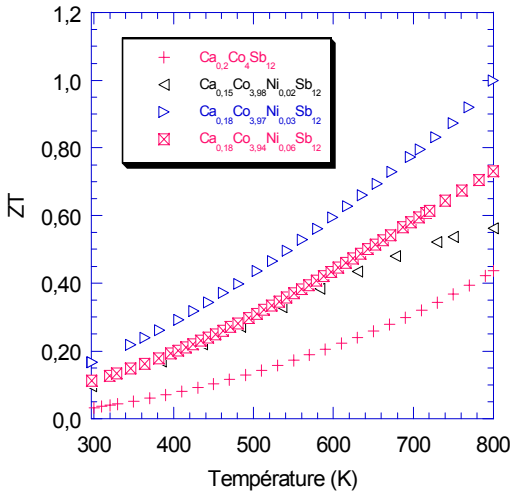


Figure 24 : Dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel ZT pour la série de composés $Ca_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ avec x ~ 0,18.
On note une amélioration du facteur de mérite ZT de plus de 100 % à 800 K [PUY04].

Outre les substitutions, il faut également noter qu'une autre voie prometteuse permet de moduler les propriétés de transport : il s'agit du double remplissage [LUQ05] [ZHA05] [TAN06]. Les propriétés thermoélectriques sont sensibles à la nature des deux éléments remplisseurs, mais aussi à leurs concentrations. Pour certaines combinaisons, des performances spectaculaires ont été relevées : un exemple récent est le composé $Ba_{0,13}In_{0,14}Co_4Sb_{11,75}$ qui atteint une valeur de ZT ~ 1,2 à 850 K [ZHA07].

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tenté de faire le point sur les propriétés structurales, électroniques et de transport des skutterudites. Comme nous l'avons vu, les skutterudites forment une famille extrêmement riche avec laquelle il est possible de moduler le transport électrique et thermique par de nombreuses possibilités (insertion d'atomes, substitution, solutions solides, double remplissage…). Cette richesse qui n'existe pas dans les matériaux conventionnels a permis d'obtenir des matériaux de type n et p présentant des performances thermoélectriques intéressantes, surpassant celles des alliages à base de Si-Ge, pour des applications en génération d'électricité. L'engouement pour ces matériaux reste intact. Il y a encore de nombreuses pistes à explorer, de nouvelles approches à tester, comme par exemple l'influence de l'insertion de précipités de taille nanométrique dans une matrice skutterudite, mais aussi de nouvelles orientations à découvrir. D'autre part, avant que ces matériaux ne soient qualifiés pour des applications terrestres ou spatiales, il faudra s'assurer de leur stabilité thermique.

VI. Bibliographie

[ACK77] Ackermann J., Wold A., J. Phys. Chem. Solids, Vol 38, 1013, 1977

[ANN98] Anno H. et al., Journal of Applied Physics, Vol 83, N° 10, p. 5270, 1998

[ANN00] Anno H. et al., Proceedings of the 19th International Conference on Thermoelectrics, Cardiff, p. 344, 2000

[ANN01] Anno H. et al., Proceedings of the 20th International Conference on Thermoelectrics, , p. 61, 2001

[ANN02] Anno H. et al., Mater. Res., Soc., Symp. Proc., Vol 691, p. 49, 2002

[ARU97] Arushanov E. et al., Phys. Rev. B, Vol 56, N° 4, 1997

[BER01] Berger S. et al., Proceedings of the 20th International Conference on Thermoelectrics, p. 77, 2001

[BER03] Berardan D et al., Journal of Alloys and Compounds, Vol 351, 1-2, p.18, 2003

[BER04] Berardan D., Thèse de l'Université de Paris XII Val de Marne, 2004

[CAI96] Caillat T., Borshchevski A., Fleurial J.-P., J. Appl. Phys., Vol 80, N° 8, 1996

[CHA06] Chaput L., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006

[CHE97] Chen B. et al., Phys. Rev. B., Vol 55, N° 3, 1997

[CHE01] Chen L.D. et al., Journal of Applied Physics, Vol 90, N° 4, p. 1864, 2001

[CHE02] Chen L., Proceedings of the 21th International Conference on Thermoelectrics, p. 42, 2002

[DIL00a] Dilley N.R. et al., Phys. Rev. B, Vol 61, N° 7, p. 4608, 2000

[DIL98] Dilley N.R., Phys. Rev. B, Vol 58, p. 6287, 1998

[DUD56] Dudkin L.D., Abrikosov K.K., Zh. Neorg. Khim., Vol 1, p. 2096, 1956

[DUD58] Dudkin L.D., Abrikosov N.K., Phys. Solid State, Vol 1, p. 126, 1958

[DYC02] Dyck J.S. et al., Phys. Rev. B, Vol 65, 115204, 2002

[FLE96] Fleurial J.-P., Borshchevsky A., Caillat T., Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics, p. 9, 1996

[FLE97] Fleurial J.P., Caillat T., Borshchevsky A., Proceedings of the 16th International Conference on Thermoelectrics, p.1, 1997

[HET06] He T. Chen J., Rosenfeld H.D., Subramanian M.A., Chem. Mater, Vol 18, p. 759, 2006

[JEI77] Jeitschko W., Brown D.J., Acta Crystallog. B33, p. 3401, 1977
[KLI87] Kliche G., Bauhofer W., Mater. Res., Bull., Vol 22, 551, 1987
[KUZ03] Kuznetsov V.L., Kuznetsova L.A., Rowe D.M., J. Phys.: Condens. Matter, Vol 15, p. 5035, 2003
[LAM02] Lamberton G.A. et al., Applied Physics Letters, Vol 80, N° 4, 2002
[LUQ05] Lu Q.M. et al, Journal of Applied Physics, Vol 98, NIL_1090-NIL_1092, 2005
[MAN95] Mandrus D. et al., Phys. Rev. B, Vol 52, N° 7, 1995
[MOR97] Morelli D.T. et al., Phys. Rev. B, Vl 56, N° 12, p. 56, 1997
[NOL98] Nolas G.S., Cohn J.L., Slack G.A., Phys. Rev. B, Vol 58, N° 1, p. 164, 1998
[NOL99] Nolas G.S., Morelli D.T., Tritt T.M., Annu. Rev. Mater. Sci., Vol 29, p. 89, 1999
[NOR96] Nordström L., Singh D.J., Phys. Rev. B, Vol 50, p. 1103, 1996
[OFT28] Oftedal I., Z. Kristallogr., A66, p. 517, 1928
[PEI06] Pei Y.Z. et al., Applied Physics Letters, Vol 89, 221107, 2006
[PLE62] Pleass C.M., Heyding R.D., Canad. J., Chem., Vol 40, 590, 1962
[PUY04] Puyet M. et al., Journal of Solid State Chemistry, Vol 177, p. 2138, 2004
[PUY06] Puyet M. et al., Phys. Rev. B, Vol 73, p. 035126, 2006
[PUY04] Puyet M., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004
[PUY07] Puyet M. et al., Phys. Rev. B, Vol 75 (24), N° 245110, 2007
[RUN68] Rundqvist S., Ersson N.O., Ark. Kemi, Vol 30, p. 103, 1968
[SAL00] Sales B.C., Chakoumakos B.C., Mandrus D., Phys. Rev. B., Vol 61, N° 4, p. 2475, 2000
[SAL96] Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K., Science, Vol 272, p. 1325, 1996
[SAL97] Sales B.C. et al., Phys. Rev. B., Vol 56, p. 15081, 1997
[SHI05] Shi X., Physical Review Letter, Vol 95, p. 185503, 2005
[SIN94] Singh D.J., Pickett W.E., Phys. Rev. B, Vol 50, p. 11235, 1994
[SLA79] Slack G.As., Solid State Physics, ed. Seitz F., Turnbull D. Ehrenreich H., N.Y., 1-71, 1979
[SLA94] Slack G.A., Tsoukala V.G., J. Appl. Phys., Vol 76, N° 3, 1994
[SOF98] Sofo J.O., Mahan G.D., Phys. Rev. B., Vol 58, p. 15620, 1998
[TAK99] Takizawa H. et al., Journal of Alloys and Compounds, Vol 282, p. 79, 1999
[TAN05] Tang X.F. et al., Journal of Alloys and Compounds, Vol 394 (1-2), p. 259, 2005
[TAN06] Tang X.F. et al., Journal of Applied Physics, Vol 100, NIL_291-NIL_298, 2006
[UHE00] Uher C., in Semiconductors and Semimetals, ed. T.M. Tritt, Vol 69, 2000
[WOJ03] Wojciechowski K.T., Tobola J., Leszczynski J., Journal of Alloys and Compounds, Vol 361, p. 19, 2003
[ZHA05] Zhang X., Journal of Japan Institute of Metals, Vol 69, p 487, 2005
[ZHA06] Zhao X.Y. et al., Journal of Applied Physics, Vol 99, 053711, 2006
[ZHA07] Zhao W.Y. et al., Journal of Applied Physics, Vol 102, NIL_422-NIL_427, 2007

Chapitre III :

Synthèse et caractérisation chimique et structurale

I. Introduction ____ **48**

II. Synthèse ____ **48**

A. Diagramme binaire et voies de synthèse ____ 48

B. Choix des températures initiales de réaction ____ 50

C. Détails de la synthèse ____ 51

III. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X ____ **55**

A. Description instrumentale et méthode ____ 55

B. Aspects qualitatifs ____ 57

IV. Caractérisation de la composition chimique par microsonde de Castaing ____ **58**

A. Aspects qualitatifs ____ 59

B. Aspects quantitatifs ____ 60

V. Caractérisation structurale par diffraction des neutrons ____ **64**

A. Introduction ____ 64

B. Description instrumentale et méthode ____ 65

C. Résultats et discussion ____ 67

1. Cas de l'ytterbium ____ 67

a. Convergence et position de l'ytterbium ____ 67

b. Structure : paramètre de maille ____ 68

c. Structure : position, distances interatomiques et angles ____ 69

d. Paramètres de déplacement thermique ____ 71

e. Données thermodynamiques ____ 75

2. Cas du néodyme ____ 78

VI. Conclusion ____ **78**

VII. Bibliographie ____ **79**

I. Introduction

Un temps certain a été consacré, au cours de ce travail de thèse, à l'élaboration et à la caractérisation des composés skutterudites partiellement remplis de formule chimique $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (avec R = Nd, Yb ou In). Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour synthétiser et analyser ces matériaux polycristallins. Dans ce chapitre, avant de décrire notre procédé d'élaboration qui s'apparente à la métallurgie des poudres, nous ferons un bref survol des différentes techniques qui ont été utilisées dans la littérature. Nous présenterons et discuterons ensuite les résultats issus des analyses par diffraction des rayons X et par microsonde de Castaing. Des mesures de diffraction des neutrons sur poudre ont également été réalisées au cours de ce travail sur les composés partiellement remplis à l'ytterbium et au néodyme. Nous ferons le point sur ces résultats dans la dernière partie de ce chapitre.

II. Synthèse

A. *Diagramme binaire et voies de synthèse*

Le choix des conditions de synthèse des skutterudites à base de cobalt doit tenir compte du diagramme de phase binaire Co-Sb remis à jour par Feschotte et Lorrain [FES89], bien que dans l'idéal il serait plus intéressant de connaître les diagrammes ternaires, voire quaternaires qui caractérisent nos composés. Comme illustré à la Figure 25, le diagramme de phase révèle l'existence de trois composés définis : CoSb (phase γ), composé à fusion congruente, $CoSb_2$ (phase δ) qui peut être formé par le biais d'une réaction péritectique à partir du mélange γ + liquide, et enfin $CoSb_3$ (phase ε) qui peut lui aussi être formé par le biais d'une réaction péritectique à partir de δ + liquide.

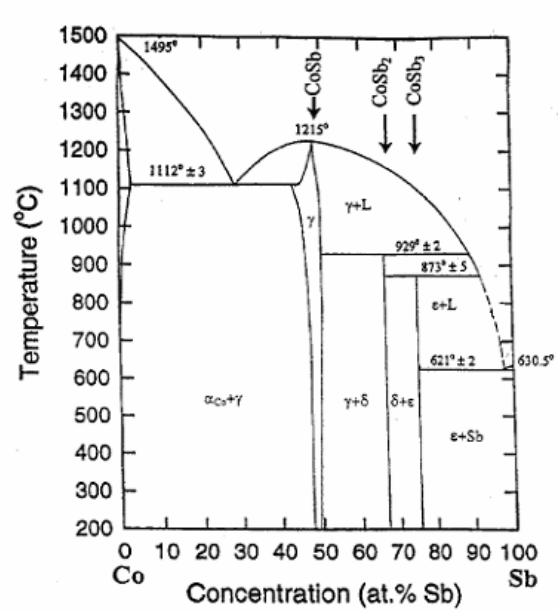


Figure 25 : Diagramme de phase du système Co-Sb, d'après Feschotte et Lorrain [FES89]

De nombreuses voies ont été envisagées pour la synthèse des skutterudites, qu'elles soient ou non remplies ou substituées. Concernant exclusivement le composé binaire $CoSb_3$ qui est au cœur de notre étude, diverses techniques permettent d'obtenir des monocristaux, ceux-ci pouvant présenter des tailles de l'ordre du cm^3 [ACK77] [MAN95] [CAI96b]. Cependant, les skutterudites ayant une symétrie cubique, leurs propriétés physiques sont isotropes et les polycristaux peuvent suffire à la plupart de leurs caractérisations. Cette option est d'autant plus intéressante que les techniques d'obtention de polycristaux sont en principe plus aisées à mettre en œuvre, élément dont il faut tenir compte dans une optique de production industrielle.

Concernant les polycristaux de formulation $R_xCo_4Sb_{12}$, diverses méthodes ont été développées, et ce dès les années 60. Ces méthodes suivent toutes plus ou moins les étapes suivantes : réaction des espèces élémentaires initiales à haute température suivie de broyages/recuits d'homogénéisation et enfin consolidation de la poudre obtenue en vue d'obtenir un composé dense. La première étape peut être de différentes natures. Il peut s'agir d'une technique par voie liquide [ZOB60] utilisant un four inductif ou à arc, ou d'une technique par voie liquide/solide [SCH95] [KAT98] [NAG98]. Dans cette dernière, les températures employées (> 650°C) visent à dissoudre le cobalt et les autres éléments dans le bain d'antimoine fondu. La mécanosynthèse peut aussi être envisagée pour former ces matériaux. Dans cette approche, les matériaux restent sous forme solide. Le ou les recuits de la seconde étape sont quant à eux effectués à une température voisine de celle du palier de décomposition du $CoSb_3$ en $CoSb_3$ + Sb, à savoir 621±2°C. La dernière étape de consolidation peut être réalisée par le biais de différentes techniques : pressage uniaxial ou hydrostatique (HIP) à chaud, voire densification activée par plasma (SPS).

Dans certains cas, les voies directes énoncées plus haut ne peuvent pas être mises en œuvre. Un bon exemple est le cas des composés skutterudites de type $Ba_xCo_4Sb_{12}$ [CHE01], où la synthèse nécessite au préalable la formation du composé intermédiaire Ba Sb_2.

B. *Choix des températures initiales de réaction*

La méthode de synthèse que nous avons employée se fonde sur les considérations précédentes mais aussi sur l'expérience acquise au laboratoire sur les composés $Ca_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ [PUY04]. Dans ce cas précis, la méthode consiste en une première étape par voie liquide/solide à 750°C. Le matériau obtenu est alors broyé, pastillé puis recuit à 620°C en vue de son homogénéisation. Après un dernier broyage, la consolidation de la poudre est effectuée au moyen d'un pressage uniaxial à chaud. Si c'est bien ce schéma général que nous avons suivi, une réflexion a été menée quant au choix de la température de la première étape, tenant compte à la fois de l'expérience acquise, mais également de la littérature spécifique aux éléments d'insertion qui nous intéressent, à savoir Nd, Yb et In.

Elément	Co	Sb	Nd	Yb	In	Ni	Ca
T_{fus} [°C]	1495	631	1010	824	157	1453	839

Tableau 3 : Température de fusion des éléments employés lors de nos synthèses

Pour le cas du néodyme, l'auteur de la seule publication (à notre connaissance) concernant la synthèse de $Nd_xCo_4Sb_{12}$ préconise de travailler à une température supérieure à la température de fusion du néodyme (précisée dans le Tableau 3) [KUZ03]. Cependant, dans le cas du calcium, il n'a pas été nécessaire de travailler à une température supérieure à la température de fusion de l'élément remplisseur. Afin de confronter ces deux approches dans le but d'en tirer une température optimale, nous avons réalisé une première série d'échantillons présentant une composition nominale identique en Nd (x = 0,1), mais avec des températures de travail différentes (750°C, 850°C, 900°C et 1050°C). Les résultats en terme de compositions réelles déterminées par microsonde de Castaing sont portés dans le Tableau 4. En fait, aucune corrélation ne semble se dégager. Cependant, nous avons pu constater que dans le cadre de nos conditions expérimentales, notamment avec le néodyme sous forme de poudre, c'est la température de 850°C, et non celle de 1050°C préconisée par Kuznetsov et al. [KUZ03], qui conduit à la plus haute teneur en néodyme. C'est donc cette température que nous avons retenue pour la synthèse des composés partiellement remplis au néodyme, puis partiellement remplis au néodyme et substitués au nickel. En se basant

sur les travaux de Nolas [NOL00b], Yang [YAN03] et He [HET06], une démarche similaire a été menée pour les composés à l'ytterbium et à l'indium : nous avons retenu les températures de 850°C et 675°C pour l'ytterbium et l'indium, respectivement.

C. *Détails de la synthèse*

Les éléments employés pour la synthèse de composés skutterudites $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (avec R = Nd, Yb ou In) se présentent sous différentes formes : cobalt en poudre (pureté : 99,998 %), antimoine en granulés (99,999 %), nickel en poudre (99,995 %), néodyme en poudre (99,9 %) puis en lingot compact (99,9 %), ytterbium en lingot friable (99,9 %) et indium en granulés (99,9995 %). Afin d'effectuer les pesées des quantités de Nd (quand il se présente sous la forme d'un lingot) et Yb, ces matériaux sont préalablement limé (Nd) ou « effrité » (Yb).

Pour des raisons sanitaires, et surtout parce que les terres rares ainsi que les métaux de transition s'oxydent sous air, les éléments sont conservés à l'abri de l'air dans une boite à gants sous argon (Jacomex, voir Figure 26 (a)). C'est également sous cette atmosphère protectrice que sont effectuées les étapes de pesée et de broyage. Les compositions nominales de tous les produits synthétisés sont rappelées dans le Tableau 4. Nous avons fait varier la teneur en élément remplisseur x dans le but de connaître la solubilité maximale de l'élément. Par contre, la teneur en nickel a été fixée à x = 0,02, 0,05 et 0,08 voire 0,15 et 0,18 dans le cas des composés au néodyme.

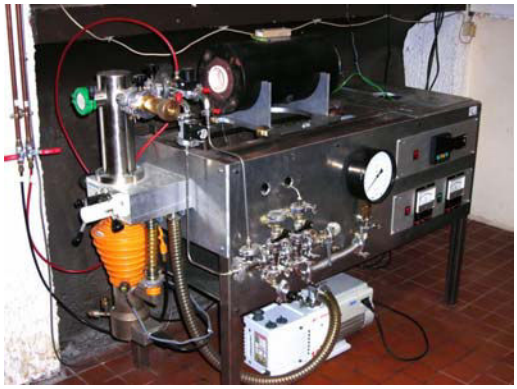
Une fois pesés (la masse totale est d'une quinzaine de grammes environ), les éléments sont placés dans des tubes de quartz (longueur ≈ 15 cm, diamètre interne ≈ 15 mm) : cette opération est réalisée au sein de la boite à gants. Notons que les tubes de quartz ont été préalablement nettoyés dans des bains d'acide fluorhydrique, puis d'acide nitrique, et enfin rincés à l'eau distillée. Ils sont ensuite stockés dans de l'alcool et juste avant leur utilisation, ils sont dégazés sous vide secondaire à 900°C pendant 6 heures. Une fois rempli, le tube est rapidement transféré de la boite à gants vers un groupe de pompage (voir Figure 26 (b)) qui permet d'effectuer un vide primaire puis secondaire dans le tube. Un vide de 10^{-6} mbar est maintenu pendant 2 heures avant que ne soit introduit un mélange He/H_2 (90 % / 10 %) en légère dépression (600 mbar). Une fois ce mélange réducteur introduit, le tube est scellé à l'aide d'un chalumeau afin de former une ampoule.

Température d'élaboration	Composition Nominale	Composition Réelle	Densité Relative [%]	Paramètre de maille [Å]
1050	Co_4Sb_{12}	$Co_4Sb_{11,52(3)}$	94,0	9,035(0)
1050	$Nd_{0,1}Co_4Sb_{12}$	$Nd_{0,01(6)}Co_4Sb_{11,56(6)}$	90,0	9,037(1)
900	$Nd_{0,1}Co_4Sb_{12}$	$Nd_{0,02(2)}Co_4Sb_{12,01(2)}$	99,7	9,037(3)
850	$Nd_{0,1}Co_4Sb_{12}$	$Nd_{0,05(2)}Co_4Sb_{11,48(7)}$	91,0	9,039(3)
1050	* $Nd_{0,2}Co_4Sb_{12}$	$Nd_{0,01(3)}Co_4Sb_{12,49(9)}$	99,9	9,035(4)
850	* $Nd_{0,1}Co_4Sb_{12}$	$Nd_{0,02(3)}Co_4Sb_{12,01(2)}$	-	9,037(0)
850	* $Nd_{0,2}Co_4Sb_{12}$	$Nd_{0,02(9)}Co_4Sb_{11,97(4)}$	99,5	9,037(4)
850	* $Nd_{0,2}Co_4Sb_{12}$	$Nd_{0,04(0)}Co_4Sb_{12,01(2)}$	99,9	9,038(5)
850	$Nd_{0,1}Co_{3,97}Ni_{0,03}Sb_{12}$	$Nd_{0,01(5)}Co_{4-y}Ni_{0,00(9)}Sb_{11,91(5)}$	99,8	-
850	$Nd_{0,1}Co_{3,85}Ni_{0,15}Sb_{12}$	$Nd_{0,01(4)}Co_{4-y}Ni_{0,10(9)}Sb_{12,12(5)}$	91,9	9,041(4)
850	$Nd_{0,1}Co_{3,82}Ni_{0,18}Sb_{12}$	$Nd_{0,01(1)}Co_{4-y}Ni_{0,17(2)}Sb_{12,53(2)}$	98,2	9,041(8)
850	$Nd_{0,1}Co_{3,92}Ni_{0,08}Sb_{12}$	$Nd_{0,05(1)}Co_{4-y}Ni_{0,06(3)}Sb_{12,85(2)}$	99,9	9,041(7)
850	$Nd_{0,1}Co_{3,95}Ni_{0,05}Sb_{12}$	$Nd_{0,06(5)}Co_{4-y}Ni_{0,02(8)}Sb_{12,02(8)}$	97,4	9,038(5)
850	$Yb_{0,4}Co_4Sb_{12}$	$Yb_{0,05(2)}Co_4Sb_{12,40(3)}$	99,8	9,039(7)
850	$Yb_{0,4}Co_4Sb_{12}$	$Yb_{0,12(5)}Co_4Sb_{11,69(7)}$	98,4	9,047(8)
850	$Yb_{0,3}Co_4Sb_{12}$	$Yb_{0,18(0)}Co_4Sb_{11,68(4)}$	99,3	9,049(7)
850	*$Yb_{0,2}Co_4Sb_{12}$	$Yb_{0,00(5)}Co_4Sb_{12,37(6)}$	97,3	9,037(6)
850	$Yb_{0,3}Co_{3,97}Ni_{0,03}Sb_{12}$	$Yb_{0,17(5)}Co_{4-y}Ni_{0,01(7)}Sb_{12,23(2)}$	99,9	9,050(0)
850	$Yb_{0,3}Co_{3,95}Ni_{0,05}Sb_{12}$	$Yb_{0,16(3)}Co_{4-y}Ni_{0,02(5)}Sb_{12,30(5)}$	99,9	9,050(9)
675	$In_{0,1}Co_4Sb_{12}$	$In_{0,04(1)}Co_4Sb_{12}$	98,8	9,040(7)
675	$In_{0,2}Co_4Sb_{12}$	$In_{0,10(3)}Co_4Sb_{12}$	92,4	9,044(2)
675	$In_{0,3}Co_4Sb_{12}$	$In_{0,18(0)}Co_4Sb_{12}$	98,7	9,050(4)
675	$In_{0,2}Co_{3,97}Ni_{0,03}Sb_{12}$	$In_{0,12(0)}Co_{4-y}Ni_{0,02(3)}Sb_{11,99(3)}$	99,7	9,043(4)
675	$In_{0,2}Co_{3,95}Ni_{0,05}Sb_{12}$	$In_{0,12(9)}Co_{4-y}Ni_{0,05(2)}Sb_{12,08(7)}$	98,1	9,045(4)
675	$In_{0,2}Co_{3,92}Ni_{0,08}Sb_{12}$	$In_{0,11(1)}Co_{4-y}Ni_{0,05(6)}Sb_{12,46(8)}$	99,9	9,046(6)

* : échantillon n'ayant été utilisé que pour le détermination du paramètre de maille

Tableau 4 : Récapitulatif de la température d'élaboration, de la composition nominale et de la composition réelle déterminée par microsonde de Cataing, de la densité et du paramètre de maille des échantillons dont l'étude est présentée dans ce manuscrit.

(a)



(b)

Figure 26 : Photographies de la boite à gants Jacomex (a) et du groupe de pompage (b) utilisés

L'ampoule ainsi formée est alors placée dans un four vertical oscillant afin de réaliser la première étape de synthèse. Une montée en température lente (1°C/min) est programmée. Un maintien en température (entre 675°C et 1050°C selon les cas comme explicité dans la partie précédente) d'une durée de 3 jours a alors lieu. Ce palier est suivi d'une trempe de l'ampoule dans un bain d'eau à température ambiante. Cette trempe évite, notamment dans les cas où le palier excède la température de 900°C, la décomposition du $CoSb_3$ en $CoSb_2$, voire CoSb. Elle permet de plus, contrairement à un refroidissement lent, d'obtenir un lingot moins compact, ce qui facilite grandement l'étape suivante réalisée sous boite à gants. Celle-ci consiste en un broyage du lingot dans un mortier en agate suivi d'un tamisage jusqu'à l'obtention d'une granulométrie de 100 µm. Toujours au sein de la boite à gants, la poudre ainsi obtenue est placée dans une matrice en acier inoxydable et compactée à froid à l'aide d'une presse hydraulique (ICL, voir Figure 27 (a)) sous une pression de 35 MPa.

Les pastilles obtenues (diamètre 12,5 mm, épaisseur ≈ 5 mm) sont, de même que l'étaient les matériaux élémentaires, placées dans un tube de quartz qui sera scellé sous atmosphère contrôlée. L'ampoule est ensuite placée dans un four horizontal à 620°C durant 5 jours à l'issue desquels elle sera trempée. Les pastilles sont alors broyées de façon à obtenir une poudre de granulométrie moyenne de l'ordre de 50 µm, poudre qui est ensuite consolidée par pressage uniaxial à chaud. Pour ce faire, la poudre est introduite dans une matrice cylindrique en graphite (Carbone Lorraine) présentant un perçage longitudinal et munie de deux pistons. Avant l'introduction de la poudre, une feuille de carbone de 0,2 mm d'épaisseur est disposée de façon à couvrir le pourtour interne du perçage de la matrice et les faces des pistons afin d'éviter le contact avec la poudre. L'ajout de cette feuille permet de plus de faciliter le démoulage après compaction. Une fois l'ensemble matrice/pistons/poudre préparé, il est disposé au sein d'une presse uniaxiale à chaud (ECM, voir Figure 27 (b)) commandée par un régulateur-programmateur (Eurotherm). Cette opération est réalisée en

collaboration avec Madame Marie-Cécile De Weerd du Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'Ecole des Mines ou de Monsieur Renaud Podor du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) de l'Université Henri Poincaré de Nancy.

(a)

(b)

Figure 27 : Photographies de la pastileuse à froid ECL (a) et de la presse à chaud ECM (b)

Le cycle de chauffe/application des pressions est schématisé à la Figure 28. La montée en température par paliers ainsi que l'application progressive de la pression permettent d'obtenir de meilleures densités que si elles étaient appliquées directement. Préalablement au cycle, l'enceinte de la presse est placée sous un vide secondaire (de l'ordre de 10^{-5} mbar) qui est maintenu durant les 45 premières minutes de la montée en température de façon à bien évacuer le gaz piégé dans l'ensemble matrice/poudre. La suite du pressage s'effectue ensuite sous atmosphère protectrice d'argon. Les température et pression maximales atteintes s'élèvent à 620°C et 50 MPa : elles concernent le dernier palier du cycle qui dure 2 heures.

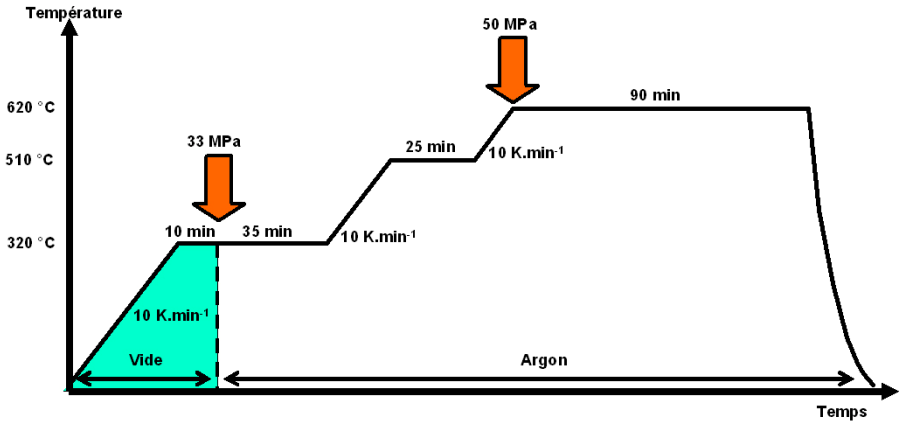


Figure 28 : Représentation schématique du cycle de pressage à chaud

Une fois la matrice refroidie et sortie de l'enceinte de la presse (environ 8 heures après son installation dans la presse), les pistons sont ôtés et le « fritté » est récupéré. Il est alors débarrassé de sa couche de carbone au moyen de papier abrasif SiC (Figure 29).

Figure 29 : Illustration d'un échantillon densifié et débarrassé de sa couche de carbone

La masse volumique de chaque composé est évaluée par mesure des dimensions du lingot obtenu et pesée sèche. Les densités relatives de nos composés, portées dans le Tableau 4, excèdent dans la grande majorité 98% ce qui, au regard de la littérature, est une excellente performance.

III.Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

A. *Description instrumentale et méthode*

Les propriétés structurales telles que la structure cristallographique et le paramètre de maille ont été déterminées pour chaque échantillon à l'issu de sa synthèse. Les analyses ont été menées au LSG2M sur un diffractomètre Siemens D500 utilisant la radiation Kα1 du cobalt (longueur d'onde λ=1,78897 Å). Cet appareil est doté d'un monochromateur courbe avant en quartz et d'un détecteur linéaire Elphyse (voir Figure 30). Du fait de la nature du produit étudié (poudre étalée sur une lame de verre elle-même fixée sur le porte-échantillon) et des informations recherchées, c'est la méthode de diffraction sur poudre qui est employée. La configuration plane de l'appareil « θ–2θ » induit l'emploi de la méthode de Bragg-Brentano : la source de rayons X et le détecteur sont situés sur un cercle de focalisation centré sur l'échantillon. Ces deux derniers sont mobiles, le détecteur se déplace à une vitesse deux fois égale à celle de l'échantillon par rapport au rayon incident : de cette façon, la condition de Bragg est toujours respectée. C'est cette loi qui est à la base de l'interprétation du diffractogramme récolté. En effet, celui-ci consiste en une succession de pics centrés sur des angles θ, chacun correspondant à une distance interréticulaire d_{hkl} selon la relation de Bragg :

$$2\, d_{hkl} \sin \theta = n\, \lambda \qquad \text{Équation 11}$$

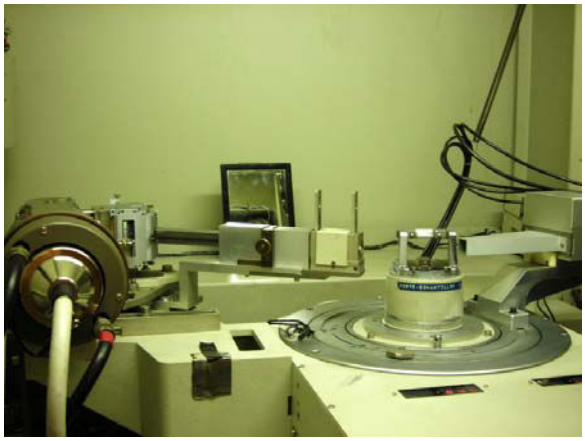


Figure 30 : Photographie du diffractomètre Siemens D500

Pour tous les échantillons, les conditions générales d'acquisition des diffractogrammes ont été les suivantes : domaine angulaire 10° à 110°, pas de comptage 0,032°, temps total d'acquisition 1h. Les diffractogrammes récoltés nous permettent dans un premier temps de vérifier la structure cristallographique de nos échantillons et de déceler l'éventuelle présence de phases secondaires (avec une limite de détection de l'ordre de 1% en volume). Dans la majorité des cas, ces diffractogrammes sont réalisées avant le pressage à chaud sur la poudre une fois que le composé « définitif » est formé. Cependant, dans certaines phases exploratoires, des acquisitions intermédiaires ont pu être réalisées pour juger de la pertinence du choix de la température de « fusion » ou de la durée optimale de recuit.

Dans des conditions d'acquisition plus spécifiques (temps total d'acquisition de 12h, présence d'un étalon de silicium et de fentes de Soller), les diffractogrammes obtenus nous permettent également de déterminer avec précision le paramètre de maille de chaque composé grâce à la présence d'un étalon interne de paramètre de maille connu ajouté à la poudre d'échantillon avant acquisition. Ces diffractogrammes présentent une précision plus grande que ceux acquis en une heure car, du fait de la présence des fentes de Soller, la divergence axiale du faisceau est grandement diminuée. L'intensité récoltée est par contre elle aussi amoindrie, d'où le temps très long nécessaire pour l'acquisition. Une fois le diffractogramme obtenu, tous les pics de diffraction (y compris celui du Si) sont modélisés par le biais du programme « Peakok » à l'aide d'une fonction du type Pearson V (fonction adaptée à la forme des pics obtenus : il s'agit d'une fonction intermédiaire entre une Lorentzienne et une Gaussienne). Cette modélisation a pour but d'obtenir les positions angulaires expérimentales exactes de chaque pic de diffraction. Le programme « U-fit » est ensuite utilisé pour associer chaque position angulaire à un plan hkl d'une structure. Dans un premier temps, seuls les pics correspondants à l'étalon de silicium sont utilisés. La différence

entre leurs valeurs effectives et les valeurs théoriques calculées à partir du paramètre de maille connus (a_{Si}=5,4309 Å) permettent de connaître les décalages angulaires dont est affecté l'appareil, et par conséquent le diffractogramme. La connaissance de ces paramètres expérimentaux est ensuite utilisée dans la seconde étape, lorsqu'il s'agit, pour la phase skutterudite, de minimiser l'écart entre les positions expérimentales des pics et les positions calculées à partir d'un paramètre de maille variable que l'on cherche justement à ajuster au mieux.

B. *Aspects qualitatifs*

Un ensemble de diffractogrammes représentatif des matériaux $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ avec R = Nd, Yb ou In synthétisés est présenté sur la Figure 31.

Tous les composés synthétisés sont bien cristallisés et tous les pics peuvent parfaitement s'indexer sur ceux de la phase binaire $CoSb_3$ de groupe d'espace Im3. Dans la plupart des composés subsiste de l'antimoine résiduel, fait également observé par d'autres auteurs [GRY01] [KAW01] [PUY04]. Cependant le rapport entre les pics les plus intenses d'antimoine et ceux de la phase skutterudite permet d'évaluer que la proportion volumique d'antimoine n'excède jamais 2 % dans nos composés. D'autres phases secondaires riches en oxygène, présentes en plus faible proportion encore, peuvent être relevées dans les composés. La présence de ces phases a dans certains cas pu être identifiée lors de l'analyse par microsonde de Castaing. Ces premières observations laissent déjà penser que la composition réelle en éléments remplisseurs s'écartera de la composition nominale. Les analyses par microsonde ont confirmé nos doutes. Pour cette raison, la discussion sur les relations composition / paramètre de maille sera développée dans la partie suivante.

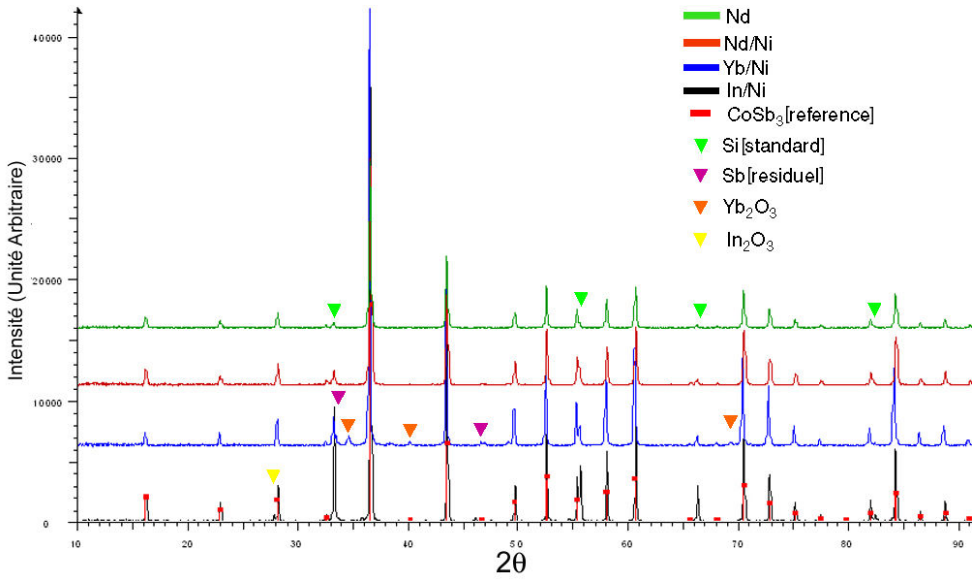


Figure 31: Diffractogrammes X représentatifs des différentes séries de composés

IV. Caractérisation de la composition chimique par microsonde de Castaing

La composition chimique de chaque composé synthétisé a été déterminée systématiquement à l'aide de la microsonde de Castaing du Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy, sur les appareillages de la société CAMECA de référence commerciale SX 100 et SX 50. En Annexe A se trouve une description détaillée de cette technique. L'analyse des échantillons nécessite au préalable une préparation minutieuse, notamment du point de vue du polissage. Un disque d'environ 1 mm d'épaisseur est découpé au moyen d'une scie à fil diamantée dans le lingot compacté. Après s'être assuré du parallélisme de ses faces, on polit la surface à analyser au moyen de papier abrasif SiC de granulométrie décroissante, et on termine la préparation par un polissage à la pâte diamantée (diamètre des grains de l'ordre du micromètre).

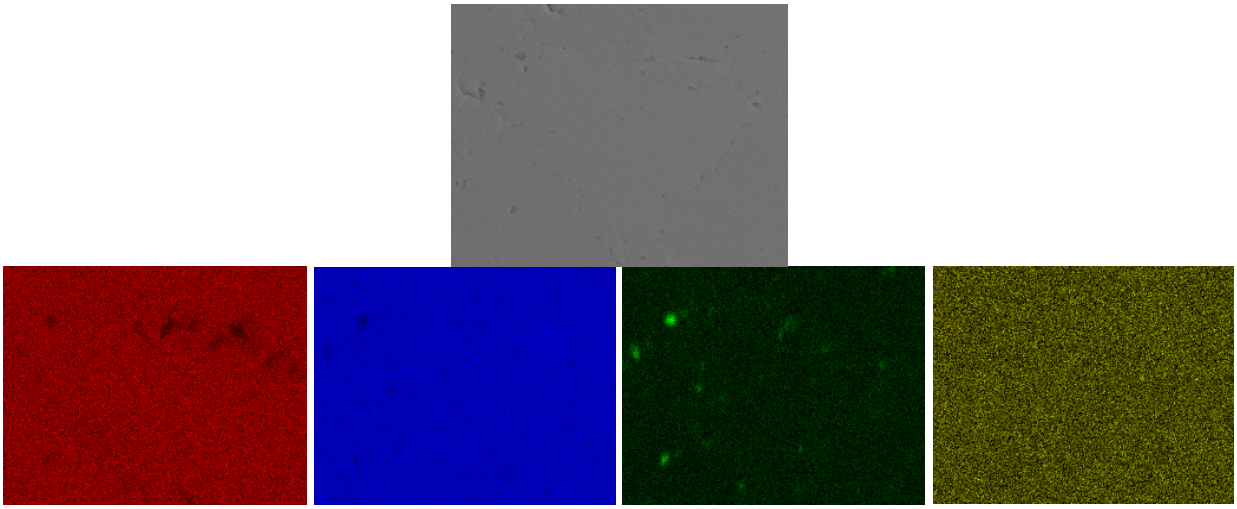
Les conditions d'analyse consistent à employer un faisceau présentant une tension d'accélération de 15 à 20 kV et une intensité de 40 à 50 nA. Dans certains cas, un courant de 100 nA est utilisé dans le but de doser avec davantage de précision un élément présent en très petite quantité. Pour chaque échantillon, une trentaine de points d'acquisition répartis sur toute la surface est réalisée avec un temps de comptage de l'ordre de la minute pour l'ensemble des éléments à doser en chaque point. Les standards, les raies, les cristaux de détection utilisés pour chaque élément ainsi que les seuils de détection limites généralement constatés sont récapitulés dans le Tableau 5.

Element	Standard	Raie	Cristal	Seuil de détection [ppm]
Co	Co métal	Kα	LIF ou LLIF	550
Sb	Sb pur ou Sb_2S_3	Lα	PET ou LPET	1100
Ni	Ni métal	Kα	LIF ou LLIF	400
Nd	$NdRu_2Ge_2$	Lα	LIF ou LLIF	500
Yb	$YbCo_2Si_2$	Lα	LLIF	1000
In	InP	Lα	PET	600

Tableau 5 : Eléments analysés, standards utilisés, raies de détection, type de cristal du détecteur et seuil de détection moyen sur l'ensemble des échantillons analysés

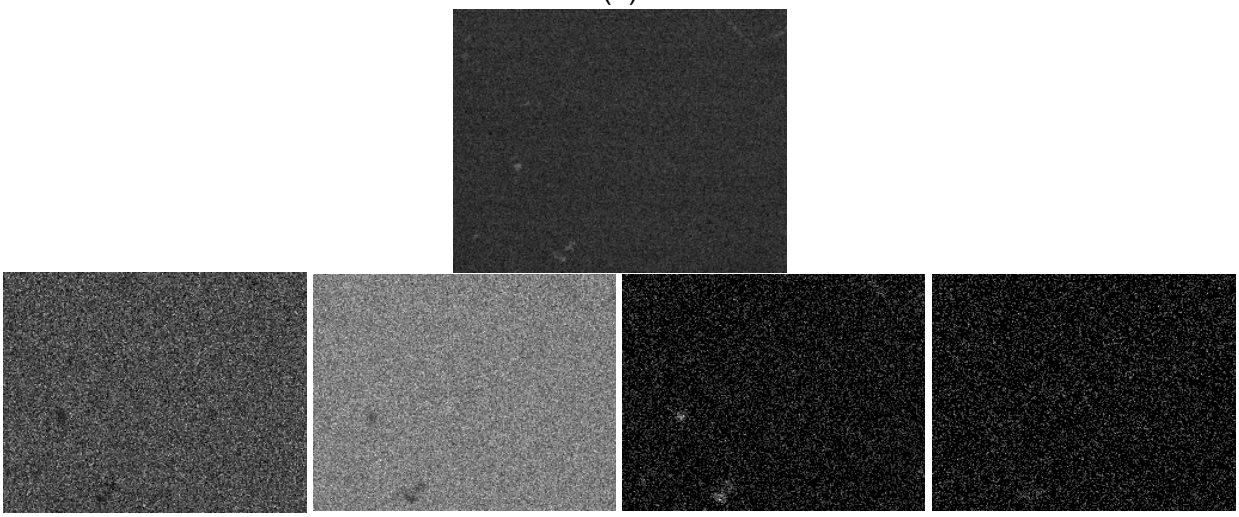
A. *Aspects qualitatifs*

D'un point de vue qualitatif, des cartographies X ont été réalisées pour juger de l'homogénéité de la répartition des éléments dans la matrice. De façon générale, on constate dans tous les cas, qu'il s'agisse du binaire $CoSb_3$ ou des composés partiellement remplis, une répartition extrêmement homogène des éléments cobalt et antimoine constitutifs de la matrice comme l'illustre la Figure 32. Pour ce qui concerne les atomes insérés Nd, Yb ou In, on remarque la présence systématique de précipités riches en ces éléments (Figure 32). Des résultats similaires ont été notés par Puyet [PUY04] dans les composés $Ca_xCo_4Sb_{12}$. La substitution des atomes de cobalt par du nickel conduit à une répartition très homogène de ce dernier élément (Figure 32) : ce point avait également été noté dans les études de Matthieu Puyet [PUY04]. Même si l'analyse DRX nous a laissé croire à la quasi absence de phases secondaires, le résultat de ces cartographies montre que le nombre de précipités est plus important dans le cas du néodyme que dans les cas de l'ytterbium et de l'indium.



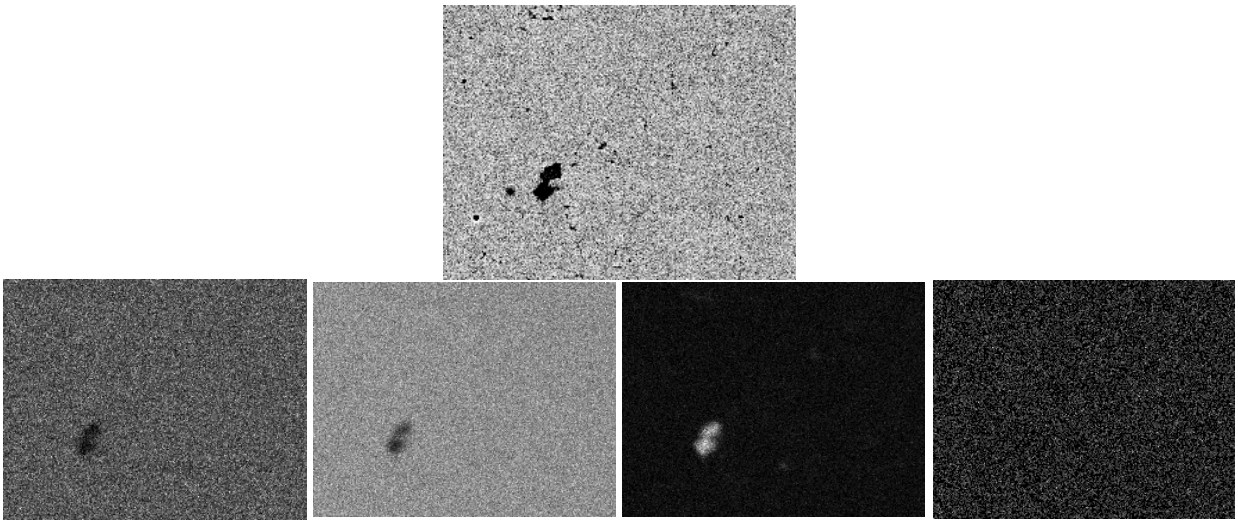
Co Kα Sb Lα Nd Lα Ni Kα

(a)



Co Kα Sb Lα Yb Lα Ni Kα

(b)



(c)

Figure 32 : Image MEB ou en électrons rétrodiffusés, puis cartographies X des éléments Co, Sb, Nd/Yb/In et Ni sur une zone des l'échantillons $Nd_{0,05}Co_{3,94}Ni_{0,06}Sb_{12,85}$(a), $Yb_{0,13}Co_{3,98}Ni_{0,02}Sb_{12,23}$(b), $In_{0,13}Co_{3,95}Ni_{0,05}Sb_{12,08}$(c) - grossissement x4000 -
Si les distributions du cobalt, de l'antimoine et du nickel sont excellentes, on note la présence de précipités (tache claire) riches en atome-hôtes Nd, Yb et In.

B. *Aspects quantitatifs*

D'un point de vue quantitatif, les compositions chimiques obtenues après traitement des données sont récapitulées dans le Tableau 4. Nous n'avons conservé pour l'analyse que les points pour lesquels la somme des concentrations massiques de chaque élément est comprise entre 99 et 100 %. Les compositions ont été normalisées par rapport au site du Co en fixant x_{Co} = 4. C'est souvent ce choix qui est retenu dans la littérature.

Dans le cas du composé binaire, et pour certains autres échantillons, on note un écart à la stoechiométrie sur le site de l'antimoine, que ce soit dans le sens d'un excès ou d'un défaut par rapport à la valeur attendue x_{Sb} = 12. Ces résultats restent toujours une source d'interrogation. Même si dans la littérature, des écarts à la stoechiométrie idéale sont observés [GRY01] [KAW01], il n'en demeure pas moins que les auteurs ne commentent pas leurs résultats. S'agit-il de problèmes liés au choix des paramètres d'analyse de la microsonde, optimisés pour la détection d'éléments en faible quantité (i.e. les atomes insérés), du choix des témoins de calibration qui n'ont pas toujours été de même nature pour l'élément Sb, ou encore de la nature de la sonde (SX 100 ou SX 50) ? Quoi qu'il en soit, le fait que cet écart ne soit pas systématique dans un sens ou dans l'autre nous fait pencher vers une explication liée à l'appareillage plutôt que vers un réel problème qui serait lié à la synthèse de nos échantillons, sachant que le même soin a été apporté à l'élaboration de chacun d'entre eux.

L'addition de Nd, Yb et In dans la skutterudite binaire $CoSb_3$ génère des différences de comportement très nettes entre ces différents éléments. Si on se réfère au Tableau 4, on note qu'en moyenne, la composition réelle du néodyme dans les échantillons représente dans la plupart des cas seulement 15 % de la composition nominale. Pour l'ytterbium et l'indium, ce rapport est plus favorable et il s'élève à environ 50 %. Un rapport similaire a été observé avec les échantillons contenant du calcium [PUY04].

L'analyse combinée des résultats obtenus par DRX et par microsonde montre que le paramètre de maille augmente avec la composition réelle de l'élément inséré suivant une loi de Végard comme le montre la Figure 33. Ce comportement semble typique des composés $R_xCo_4Sb_{12}$.

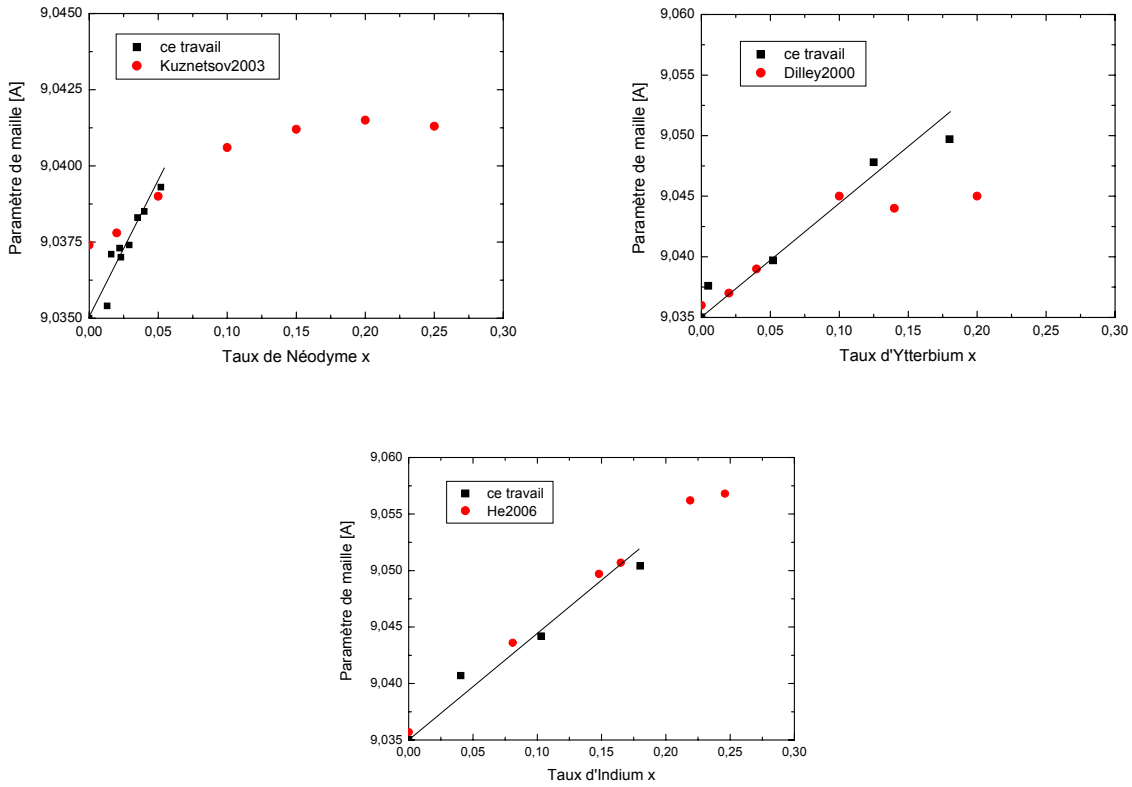


Figure 33 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la concentration réelle (déterminée par microsonde) en Nd, Yb et In. Nous avons également fait figurer toutes les données de la littérature relatives à ces éléments. Pour les cas du Nd et de l'Yb, il s'agit des concentrations nominales, alors que pour l'In, il s'agit de la composition réelle déterminée par méthode ICP (Inductively Coupled Plasma).

L'augmentation du paramètre de maille suggère que les atomes de néodyme, d'ytterbium et d'indium sont entrés dans les cavités de la structure cristalline. On note que les taux de variation du paramètre de maille pour les composés $Nd_xCo_4Sb_{12}$, $Yb_xCo_4Sb_{12}$ et

$In_xCo_4Sb_{12}$ sont très similaires (~ 0,08) malgré les différences de nature chimique des atomes Nd, Yb et In.

Pour être complets, nous avons également porté sur la Figure 33 les données de la littérature relatives aux différents éléments insérés. La comparaison avec nos valeurs doit cependant tenir compte du fait que pour le néodyme et l'ytterbium, les teneurs indiquées sont des teneurs nominales alors que pour l'indium il s'agit de compositions réelles établies par méthode ICP (Inductively Coupled Plasma), et non EPMA. On peut noter que l'accord est satisfaisant pour l'indium. Pour le néodyme, même s'il est difficile d'établir une comparaison directe, on note que le paramètre de maille est systématiquement plus élevé que dans nos échantillons. En fait, une lecture attentive des travaux de Kuznetsov et al. [KUZ03] suggère que le cobalt employé dans cette étude est un cobalt qui contient des impuretés de nickel comme en témoigne le signe négatif du pouvoir thermoélectrique à température ambiante. Or, le nickel, même en très faible quantité (quelques centaines de ppm) contribue à l'augmentation du paramètre de maille [PUY04].

L'ensemble des ces résultats montre que le néodyme présente une limite de solubilité faible ($x_{Ndmax} \sim 0,05 – 0,06$, voir Figure 33 (a)) malgré tous les efforts entrepris. Nous n'avons pas décelé de corrélation entre la température de la première étape de synthèse et le taux de remplissage. Cette faible limite de solubilité diffère d'un facteur deux du seul résultat publié dans la littérature (à notre connaissance) qui annonce un taux de remplissage maximal de $x_{Ndmax} \sim 0,13$ [KUZ03] (Figure 33 (a)). Compte tenu des remarques précédentes, il est difficile de comparer ces deux résultats puisque rappelons-le, dans l'étude de Kuznetzov et al., les compositions nominales sont assimilées aux compositions réelles sans vérification. Concernant l'ytterbium, la solubilité maximale que nous sommes parvenus à atteindre est de $x_{Ybmax} \sim 0,18$ (Figure 33 (b)). Cette valeur est en bon accord avec les données de la littérature [DIL00a], bien que la méthode de synthèse diffère (voie liquide à 1050°C puis recuit à 600°C). Pour l'indium enfin on observe une limite $x_{Inmax} \sim 0,18$, valeur approchant le taux maximal annoncé dans la littérature [HET06], à savoir $x_{Inmax} \sim 0,22$.

De façon générale, on notera que l'ytterbium et l'indium présentent des taux d'incorporation que l'on pourrait qualifier « d'intermédiaires », comparables par exemple à ceux obtenus avec La [NOL98], Tl [SAL00] et Ca [PUY04a], sans être aussi élevés que ceux de Eu [LAM02], Ba [CHE01] et K [PEI06] qui atteignent 0,44-0,45 (cf Tableau 2 du Chapitre II). Le Nd quant à lui semble être un des éléments qui s'insère le plus faiblement dans les cages du matériau, du moins par le biais de la méthode de synthèse que nous avons employée. D'autres méthodes, notamment l'application de fortes pressions, pourraient peut-être permettre d'augmenter ce taux.

La question de la solubilité limite d'un atome-hôte dans la matrice de $CoSb_3$ est une question importante qui comme nous l'avons déjà souligné dans le Chapitre II a fait l'objet de nombreuses investigations. Parmi elles, l'approche de Zhang et al. [SHI06] basée sur des calculs ab-initio semble la plus pertinente. En ajustant leurs paramètres variables sur des exemples répertoriés dans la littérature, ils ont pu prédire les solubilités limites d'autres éléments. Les résultats, mentionnés à la Figure 34, montrent que la solubilité maximale pour le néodyme est de l'ordre de x ~ 0,06. Nos résultats semblent conforter ces prédictions.

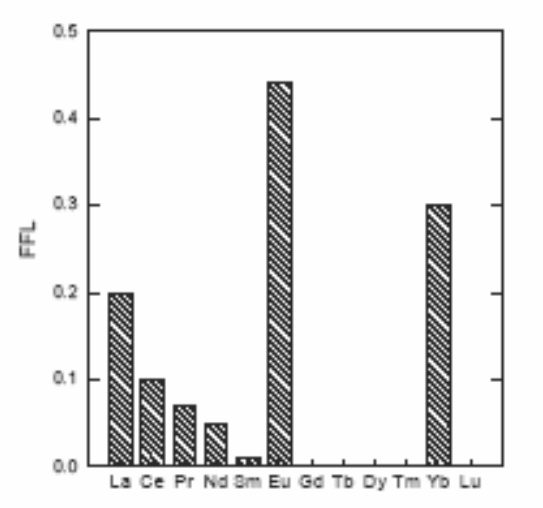


Figure 34 : Prédiction des taux de remplissage maximaux (FFL pour Filling Fraction Limit) pour différentes terres-rares, d'après Zhang et al. [ZHA06].
On note que le néodyme présente une fraction limite ~ 0,06.

V. Caractérisation structurale par diffraction des neutrons

A. *Introduction*

Même si les analyses précédentes suggèrent fortement que les atomes de Nd, Yb et In sont insérés dans les cages de la structure cristalline (sites 2a), nous avons néanmoins cherché à confirmer cette hypothèse. Dans un premier temps, nous avons tenté d'exploiter au mieux les diffractogrammes de rayons X à partir du logiciel Fullprof. En principe, la présence d'atomes sur les sites cristallographiques 2a doit entraîner des modifications de l'intensité des pics de DRX permettant de conclure sur l'insertion des atomes. Malheureusement, nous avons constaté qu'avec nos acquisitions, ces variations sont trop faibles pour être exploitables [KNI05]. Nous nous sommes donc rapidement orientés vers la diffraction neutronique qui est un outil puissant pour l'analyse détaillée des structures. La diffraction des neutrons est aussi une méthode de choix pour étudier les facteurs de déplacement thermique (ceux-ci sont liés aux facteurs de Debye-Waller) encore appelés dans la littérature ADP pour Atomic Displacement Parameter. Ces paramètres caractérisent la tendance d'un atome de la structure à s'écarter de sa position d'équilibre. Plus un atome sera faiblement lié à ses voisins (cas de l'atome-hôte), et plus son ADP sera élevé. Or, nous avons déjà mentionné dans le Chapitre II que plus l'amplitude de vibration est élevée et plus la conductivité thermique de réseau est faible (Figure 10 du Chapitre II). En effet, les vibrations sont consommatrices d'énergie et elles participent ainsi à faire diminuer la conductivité thermique du réseau cristallin. Il nous a donc semblé important d'obtenir des informations sur les facteurs de déplacement thermique des atomes hôtes et des atomes constituant la matrice Co et Sb.

Les neutrons étant électriquement neutres, ils n'interagissent ni avec le nuage électronique des atomes qu'ils « rencontrent », ni avec la charge positive de leur noyau. Ils permettent par contre d'obtenir des renseignements sur les noyaux atomiques et l'aimantation, étant en cela complémentaires des rayons X. Contrairement au cas de la diffusion inélastique, la diffraction neutronique s'effectue sans modification de l'énergie des neutrons incidents. Cette diffraction suit la loi de Bragg. Cependant, la longueur d'onde des neutrons étant plus courte que celle des rayons X, le nombre d'interactions avec les plans cristallins est plus important d'où un plus grand nombre de raies de diffraction observées. De plus, contrairement aux facteurs de diffusion des rayons X qui décroissent lorsque l'angle de diffraction augmente, la longueur de diffusion des neutrons est indépendante de l'angle de diffraction : il n'y a donc pas de déperdition d'information aux grands angles. Ces deux points,

entre autres, rendent la détermination des paramètres de déplacement thermique plus précise dans le cas des neutrons que dans le cas des rayons X.

Nous avons réalisé des études de diffraction des neutrons sur poudre sur les composés contenant les teneurs maximales en ytterbium et en néodyme que nous ayons pu obtenir, à savoir $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$ et $Nd_{0,05}Co_4Sb_{12}$. Les mesures ont été réalisées dans la gamme de température 2 - 300 K.

B. *Description instrumentale et méthode*

Les études de diffraction neutronique ont été réalisées au centre ISIS du Laboratoire Rutherford Appleton en Angleterre en collaboration avec le Dr S.J. Clarke du Laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université d'Oxford. Les neutrons produits au sein d'ISIS le sont par spallation, et non par réaction nucléaire : des protons sont accélérés et envoyés sur une cible de tungstène de laquelle sont éjectés les neutrons. Ceux-ci, émis de façon discontinue au cours de « salves », sont alors orientés vers de nombreux appareils de mesure. Le spectromètre utilisé, POLARIS (voir Figure 35), est particulièrement adapté à la localisation des atomes et à la détermination des paramètres de déplacement thermique en raison du fort flux neutronique disponible. Ce diffractomètre permet de plus des études dans des conditions de pression et de température différentes de l'ambiante, ce qui est particulièrement pertinent dans notre cas pour l'étude de l'évolution en température des ADP. Les acquisitions que nous avons réalisées le sont en « temps de vol » : le faisceau incident consiste en une suite de pulsations de courte durée. Les détecteurs du spectromètre ont pour rôle d'évaluer le temps mis par un neutron pour les atteindre après avoir interagi avec l'échantillon, et ce pour un certain nombre de plages d'angles de diffraction. Cette mesure permet d'accéder à la vitesse, donc à l'énergie cinétique des neutrons, et connaissant leur énergie incidente, d'en déduire l'énergie échangée avec l'échantillon.

Les détecteurs sont de deux types (^{3}He à gaz ou ZnS à scintillation) et sont agencés en 4 rampes :

- Rampe B aux très petits angles (« long d-spacing detectors ») : 13°< 2θ <15° ; résolution = 3.10^{-2} ; 0,5 Å < d < 21,6 Å (où d est la distance interréticulaire)
- Rampe A aux petits angles (« low angles detectors ») : 28°< 2θ <42° ; résolution = 1.10^{-2} ; 0,5 Å < d < 8,15 Å
- Rampe E à 90° (« 90 degrees detectors ») : 83°< 2θ <97° ; résolution = 7.10^{-3} ; 0,2 Å < d < 4 Å
- Rampe C aux angles de rétro diffusion (« backscattering detectors ») : 130°< 2θ <160° ; résolution = 5.10^{-3} ; 0,2 Å < d < 3,2 Å

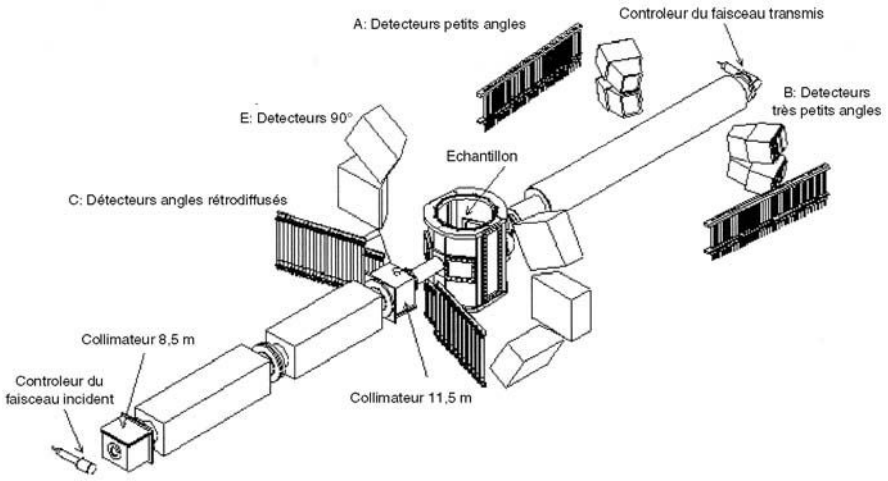


Figure 35 : Représentation schématique du spectromètre POLARIS

Les échantillons à analyser se présentent sous forme pulvérulente obtenue en rebroyant finement une partie du lingot obtenu après compaction à chaud. Nous avons utilisé une quantité d'environ 2 g. La poudre est placée dans un porte-échantillon en vanadium que l'on fixe à une canne qui permet de l'introduire au sein du cryostat (voir Figure 36(b)) de façon à ce que la totalité de l'échantillon soit exposé au faisceau. Une première mesure est effectuée à température ambiante, puis la température est abaissée à 2 K. Après stabilisation, les mesures sont effectuées lors de la remontée en température aux valeurs suivantes : 2 K, 80 K, 150 K, 220 K et 300 K. En comptant le temps nécessaire au refroidissement, la mesure dure au total environ huit heures. Les données ont ensuite été affinées par la méthode de Rietveld à l'aide du programme « Fullprof » [RIE69] [ROD93] [pour davantage de détails, de reporter à l'Annexe B]. Bien que des données ait été acquises simultanément sur les rampes A, C et E, ce sont les données de la rampe C qui sont utilisées pour l'analyse des structures. En effet, c'est sur cette rampe que la résolution atteinte est la meilleure.

(a)

(b)

Figure 36 : Porte-échantillon en vanadium (Ø = 6 mm) (a) et cryostat (b)

C. *Résultats et discussion*

1. Cas de l'ytterbium

a. Convergence et position de l'ytterbium

Le diffractogramme de neutrons à température ambiante pour le composé $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$ est présenté à la Figure 37. Dans un premier temps, nous avons raffiné les données en ne considérant que la seule phase cubique $CoSb_3$. Tous les pics peuvent être indéxés au moyen de cette structure. La différence entre le diffractogramme expérimental et celui calculé est minime comme en attestent les facteurs de confiance (leurs définitions est donnée en Annexe B) reportés dans la légende de la Figure 37.

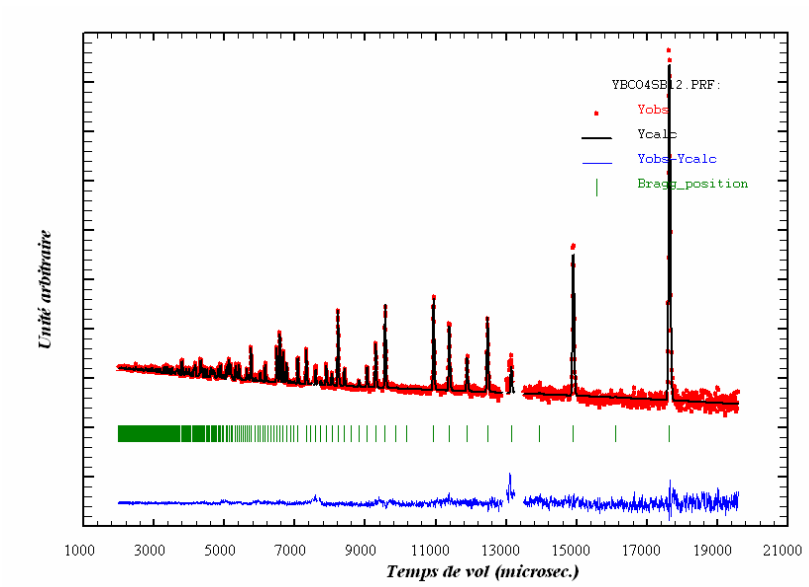


Figure 37 : Diffractogramme de neutrons sur poudre réalisé à T=300 K sur la phase $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$.
L'affinement ne tient compte ici que du composé binaire $CoSb_3$.
Sur la figure sont présentés le diffractogramme expérimental obtenu sur la base des données du détecteur C (rouge), les positions des Bragg théoriques pour le $CoSb_3$ (vert), le diffractogramme théorique correspondant aux paramètres d'affinement (noir),
et enfin la différence entre diffractogramme expérimental et calculé (bleu).
Cette différence est satisfaisante comme en attestent les facteurs de confiance faibles obtenus :
Rp = 0,805 ; Rwp = 0,620 ; Rexp = 0,590 ; χ^2 = 1,104

Dans un deuxième temps, nous avons pris en compte l'élément ytterbium dans l'affinement. Du fait de l'interaction très forte entre concentration chimique, paramètres de position et ADP, nous avons fixé la valeur de la concentration de l'ytterbium à la valeur obtenue par microsonde de Castaing. En plaçant l'ytterbium en insertion sur les sites du cobalt ou de l'antimoine, il n'a pas été possible de faire converger les affinements, ce qui nous conduit à exclure ces possibilités. En localisant l'ytterbium sur le site 2a (0, 0, 0) qui

correspond au centre des cavités, l'affinement converge avec des facteurs de confiance encore meilleurs que ceux obtenus sans ytterbium (voir la légende de la Figure 38). Notons que la position alternative sur le site excentré (0, ½, ½) au sein des cavités conduit quant à lui à un affinement qui ne converge pas. L'ensemble de ces résultats démontre que l'ytterbium est bien localisé au centre des dodécaèdres d'antimoine. Pour toutes les autres températures, une démarche similaire a été adoptée et a conduit aux mêmes conclusions.

Nous allons à présent discuter l'évolution en température des paramètres de structure et des facteurs de déplacement thermique.

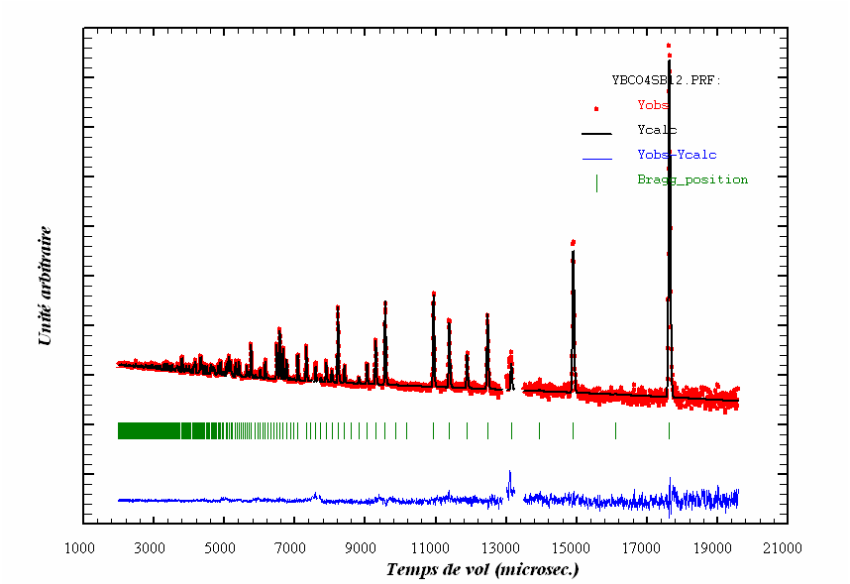


Figure 38 : Diffractogramme de neutrons sur poudre réalisé à T=300 K sur la phase Yb0,18(0)Co4Sb12. L'affinement tient compte ici du composé binaire CoSb3 auquel on a adjoint la quantité déterminée par microsonde de Castaing d'ytterbium en position 2a.
Les facteurs de confiance sont améliorés par rapport à l'affinement précédent :
Rp = 0,905 / Rwp = 0,607 / Rexp = 0,620 / χ^2 = 0,958

b. Structure : paramètre de maille

Des informations intéressantes peuvent être déduites de la dépendance en température du paramètre de maille. Comme le montre la Figure 39, le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de température, traduisant une dilatation de la structure. On distingue deux régimes représentés en pointillés sur la Figure 39 : l'un entre 0 et 75 K pour lequel le paramètre de maille évolue faiblement (moins de 0,01 % de variation), et l'autre entre 75 et 300 K pour lequel le paramètre de maille augmente quasi linéairement. L'évaluation de la pente de cette droite, da/dT, nous permet de calculer le coefficient de dilatation thermique volumique à pression constante α à partir de la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{3}{a}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_P \qquad \text{Équation 12}$$

où V est le volume de la maille, a le paramètre de maille et T la température.

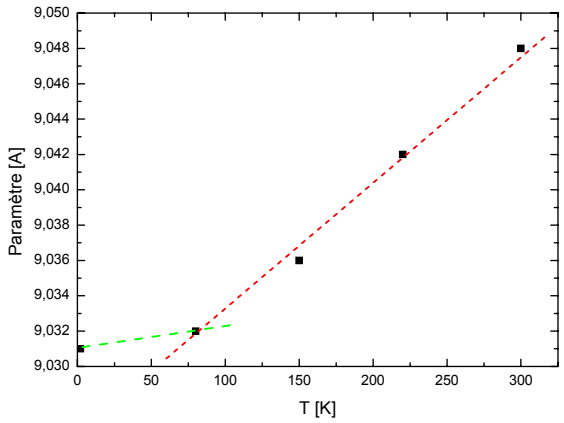


Figure 39 : Evolution du paramètre de maille en fonction de la température.
Les deux lignes en pointillé correspondent aux deux régimes de dilatation,
en dessous de 75 K (vert) et de 75 K à 300 K (rouge).

A température ambiante, $\alpha \approx 24{,}5\ 10^{-6}\ K^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec celle qui est donnée dans la littérature pour le composé binaire $CoSb_3$ ($19{,}1.10^{-6}\ K^{-1}$ [CAIL96]), mais aussi pour les composés de type n partiellement remplis au thallium ($22{,}2.10^{-6}\ K^{-1}$ pour $Tl_{0,22}Co_4Sb_{12}$ [SAL00]). Par contre, les composés de type p semblent présenter des coefficients plus élevés : $42.10^{-6}\ K^{-1}$ pour $Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$ et $36.10^{-6}\ K^{-1}$ pour $Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$ [BER04]).

c. Structure : position, distances interatomiques et angles

Intéressons-nous à présent aux caractéristiques structurales du composé $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$. L'évolution en température des coordonnées réduites de l'antimoine (y et z) sont portées dans le Tableau 6. On ne note pas d'évolution significative de ces paramètres en fonction de la température. A température ambiante, les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles du $CoSb_3$ pour lequel on avait y = 0,3352 et z = 0,1574 (cf. Chapitre II)

Position du Sb	2 K	80 K	150 K	220 K	300 K
y	0,3352	0,3354	0,3350	0,3350	0,3350
z	0,1576	0,1577	0,1576	0,1576	0,1574

Tableau 6 : Coordonnées réduites des atomes d'antimoine aux différentes
températures étudiées. On ne note pas d'évolution significative en fonction de la température.

Concernant les variations en température des distances et des angles (Tableau 7), hormis le cas de la distance Co-Sb qui augmente avec la température, il est difficile de se prononcer pour les autres paramètres qui présentent des variations plus complexes.

Distances	2K	80 K	150 K	220 K	300 K
d (Co-Sb)	2,5271(4)	2,5275(4)	2,5280(4)	2,5294(5)	2,5318(5)
d_1 (Sb-Sb 1)	2,8469(11)	2,8495(13)	2,8482(14)	2,8506(15)	2,8477(15)
d_2 (Sb-Sb 2)	2,9757(13)	2,9736(13)	2,9812(14)	2,9832(15)	2,9870(17)
Yb-Sb	3,3456(9)	3,3477(9)	3,3457(10)	3,3477(11)	3,3484(12)
Angles	**2K**	**80 K**	**150 K**	**220 K**	**300 K**
Sb-Co-Sb	85,54(4)	85,49(3)	85,59(5)	85,59(5)	85,65(6)
Sb-Co-Sb	94,46(3)	94,51(4)	94,41(4)	94,41(5)	94,35(6)
Co-Sb-Sb	107,74(4)	107,77(4)	107,70(4)	107,69(4)	107.67(5)
Co-Sb-Sb	109,28(3)	109,25(4)	109,29(4)	109,28(5)	109,33(5)
Co-Sb-Co	126,612(12)	126,609(13)	126,659(14)	126,672(16)	126,619(16)
Sb-Sb-Sb	90,00(3)	90,00(3)	90,00(6)	90,00(6)	90,00(6)

Tableau 7 : Distances interatomiques et angles significatifs du composé $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$ pour les températures étudiées

En regardant les variations relatives des paramètres de structure du composé $Sn_{0,4}Co_4Sb_{12}$ par rapport au composé $CoSb_3$ à T = 300 K, Takizawa et al. [TAK99] ont noté une variation prononcée des distances d_1 (Sb-Sb1) et d_2 (Sb-Sb2) comparativement aux distances d (Co-Sb) et Sn-Sb [TAK99]. Ils ont interprété ces augmentations par une rotation des octaèdres entraînant un éloignement des atomes d'antimoine formant les « complexes plans carrés », comme cela est illustré à la Figure 40. Dans le cas du $Ca_{0,1}Co_4Sb_{12}$, Puyet et al. [PUY04a] ont quant à eux observé des variations relatives beaucoup moins prononcées, mais également systématiquement positives [PUY04a]. Dans le cas de $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$, ces variations sont peu prononcées, et leurs signes sont soit positifs soit négatifs. On a par exemple les distances d (Co-Sb) et d_2 (Sb-Sb2) qui augmentent par rapport au binaire $CoSb_3$, alors que la distance d_1 (Sb-Sb1) diminue (Tableau 8). Ceci a pour effet de déformer davantage le tétraèdre (cf Figure 2 du Chapitre II) et le complexe Sb_4 qui devient rectangulaire. L'interprétation de nos résultats semble donc plus complexe que chez Takizawa et al. [TAK99].

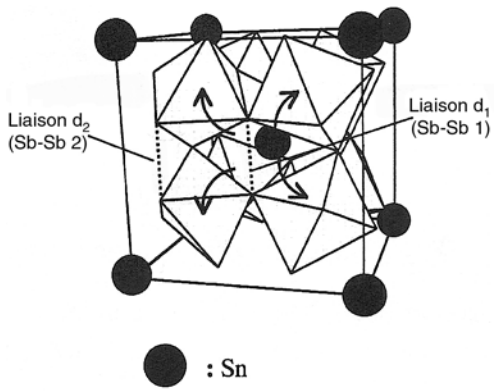


Figure 40 : Schéma illustrant la rotation des octaèdres d'antimoine causée par l'insertion des atomes d'étain dans les cages de la structure selon Takizawa et al. [TAK99].

Distances	$CoSb_3$ [PUY04]	$Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$	Multiplicité
d (Co-Sb)	2,5278(3)	2,5318(5)	48
D_1 (Sb-Sb 1)	2,8518(3)	2,8477(15)	6
D_2 (Sb-Sb 2)	2,9783(3)	2,9870(17)	12
Yb-Sb		3,3484(12)	36
Angles	**$CoSb_3$ [PUY04]**	**$Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$**	
Sb-Co-Sb	85,53(1)	85,65(6)	48
Sb-Co-Sb	94,47(1)	94,35(6)	48
Co-Sb-Sb	107,73(1)	107.67(5)	24
Co-Sb-Sb	109,24(1)	109,33(5)	24
Co-Sb-Co	126,67(1)	126,619(16)	12
Sb-Sb-Sb	90	90,00(6)	

Tableau 8 : Distances interatomiques et angles significatifs des mailles des composés $CoSb_3$ [PUY04] et $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$

d. Paramètres de déplacement thermique

Le paramètre de déplacement thermique, noté ADP, représente l'écart quadratique moyen du déplacement d'un atome autour de sa position d'équilibre dans la structure cristalline. En général, les déplacements ne sont pas les mêmes dans toutes les directions. Pour cette raison, les cristallographes ont introduit une matrice d'ordre trois (éléments notés U_{ij}) qui permet de prendre en compte l'anisotropie des déplacements. Souvent, un ADP isotrope, noté U_{iso}, est donné pour chaque site cristallographique. U_{iso} représente l'écart quadratique moyen du déplacement moyenné dans toutes les directions de l'espace. Il est donné par 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33}) où $U_{ii(i=1,2,3)}$ est une valeur principale. Cette grandeur scalaire est intéressante car elle permet facilement de comparer les ADP de chaque atome dans la

structure. Les valeurs propres de la matrice [U_{ij}] ainsi que les U_{iso} ont été obtenues à l'aide des affinements pour chaque atome et chaque température : ils sont récapitulés dans le Tableau 9. Les éléments U_{ii} peuvent être visualisés à l'aide de figures représentant des ellipsoïdes autour des atomes. La surface de chaque ellipsoïde correspond à des surfaces d'équiprobabilité à l'intérieur desquelles on a 50 % de chance de trouver l'atome. Ces surfaces peuvent être dessinées pour chaque atome dans la maille élémentaire au moyen de programmes tel que ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoïd Plot) [JOH65].

T [K]	Paramètres Structuraux			Facteurs de Confiance		
2 K	a = 9,031 Å				**iso**	**aniso**
		ADP = U_{iso} [Å^2]	**U_{ii} [Å^2]**	Rp	0,905	0,781
	Co	0,00154	$U_{11}= U_{22}= U_{33}$ 0,00154	Rwp	0,656	0,641
	Yb	0,00430	$U_{11}= U_{22}= U_{33}$ 0,0043	Rexp	0,61	0,590
	Sb	0,00108	$U_{11}= 0$ $U_{22}= 0,00248$ $U_{33}= 0,00076$	χ^2	1,156	1,180
80 K	a = 9,032 Å				**iso**	**aniso**
		ADP [Å^2]	**U_{ii} [Å^2]**	Rp	0,92	0,787
	Co	0,00192	0,00192	Rwp	0,66	0,644
	Yb	0,00632	0,00632	Rexp	0,62	0,590
	Sb	0,00185	$U_{11}= 0$ $U_{22}= 0,00364$ $U_{33}= 0,0019$	χ^2	1,133	1,191
150 K	a = 9,036 Å				**iso**	**aniso**
		ADP [Å^2]	**U_{ii} [Å^2]**	Rp	0,892	0,775
	Co	0,00252	0,00252	Rwp	0,643	0,629
	Yb	0,00998	0,00998	Rexp	0,62	0,590
	Sb	0,00318	$U_{11}= 0$ $U_{22}= 0,00609$ $U_{33}= 0,00345$	χ^2	1,086	1,137
220 K	a = 9,042 Å				**iso**	**aniso**
		ADP [Å^2]	**U_{ii} [Å^2]**	Rp	0,881	0,756
	Co	0,00311	0,00311	Rwp	0,631	0,616
	Yb	0,01183	0,01183	Rexp	0,62	0,590
	Sb	0,00462	$U_{11}= 0,00141$ $U_{22}= 0,00761$ $U_{33}= 0,00483$	χ^2	1,036	1,090
300 K	a = 9,048 Å				**iso**	**aniso**
		ADP [Å^2]	**U_{ii} [Å^2]**	Rp	0,905	0,762
	Co	0,00514	0,00514	Rwp	0,607	0,590
	Yb	0,01732	0,01732	Rexp	0,62	0,589
	Sb	0,00591	$U_{11}= 0,00137$ $U_{22}= 0,00959$ $U_{33}= 0,00677$	χ^2	0,979	1,003

Tableau 9 : Récapitulatif des résultats du dépouillement des diffractogrammes neutroniques $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$

La Figure 41 montre la variation de U_{iso} en fonction de la température pour les éléments Co, Sb et Yb. On note que quel que soit l'élément, U_{iso} augmente quasi-linéairement avec la température, traduisant simplement le fait qu'un atome vibre d'autant plus que la température est élevée. On remarque également que les ADP du cobalt et de l'antimoine tendent vers zéro lorsque la température tend vers zéro, alors que ce n'est pas le cas pour l'ytterbium. L'ordonnée à l'origine non nulle pourrait traduire un désordre statique résultant du remplissage partiel des cavités [SAL97]. Cette contribution, constante en fonction de la température, se distingue de la contribution dynamique qui augmente toujours avec la température.

Les valeurs de U_{iso} pour le cobalt et l'antimoine sont proches quelle que soit la température. A température ambiante, nos valeurs sont en bon accord avec les résultats de Sales et al. qui ont obtenu des valeurs autour de 0,006 Å² pour Sb, Fe et Co à l'ambiante [SAL00] et de Puyet et al. qui ont obtenu 0,0040 Å² pour le Co et de 0,0040 Å² pour le Sb [PUY04]. Le point le plus marquant de la Figure 41 est que l'ytterbium présente des U_{iso} bien supérieurs à ceux du cobalt et de l'antimoine, et ce quelle que soit la température. Ces valeurs élevées mettent en évidence la forte propension de l'atome d'ytterbium à osciller autour de sa position d'équilibre (phénomène de « rattling ») du fait des liaisons faibles qui le lient aux douze atomes d'antimoine.

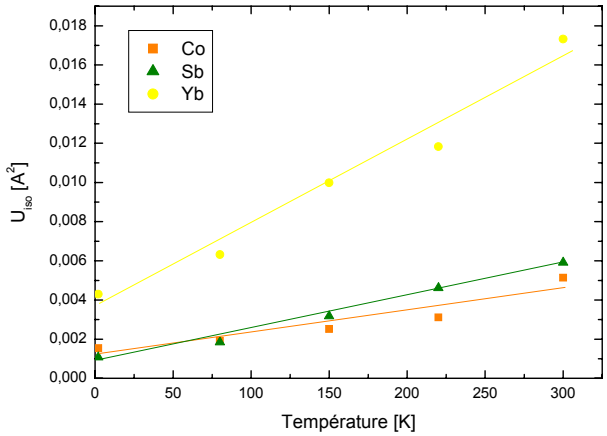


Figure 41 : Evolution des ADP en fonction de la température pour les atomes Co, Sb et Yb

Le Tableau 10 rassemble les valeurs de U_{iso} à l'ambiante pour différents atomes-hôtes. La valeur pour l'ytterbium est comparable à celle du lanthane. Elle est bien supérieure à celle des alcalino-terreux calcium et barium, mais bien inférieure à celle du thallium qui reste la valeur la plus élevée observée jusqu'à présent dans les skutterudites de type n.

Elément	U_{iso} [Å^2]	Référence
Tl	0,0494	[SAL00]
La	0,0203	[CHA99] [SAL97]
Ca	0,0087	[PUY04]
Ba	0,0077	[CHE00]
Yb	0,0173	ce travail

Tableau 10 : Valeurs du paramètre U_{iso} (la contribution statique n'a pas été déduite) pour différents atomes hôtes

Pour clore cette partie de l'étude, nous avons représenté au moyen du programme ORTEP les ellipsoïdes construites à partir des déplacements anisotropes U_{ii} (Figure 42). Pour le cobalt et l'ytterbium, les ellipsoïdes se réduisent à des sphères puisque $U_{11}=U_{22}=U_{33}$. Ce résultat n'est pas surprenant car ces atomes se trouvent dans une configuration de symétrie cubique. La situation est différente pour les atomes d'antimoine pour lesquels on observe que les déplacements sont plus prononcés dans les directions [100].

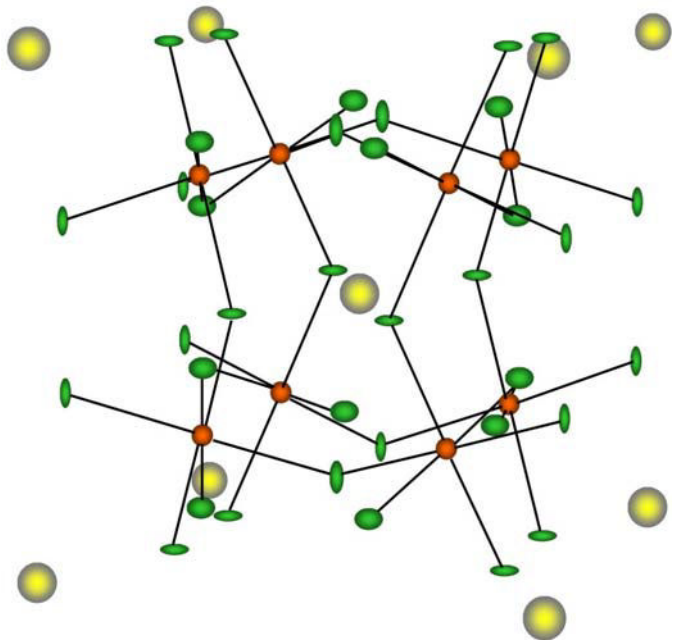


Figure 42 : Structure de $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$ déterminée à partir de la diffraction des neutrons et du programme ORTEP.
Les ellipsoïdes (50 % de probabilité de présence) des atomes de cobalt sont présentées en orange, celles des atomes d'ytterbium en jaune et celles des atomes d'antimoine en vert.
La plus grosse taille des ellipsoïdes d'ytterbium par rapport à celles de cobalt et d'antimoine souligne la plus forte amplitude de vibration.
Pour l'antimoine, on notera que le déplacement est privilégié selon les directions [100].

e. Données thermodynamiques

Des propriétés thermodynamiques et physiques intéressantes peuvent être déduites de l'évolution en température de U_{iso} en utilisant l'approche proposée par Sales et al. [SAL00]. Dans cette approche, la structure skutterudite est décomposée en deux phases. L'une est constituée des atomes-hôtes décrits comme des oscillateurs d'Einstein, et la seconde correspond au reste du réseau décrit comme un solide de Debye.

Le modèle d'Einstein décrit les atomes vibreurs comme des oscillateurs harmoniques vibrant tous à la même fréquence, et de façon incohérente entre eux [DUN88]. Dans ce modèle, U_{iso} de l'atome vibreur est donné par

$$U_{iso} = \frac{h}{mf} \times \coth\left(\frac{hf}{2k_B T}\right) \qquad \text{Équation 13}$$

où f est la fréquence de vibration et m la masse réduite de l'atome vibreur. Cette masse est exprimée en Dalton, encore appelé u pour « unified atomic mass unit » : 1 u = 1 / N_A gramme. Pour l'atome d'ytterbium, m = 173 Dalton.

En tenant compte de la température d'Einstein de l'oscillateur définie par $\theta_E = hf / k_B$, l'Équation 13 devient

$$U_{iso} = \frac{h^2}{mk_B\theta_E} \times \coth\left(\frac{\theta_E}{2T}\right) \qquad \text{Équation 14}$$

L'ajustement de notre courbe expérimentale (en ne tenant compte que de la composante dynamique de l'ADP de l'ytterbium) à partir de l'Équation 14 conduit à une température d'Einstein θ_E = 70 K. Cette valeur est typique des valeurs citées dans la littérature pour les skutterudites (cf Tableau 9). Elle correspond (via la relation $h f = \hbar w = k_B \theta_E$) à une pulsation $w = 9{,}15.10^{12}$ rad/s soit une fréquence f de $1{,}46.10^{12}$ Hz.

La description du réseau par le modèle de Debye est une description très simplifiée du réseau cristallin. En effet, dans un cristal réel, les vibrations des différents atomes sont corrélées et sont décrites par des fonctions d'onde spécifiques, les phonons, qui correspondent aux différents modes d'excitation du réseau cristallin. Ces modes de vibration, qui traduisent la dynamique du réseau, peuvent être déterminés par le calcul ou de façon expérimentale par des mesures de diffusion inélastique des neutrons. Le modèle de Debye

prend en compte un seul type de corrélation entre les mouvements des atomes : ils sont supposés vibrer de façon cohérente entre eux et présenter la même vitesse égale à la vitesse du son. Dans ce modèle et pour un réseau cubique monoatomique, Willis et Pryor [WIL75] ont établi la relation suivante :

$$U_{iso} = \frac{6h^2T}{mk_B\theta_D^2}\left(\Phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \frac{1}{4}\frac{\theta_D}{T}\right) \qquad \text{Équation 15}$$

où m est la masse de l'atome du réseau et Φ(x) une fonction définie par :

$$\Phi(x) = \frac{1}{x}\int_0^x \frac{y}{e^y - 1}dy \qquad \text{Équation 16}$$

L'extension de cette analyse à un composé cubique multiélément est accomplie en remplaçant m par la masse atomique moyenne des différents éléments et U_{iso} par la moyenne pondérée des U_{iso} de chaque élément constitutif de la matrice [SAL00]. L'ajustement de la courbe de la Figure 43, représentant l'évolution en température de U_{iso} pondéré à partir de l'Équation 15, permet d'extraire une température de Debye θ_D = 280 K. Ce résultat est en très bon accord avec la littérature (Tableau 9).

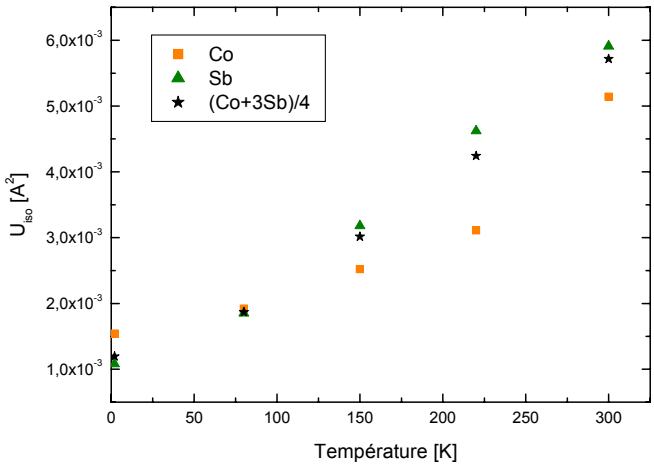


Figure 43 : Evolution des ADP en fonction de la température pour les atomes de cobalt et d'antimoine et moyenne pondérée de ces deux courbes

A partir de θ_E et θ_D il est possible d'estimer de nombreux paramètres physiques comme la vitesse du son, la chaleur spécifique et la conductivité thermique. Dans le modèle de Debye, la vitesse du son v est définie par

$$v = \frac{\theta_D 2\pi k_B}{h(6\pi^2 n)^{1/3}} \qquad \text{Équation 17}$$

où n est le nombre d'atomes du réseau par unité de volume. En prenant n = $4{,}37.10^{28}$, on obtient pour le composé $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$, v = 2672 m/s. Cette valeur est en bon accord avec notre mesure expérimentale (Annexe C) qui conduit à une vitesse moyenne v de 2967 m/s .

Dans l'approche développée par Sales et al. [SAL00], la chaleur spécifique par mole d'atome, C, d'une skutterudite partiellement remplie peut être considérée comme la somme pondérée des chaleurs spécifiques des deux phases, C_{Debye} et $C_{Einstein}$, selon la relation :

$$C = f\, C_{Debye} + (1-f)\, C_{Einstein} \qquad \text{Équation 18}$$

où f est la fraction d'atomes du réseau et (1-f) la fraction d'atome-hôte. Les expressions des contributions de Debye et d'Einstein sont développées ci-dessous :

$$C_{Debye}(T) = 9Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}dx \qquad \text{Équation 19}$$

et

$$C_{Einstein}(T) = 3Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{\left(e^{\theta_E/T}-1\right)^2} \qquad \text{Équation 20}$$

où N est le nombre d'Avogadro.

En considérant que dans notre cas, f = (16/16,18), nous avons calculé l'évolution en température de C selon l'Équation 7. Le modèle prédit qu'au voisinage de la température ambiante C tend vers 23,87 J/mol.atom.K, comme le montre la Figure 44. Cette valeur approche la valeur classique de Dulong et Petit de 3R ou 24,94 J/ mol.atom.K .

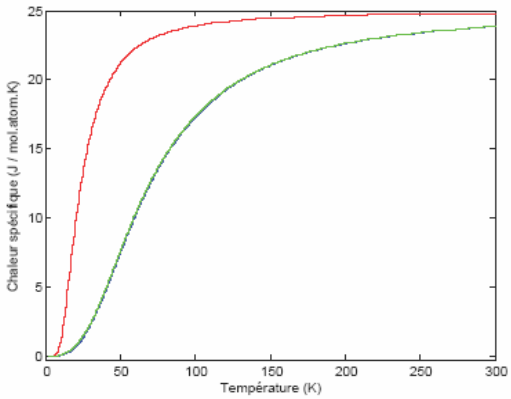


Figure 44 : Dépendance en température de la chaleur spécifique par mole d'atome C (courbe verte) prédite selon l'approche de Sales [SAL00]. Les courbes rouge et bleue représentent respectivement $C_{Einstein}$et C_{Debye}. On constate que C et C_{Debye} sont quasiment confondues compte tenu de la faible proportion d'atomes-hôtes.

2. Cas du néodyme

La seconde analyse a porté sur le composé ternaire le plus riche en Nd, à savoir le composé $Nd_{0,05}Co_4Sb_{12}$. Pour ce matériau, l'analyse des résultats n'a pas été aussi féconde que dans le cas de l'ytterbium. En effet, quelle que soit la température d'acquisition, nous n'avons pas été en mesure de statuer sur la position du néodyme. S'il est clair que l'on peut rejeter les sites cristallographiques du cobalt et de l'antimoine (8c et 24g) et la position alternative (0, ½, ½) car l'affinement ne converge pas, la situation reste floue sur la position 2a. En effet, dans ce cas particulier, les facteurs de confiance ne se distinguent guère de ceux obtenus dans le cas où la structure ne contiendrait pas de néodyme. Il est fort probable que la faible teneur de néodyme dans ce composé soit responsable de cet état de fait. Néanmoins, nous pensons que le néodyme est bien présent dans les cages de la structure pour les deux raisons suivantes : l'accroissement du paramètre de maille et l'impact sur les propriétés de transport, typiques des skutterudites de type n partiellement remplies (cf Chapitre V).

VI. Conclusion

La technique de synthèse par métalllurgie des poudres que nous avons mise au point nous a permis d'obtenir des skutterudites de type $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb ou In) d'une bonne qualité cristalline et présentant des densités proches des densités théoriques. L'analyse conjuguée des diffractogrammes de rayons X et des résultats de la microsonde de Castaing ont révélé que les matériaux sont monophasés à plus de 98 %. L'évolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en élément remplisseur suggère que les atomes R sont insérés au centre des cavités de la structure cristalline. Ce point a été confirmé grâce à la diffraction des neutrons pour R = Yb. Des informations structurales et sur la dynamique du réseau ont été extraites grâce à l'analyse de Rietveld.

Nous verrons dans le chapitre V l'influence de l'atome R et de la substitution des atomes de cobalt par des atomes de nickel sur les propriétés thermoélectriques du composé binaire $CoSb_3$.

VII. Bibliographie

[ACK77] Ackermann J., Wold A., *The preparation and characterizaton of the cobalt skutterudite CoP_3, $CoAs_3$ and $CoSb_3$*, Vol 38, p. 1013, 1977

[BER04] Berardan D., Thèse de l'Université de Paris XII Val de Marne, 2004

[CAI94] Caillat T., Borshchevsky A., Fleurial J.-P., *Preparation and thermoelctric properties of p- and n-type $CoSb_3$*, 13th International Conference on Thermoelectrics, Kansas City, 1994, p. 58

[CAI96] Caillat T., Fleurial J.-P., Borshchevski A., *Bridgman-solution crystal growth and characterization of the skutterudite compounds $CoSb_3$ and $RhSb_3$*, Journal of Crystal Growth, Vol 166, p. 722, 1996

[CHA99] Chakoumakos B.C., Sales B.C., Mandrus D., Keppens V., *Disparate atomic displacements in skutterudites-type $LaFe_3CoSb_{12}$, a model for the thermoelctric behavior*, Acta Cryst., Vol B5, p. 341, 1999

[CHA05] Chaput L., Pécheur P., Tobola J., Scherrer H., *Transport in doped skutterudites : ab initio electronic structure calculations*, Physical Review B., Vol 72, 085126, 2005

[CHE00] Chen L., Tang X., Goto T., Hirai T., *Synthesis of filled skutterudite compounds: $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$*, J. Mater. Res., Vol 15, N° 11, 2000

[CHE01] Chen L.D., Kawahara T., Tang X.F., Goto T., Hirai T., Dyck J.S., Chen W., Uher C., *Anomalous barium filling fraction and n-type thermoelectric performance of $Ba_yCo_4Sb_{12}$*, Journal of Applied Physics, Vol 90, N° 4, p. 1864

[DIL00a] Dilley N.R., Bauer E.D., Maple M.B., Dordevic S., Basov D.N., Freibert F., Darling T.W., Migliori A., Chakoumakos B.C., Sales B.C[., *Thermoelectric and optical properties of the filled skutterudite $YbFe_4Sb_{12}$*, Phys. Rev. B, Vol 61, N° 7, p. 4608, 2000

[DUN88] Dunitz J.D., Schomaker V., Trueblood K.N., J. Phys. Chem, Vol 92 , 856, 1988

[DYC02a] Dyck J.S., Chen W., Uher C., Chen L., Tang X., Hirai T., *Thermoelectric properties of the n-type filled skutterudite $Ba_{0.3}Co_4Sb_{12}$ doped with Ni*, Journal of Applied Physics, Vol 91, N° 6, p. 3698, 2002

[DYC02b] Dyck J.S., Chen W., Yang J., Meisner G.P., Uher C., *Effect of Ni on the transport and magnetic properties of $Co_{1-x}Ni_xSb_3$*, Phys. Rev. B, Vol 65, 115204, 2002

[FES89] Feschotte P., Lorin D., *Les systèmes binaires Fe-Sb, Co-Sb et Ni-Sb*, Journal of the less-common metals, Vol 155, p. 255, 1989

[GRY01] Grytsiv et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 691, 313, 2001

[HET06] He T. Chen J., Rosenfeld H.D., Subramanian M.A., *Thermoelectric properties of Indium-filled skutterudites*, Chem. Mater, Vol 18, p. 759, 2006

[JOH65] Johnson C.K., ORTEP : a Frotran Thermal Ellipse Plot Program, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tenessee, 1065

[KAT98] Katsuyama S., Shichijo Y., Ito M., Majima K., Nagai H., *Thermoelectric properties of the skutterudite $Co_{1-x}Fe_xSb_3$ system*, Journal of Applied Physics, Vol 84, N° 12, p. 6708, 1998

[KAW01] Kawaharada Y., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S., *Thermoelectric properties of $CoSb_3$*, Journal of Alloys and Compounds, Vol 315, p. 193, 2001

[KNI05] Knizek K., communication privée, 2005

[KUZ03] Kuznetsov V.L., Kuznetsova L.A., Rowe D.M., *Effect of partial void filling on the transport properties of $Nd_xCo_4Sb_{12}$ skutterudite*, J. Phys.: Condens. Matter, Vol 15, p. 5035, 2003

[LAM02] Lamberton G.A. et al., *High figure of merit in Eu-filled $CoSb_3$-based skutterudites*, Applied Physics Letters, Vol 80, N° 4, 2002

[MAN95] Mandrus D., Migliori A., Darling T.W., Hundley M.F., Peterson E.J., Thompson J.D., *Electronic transport in lightly doped $CoSb_3$*, Phys. Rev. B, Vol 52, N° 7, 1995

[MOR97] Morelli D.T., Meisner G.P., Chen B., Hu S., Uher C., *Cerium filing and doping of cobalt triantimonide*, Phys. Rev. B, Vl 56, N° 12, p. 56, 1997

[NAG98] Nagamoto Y., Tanaka K., Koyanagi T., *Transport properties of heavily doped n-type $CoSb_3$*, Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics, p. 302, Nagoya, 1998

[NOL00a] Nolas G.S., Takizawa H., Endo T., Sellinschegg H., Johnson D.C., *Thermoelectric properties of Sn-filled skutterudites*, Applied Physics Letter, Vol 77, N° 1, p. 52

[NOL00b] Nolas G.S., Kaeser M., Littleton R.T., Tritt T.M., *High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials*, Applied Physics Letters, Vol 77, N° 12, 2000

[NOL98] Nolas G.S., Cohn J.L., Slack G.A., *Effect of the partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites*, Phys. Rev. B, Vol 58, N° 1, p. 164, 1998

[PEI06] Pei Y.Z., Chen L.D., Zhang W., Shi X., Bai S.Q., Zhao X.Y., Mei Z.G., Li X.Y., *Synthesis and*

thermoelectric properties of $K_yCo_4Sb_{12}$, Applied Physics Letters, Vol 89, 221107, 2006

[PUY04] Puyet M., *Développement de nouveaux matériaux thermoélectriques avancés de structure skutterudite*, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004

[PUY04a] Puyet M., Lenoir B., Dauscher A., Weisbecker P., Clarke S.J., *Synthesis and crystal structure of $Ca_xCo_4Sb_{12}$ skutterudites*, Journal of Solid State Chemistry, 177 (6), p. 2138, 2004

[PUY05] Puyet M., Lenoir B., Dauscher A., Dehmas M., Stiewe C., Müller E., Hejtmanek J., *Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled $Ca_xCo_{4-x}Ni_xSb_{12}$ skutterudites*, Journal of Applied Physics, Vol 97, 083712, 2005

[RIE69] Rietveld H.M., J. Appl. Cryst., Vol 2, p .65, 1969

[ROD93] Rodriguez-Carvajal J., FULLPROF, Physica B, Vol 192, p. 55, 1993

[SAL97] Sales B. C., Mandrus D., Chakoumakos B.C., Keppens V., Thompson J.R., *Filled skutterudites antimonides : electron crystal and phonon glasses*, Phys. Rev. B., Vol 56, N° 23, 1997

[SAL00] Sales B.C., Chakoumakos B.C., Mandrus D., *Thermoelectric properties of the thallium-filled skutterudites*, Phys. Rev. B., Vol 61, N° 4, p. 2475

[SCH95] Sharp J. W., Jones E.C., Wiliams R.K., Martin P.M., Sales B.C., *Thermoelectric properties of $CoSb_3$ and related alloys*, J. Appl. Phys., Vol 78, N° 2, 1995

[SHI05] Shi X., Zhang W., Chen L.D., Yang J., Phys. Rev. Lett., Vol 95, 185503, 2005

[TAK99] Takizawa H., Miura K., Ito M., Suzuki T., Endo T., *Atom insertion into the $CoSb_3$ skutterudite host lattice under high pressure*, Journal of Alloys and Compounds, Vol 282, p. 79, 1999

[WIL 75] Willis C.T., Pryor A.W., Thermal vibrations in crystallography, Cambridge University Press, London, 1975

[YAN03] Yang J., Morelli D.T., Meisner G.P., Chen W., Dyck J.S., Uher C., *Effect of Sn substituting for Sb on the low-temperature transport properties of ytterbium-filled skutterduites*, Phys. Rev. B, Vol 67, 165207, 2003

[YAN04] Yang J., Chen Y., Peng J., Song X., Zhu W., Su J., Chen R., *Synthesis of $CoSb_3$ skutterudite by mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds, Vol 375, p. 229, 2004

[ZHA04] Zhang J.X. et al., *Synthesis and thermoelectric properties of $CoSb_3$ compounds by spark plasma sintering*, Materials Letters, 58 (14), p. 1982, 2004

[ZHA06] Zhang W.Q et al., 25th International Conference on Thermoelectrics, Vienne, 2006

[ZOB60] Zobrina B.N., Dudkin L.D., *Investigation of the thermoelectric properties of $CoSb_3$ with Sn, Te and Ni impurities*, Soviet Physics – Solid State, 1960

Chapitre IV :

Techniques de mesure

I. Introduction ____ **82**

II. Mesures électriques et thermiques basses températures ____ **83**

A. Principe des mesures ____ 83

B. Dispositif de mesure et protocole expérimental ____ 85

III. Mesures galvanomagnétiques et magnétiques basses températures ____ **87**

A. Mesures de magnétorésistance et d'effet Hall ____ 87

B. Mesures magnétiques ____ 89

IV. Mesures électriques et thermiques hautes températures ____ **90**

A. Mesure de la résistivité électrique par la méthode de Van der Pauw ____ 90

B. Mesure du pouvoir thermoélectrique ____ 92

C. Mesure de la conductivité thermique ____ 93

V. Remarques et conclusion ____ **95**

VI. Bibliographie ____ **96**

I. Introduction

La compréhension des phénomènes de transport et l'évaluation des performances d'un matériau thermoélectrique passent, comme cela a été évoqué dans le Chapitre I, par la mesure de son pouvoir thermoélectrique, de sa résistivité électrique ainsi que de sa conductivité thermique. A cela peuvent utilement s'ajouter la détermination de ses propriétés galvanomagnétiques, voire magnétiques. Concernant la gamme de température à laquelle il convient de s'intéresser, nous avons vu dans le chapitre II que les matériaux skutterudites présentent des facteurs de mérite adimensionnel ZT intéressants dans la gamme 400-800 K. Nous avons donc effectué des mesures entre 300 et 800 K pour évaluer le potentiel de nos composés skutterudites partiellement remplis. Outre cette gamme, nous nous sommes également intéressés à la plage 2-300 K pour avoir une vision plus complète du comportement de nos matériaux. Cette plage, que nous désignerons par la suite par « basses températures » par opposition à la gamme 300-800K, appelée « hautes températures », permet d'extraire des informations utiles telles que par exemple les mécanismes de diffusion des porteurs de charge et des phonons. D'un point de vue expérimental, les problèmes techniques liés à la mesure diffèrent selon que l'on travaille en dessous ou au dessus de 300 K.

L'objectif de ce chapitre est la description détaillée des différentes techniques de mesure mises en œuvre au cours de cette thèse, qu'elles aient été réalisées au laboratoire ou en collaboration étroite avec d'autres équipes. Ainsi, on présentera dans un premier temps les principes de mesure et le dispositif expérimental permettant d'évaluer le pouvoir thermoélectrique, la résistivité électrique et la conductivité thermique aux basses températures. Ensuite seront abordées les techniques permettant d'évaluer, toujours aux basses températures, les effets galvanomagnétiques et magnétiques. Enfin seront développés les principes et protocoles concernant les mesures hautes températures de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique, chacun d'entre eux mettant en jeu un banc de mesure spécifique.

II. Mesures électriques et thermiques basses températures

A. *Principe des mesures*

1. Pouvoir thermoélectrique

Pour mesurer le pouvoir thermoélectrique (PTE), il convient d'appliquer un gradient de température sur l'échantillon. Ce gradient est établi au moyen d'une source de chaleur placée à une extrémité de l'échantillon, tandis que l'autre extrémité est reliée à un puits thermique, comme cela est illustré à la Figure 45. La différence de température ΔT entre deux points de l'échantillon ainsi engendrée entraîne, par le biais de l'effet Seebeck, l'apparition d'une différence de tension ΔV entre ces deux mêmes points. La chute de température est évaluée au moyen de deux thermocouples connectés à l'échantillon. La différence de tension est quant à elle évaluée par le biais des deux fils de même nature des thermocouples (cf Figure 45). Si la borne positive du voltmètre est connectée au côté chaud de l'échantillon, le PTE de l'échantillon α est alors donné par :

$$\alpha = \alpha_{fils} - \frac{\Delta V}{\Delta T} \qquad \text{Équation 21}$$

où α_{fils} est le PTE des fils de mesure de la tension. Il convient de tenir compte de ce terme car ces fils ne sont pas isothermes.

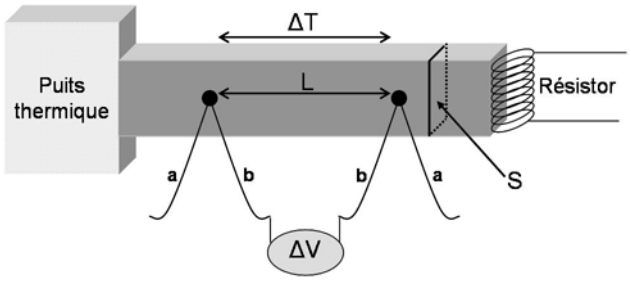


Figure 45 : Principe de mesure du pouvoir thermoélectrique. Connaissant les différences de température ΔT et de tension ΔV ainsi que le pouvoir thermoélectrique des fils (ici b), on en déduit le PTE de l'échantillon à partir de l'Équation 21. De plus, connaissant la section de l'échantillon S, la distance entre les deux thermocouples L, ainsi que la puissance P dissipée par le résistor, on peut déterminer la conductivité thermique du matériau à partir de l'Équation 23.

2. Résistivité électrique

Les résistances électriques des échantillons skutterudite que nous avons élaboré sont faibles : elles varient entre le milliohm et l'ohm. Une méthode dite « à quatre contacts »

illustrée à la Figure 46 semble donc adaptée pour ces mesures car elle permet de s'affranchir des résistances parasites qui apparaissent lors des contacts et le long des fils de mesure. Ainsi, deux fils permettent de faire passer un courant électrique I au travers de l'échantillon et deux autres fils permettent de mesurer la tension ΔV qui en résulte. La résistivité électrique ρ est alors donnée par la loi d'Ohm :

$$\rho = \frac{\Delta V}{I}\frac{S}{L} \qquad \text{Équation 22}$$

où S est la section de l'échantillon et L la distance entre les deux points de prise de potentiel.

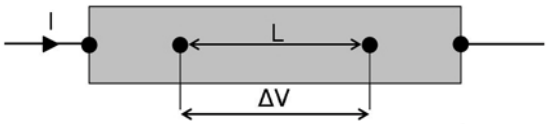


Figure 46 : Représentation schématique du principe de mesure de la résistivité électrique

Cette mesure nécessite cependant quelques précautions car le passage d'un courant dans le matériau entraîne l'établissement d'une différence de température aux bornes de l'échantillon en raison de l'effet Peltier : ceci donne lieu à une tension additionnelle d'origine thermoélectrique. Pour s'affranchir de cette tension thermoélectrique, nous utilisons des courants continus de faible intensité (quelques milliampères) et la mesure de la tension électrique s'effectue de manière quasi instantanée après l'injection du courant. Une autre méthode, pour s'affranchir de la tension thermoélectrique, consisterait en l'emploi de courants alternatifs.

3. Conductivité thermique

La conductivité thermique de nos échantillons est évaluée à partir d'une méthode stationnaire. Une des extrémités de l'échantillon est rendue solidaire d'un résistor qui génère une puissance électrique P (voir Figure 45). La géométrie de l'échantillon (échantillon long et de faible section) est telle que le flux de chaleur s'écoule selon l'axe du barreau. L'autre extrémité de l'échantillon est fixée à un puits thermique dont la température est supposée constante : il s'agit en fait d'un matériau présentant une capacité thermique importante par rapport à celle de l'échantillon : en général on utilise du cuivre. Deux thermocouples placés sur la partie centrale de l'échantillon et distants d'une longueur L permettent de relever la chute de température ΔT. La conductivité thermique λ de l'échantillon est alors donnée par :

$$\lambda = C\frac{L}{S} = \frac{P}{\Delta T}\frac{L}{S} \qquad \text{Équation 23}$$

où C est la conductance thermique de l'échantillon et S sa section.

La mesure de la conductivité thermique demande de nombreuses précautions expérimentales. En effet, l'Équation 23 n'est rigoureuse que dans le cas où toute la puissance dissipée s'écoule au travers de l'échantillon. Ainsi, pour satisfaire au mieux cette exigence, il convient de limiter au maximum les pertes thermiques par conduction et convection gazeuse, par conduction le long des fils d'alimentation du four et des thermocouples, par rayonnement du four et de l'échantillon lui-même vers les parties les plus froides du système de mesure. Les pertes par conduction et convection gazeuse peuvent être rendues négligeables si l'échantillon est placé sous vide secondaire. Pour minimiser les pertes par conduction le long des fils, il convient d'utiliser des fils de faible conductivité thermique, de préférence des alliages (chromel, constantan, alumel) plutôt que des métaux purs et une géométrie qui vise à limiter leur conductance thermique (grande longueur et faible section). Enfin, les pertes par radiation, qui interviennent surtout à des températures supérieures à 150 K, peuvent être réduites en entourant la cellule de mesure d'un écran de radiation maintenu à la température du puits thermique.

B. *Dispositif de mesure et protocole expérimental*

Les mesures de pouvoir thermoélectrique, de résistivité électrique et de conductivité thermique ont été réalisées en collaboration avec le Dr Jiri Hejtmanek de l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de République Tchèque à Prague, qui a mis au point la cellule de mesure présentée en Figure 47. Cette cellule peut être montée sur le doigt froid d'un cryogénérateur qui permet de balayer la gamme de température 10-310 K. Les trois propriétés de transport, α, ρ et λ sont mesurées simultanément sur le même échantillon.

L'échantillon se présente sous la forme d'un barreau parallélépipédique de longueur L (typiquement 1 cm) et de section S (typiquement 0,2 x 0,2 cm). Ces barreaux sont découpés au moyen d'une scie à fil diamantée dans les lingots cylindriques obtenus après compaction à chaud, et leur grand côté est orienté dans la direction perpendiculaire à l'axe de compactage.

Avant de l'ancrer au puits thermique, nous positionnons sur l'échantillon quatre fils de cuivre de faible diamètre (≈ 200 µm) qui serviront ensuite à contacter les amenées de courant et les thermocouples. Les fils de cuivre entourent l'échantillon et pour améliorer les contacts électriques et thermiques, un mince filet de laque d'argent (Degussa) est déposé sur le pourtour des fils de cuivre. Une goutte de colle (de type cyanoacrylate) est enfin rajoutée afin de fixer la position de chaque fil du cuivre.

L'échantillon ainsi préparé est fixé sur un bloc de cuivre qui joue le rôle de puits thermique au moyen d'un mélange laque d'argent/colle. Un petit four résistif est alors fixé thermiquement à l'autre extrémité de l'échantillon au moyen d'un vernis (GE 7031). Afin d'éviter tout contact électrique entre le four et l'échantillon, un papier à cigarette (épaisseur ≈ 20 µm) est préalablement collé sur l'échantillon à l'aide du vernis. Les amenées de courant consistent en des fils de chromel de faible diamètre (72 µm). Ils sont soudés à l'étain aux deux fils de cuivre extérieurs à l'échantillon. Deux thermocouples E (chromel-constantan) de faible diamètre (72 µm) et de grande longueur sont soudés quant à eux sur les deux fils de cuivre intérieurs. Tous les contacts électriques sont reliés à un petit connecteur ancré au puits thermique. Une diode en silicium est placée dans le puits et joue le rôle de capteur de température absolue.

La cellule de mesure est, après installation de l'échantillon, fixée sur le doigt froid d'un cryogénérateur relié à une pompe turbomoléculaire. La gestion, le contrôle et l'acquisition des données sont effectués au moyen d'un ordinateur. Le programme utilisé prend en compte les dimensions de l'échantillon, la gamme et l'incrément de température, le nombre (de 2 à 3) et la valeur (de l'ordre du mA) des courants à injecter dans l'échantillon et dans le four, ainsi que les critères de stabilité sur les tensions et les températures.

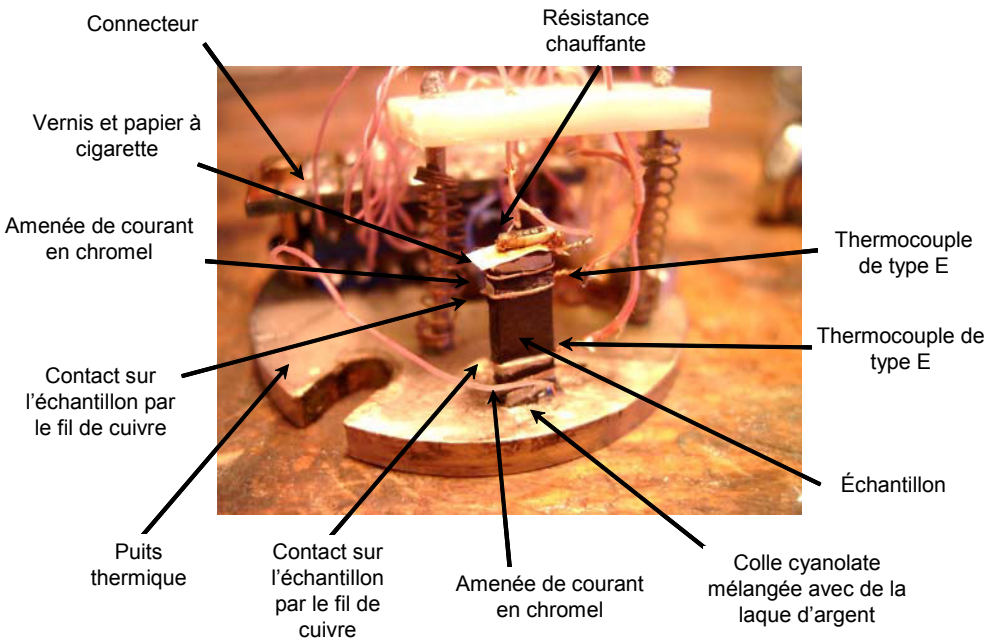


Figure 47 : Cellule de mesure de la résistivité thermique, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique pour les mesures basses températures

La procédure de mesure est la suivante : après stabilisation de la température du puits thermique, le programme analyse la variation de la température absolue au niveau de l'échantillon par le biais des thermocouples. Lorsque cette variation est inférieure à 50 mK

pendant trois boucles de mesure d'une minute environ, on mesure la résistivité. Celle-ci est une moyenne de plusieurs valeurs correspondant à plusieurs courants ± I. Une fois cette mesure terminée, l'ordinateur déclanche le passage du courant I dans le four résistif et attend la stabilité de la température au niveau de l'échantillon selon les mêmes critères que ceux décrits précédemment. Les mesures de température et de tension sont alors effectuées. Si la différence de température sur l'échantillon est comprise entre 0,8 et 1,5 K, les valeurs du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique sont alors calculées. Dans le cas contraire, le courant I dans le four est augmenté ou diminué et ce jusqu'à ce que le critère précédent soit vérifié.

III.Mesures galvanomagnétiques et magnétiques basses températures

A. *Mesures de magnétorésistance et d'effet Hall*

Quand on applique un champ électrique perpendiculairement à la densité de courant dans un échantillon, la résistivité électrique a généralement tendance à augmenter du fait de la force de Lorentz qui défléchit et donc augmente la trajectoire des porteurs de charge. Cet effet est appelé magnétorésistance et sa mesure consiste en une mesure de résistivité électrique en présence d'un champ magnétique. La magnétorésistance est donnée par le rapport suivant :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \qquad \text{Équation 24}$$

où ρ(0) est la résistivité électrique sous champ nul et ρ(B) la résistivité électrique en présence d'un champ magnétique B.

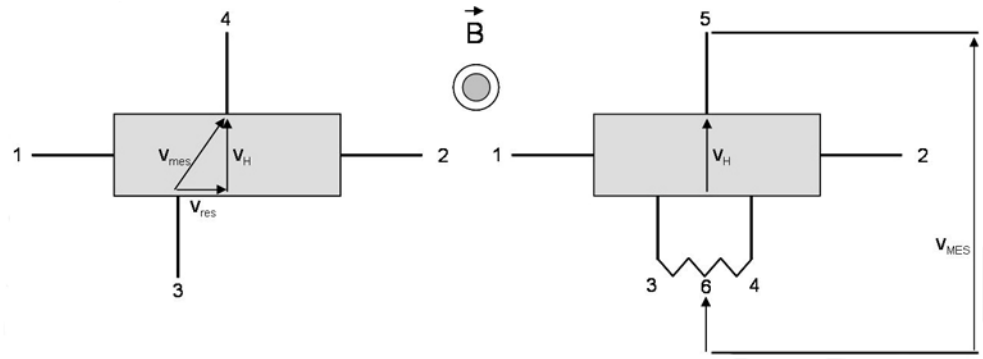
La force de Lorentz ayant tendance à défléchir le mouvement des porteurs de charge vers les faces latérales de l'échantillon, il apparaît un champ électrique transverse qui tend à contrebalancer la force de Lorentz. En régime stationnaire, il apparaît une tension transverse V_H : c'est l'effet Hall. La constante de Hall R_H peut être définie par la relation suivante :

$$R_H = \frac{V_H S}{IdB} = \frac{\rho_H}{B} \qquad \text{Équation 25}$$

où d est la dimension transverse de l'échantillon et ρ_H la résistivité de Hall.

Les mesures galvanomagnétiques ont été effectuées à l'aide d'un dispositif commercial de chez Quantum Design (PPMS) entre 5 et 350 K et dans une gamme de champs allant de -7 à +7 Tesla au service commun de magnétisme de l'Université Henri Poincaré en collaboration avec le Dr Christine Bellouard de notre laboratoire. Les mesures sont réalisées avec un courant alternatif et une fréquence de 31 Hz. Les mesures galvanomagnétiques ont été réalisées sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour le transport basse température à partir d'une méthode quatre contacts.

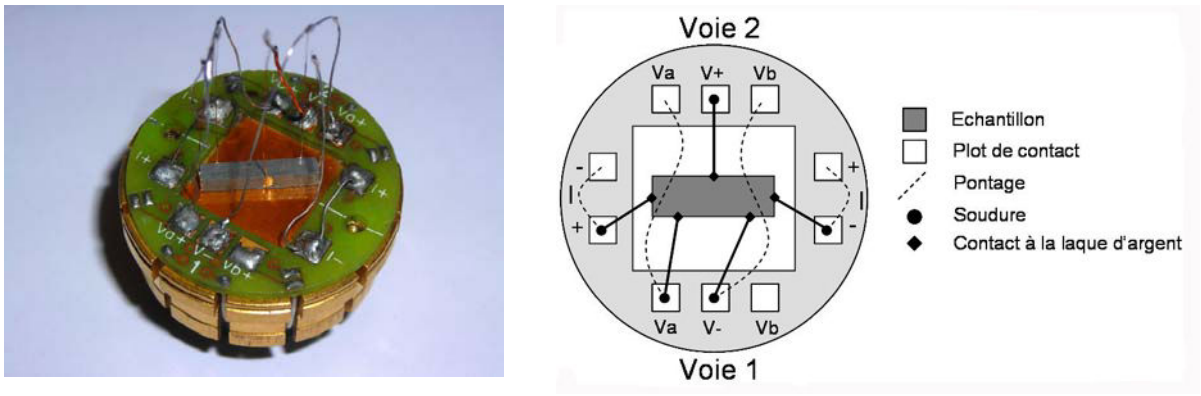
La mesure de la constante de Hall s'avère plus délicate qu'une mesure de résistivité. En effet, elle nécessite que les deux contacts servant à mesurer la tension de Hall V_H soient parfaitement alignés suivant la perpendiculaire aux lignes de courant. Dans une méthode à 4 contacts (cf Figure 48 a), cette condition est difficilement réalisable, et la tension mesurée V_{mes} est en fait la somme de la tension de Hall V_H et d'une tension longitudinale V_{res}. En revanche, une méthode à 5 contacts (cf Figure 48 b) permet de mesurer précisément la tension de Hall : deux fils (n° 1 et 2) servent au passage du courant et les trois autres servent à la mesure de la tension de Hall, selon une méthode potentiométrique. Sous champ nul, un potentiomètre ente les deux fils n° 3 et 4 est utilisé pour annuler la tension entre les fils n° 5 et 6. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la tension mesurée entre les points 5 et 6 correspond uniquement à la tension de Hall. Le coefficient de Hall est alors déterminé à l'aide de la pente de la résistivité de Hall en fonction du champ appliqué. La méthode à 5 contacts peut être appliquée tant que la résistance de l'échantillon est faible devant la résistance du potentiomètre (100 Ω), ce qui est toujours le cas pour nos matériaux.



(a) $V_{mes} = V_H + V_{res}$ (b) $V_{mes} = V_H$

Figure 48 : Mesure de l'effet Hall : (a) à 4 contacts. Dans cette configuration, comme les points 3 et 4 ne sont jamais rigoureusement en vis-à-vis, la tension mesurée Vmes prend en compte une composante due à la magnétorésistance Vres. (b) à 5 contacts. On utilise une technique potentiométrique pour s'affranchir des problèmes d'alignement.

La Figure 49 représente le porte-échantillon utilisé pour la mesure de la résistivité électrique et l'effet Hall. Tous les contacts électriques ont été réalisés avec de la laque d'argent.



(a) (b)

Figure 49 : Photographie (a) et schéma (b) du porte-échantillon utilisé pour les mesures galvanomagnétiques

B. *Mesures magnétiques*

Des mesures d'aimantation isothermes ont été réalisées sur nos échantillons à l'aide du magnétomètre SQUID Quantum Design (MPMS) du service commun de magnétisme de l'Université Henri Poincaré, en collaboration avec le Dr Christine Bellouard. Il s'agit d'un magnétomètre équipé d'une bobine supraconductrice pouvant développer un champ magnétique vertical de 7 Tesla.

Les mesures d'aimantation sous champ ont été effectuées entre 5 et 300 K sur les mêmes échantillons que les mesures thermoélectriques basses températures. La mise en place de l'échantillon est rapide et ne nécessite que quelques minutes. L'échantillon est tout d'abord inséré à l'intérieur d'une paille (longueur ≈ 20 cm) et l'on fixe ensuite sa position en insérant une seconde paille fendue et de longueur suffisante (longueur ≈ 8 cm) dont le but est de fixer la position de l'échantillon. Compte tenu de la taille de la seconde paille, elle n'engendre aucune variation du flux magnétique servant à la réalisation de la mesure : le signal enregistré est dû uniquement à l'échantillon, et il n'y a donc aucune correction à lui apporter.

IV. Mesures électriques et thermiques hautes températures

A. *Mesure de la résistivité électrique par la méthode de Van der Pauw*

La méthode de Van der Pauw a été employée pour mesurer la résistivité électrique dans la gamme de température 300-800 K. Cette méthode à 4 contacts remonte à 1958 [PAU58]. Elle a été et est toujours très largement utilisée pour caractériser les matériaux semi-conducteurs. Deux contacts servent au passage du courant, et deux autres contacts servent à la mesure de la tension. Ces quatre contacts sont placés sur les bords d'un échantillon de faible épaisseur comme le montre la Figure 50. Van der Pauw a montré que la résistivité valait dans ce cas :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} f \qquad \text{Équation 26}$$

où R_A et R_B sont les résistances caractéristiques décrites sur la Figure 50 et *f* est une fonction qui ne dépend que du rapport $x = R_A / R_B$. Cette fonction satisfait à l'équation :

$$\frac{x-1}{x+1} = \frac{f}{\ln 2} \arg ch \left(\frac{\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)}{2} \right) \qquad \text{Équation 27}$$

La résistivité est donc obtenue par la mesure des deux résistances R_A et R_B.

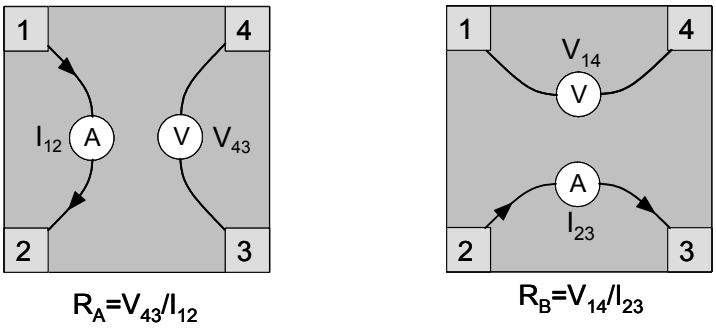
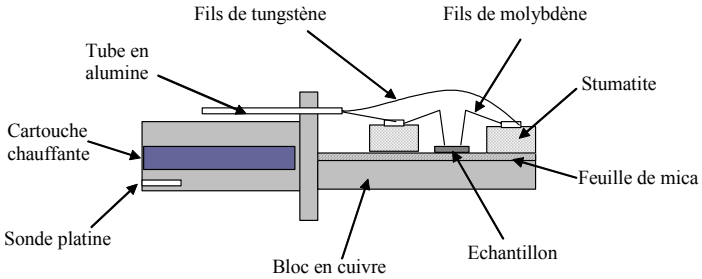


Figure 50 : Schéma de montage pour la mesure de la résistivité par le biais des résistances R_A (a) et R_B (b) par la méthode de Van der Pauw. 1 2 3 et 4 symbolisent les contacts qui sont placés aux sommets de l'échantillon carré.

Nous avons mis au point au laboratoire un dispositif expérimental qui permet de mesurer la résistivité électrique par la méthode de Van der Pauw entre 300 et 800 K. La cellule de mesure est représentée sur la Figure 51. Elle est constituée d'une pièce de cuivre sur laquelle sont fixés deux petits blocs en stumatite. Ces blocs permettent de positionner avec précision les amenées de courant et les prises de potentiel sur l'échantillon. Le molybdène est le matériau constitutif de ces fils : il a été retenu en raison de sa bonne tenue mécanique et de sa bonne stabilité thermique à haute température et sous vide. Le diamètre de ces fils est assez important (≈ 500 µm) afin de garantir une bonne rigidité mécanique. L'extrémité de ces fils se présente sous la forme de pointes. Ces fils ont été astucieusement façonnés de manière à ce que leur extrémité effilée exerce une pression suffisante sur l'échantillon, garantissant ainsi un bon contact électrique.

L'échantillon se présente sous la forme d'un parallélépipède de section 4 x 4 mm^2 et d'une épaisseur de l'ordre du millimètre. Il est posé sur une fine feuille de mica (0,3 mm) afin d'être isolé électriquement du bloc de cuivre sur lequel il est déposé. La présence d'une cartouche chauffante logée dans la pièce de cuivre permet d'élever la température de la cellule de mesure.

Le système de mesure est complètement automatisé et il opère sous un vide primaire. Il permet également de scruter l'effet Hall aux hautes températures : en effet, la canne de mesure peut être placée dans l'entrefer d'un aimant. Cependant, compte-tenu de l'augmentation du nombre de porteurs apparents pour T>300 K, la tension de Hall est très faible et il devient difficile d'extraire avec précision R_H. Compte tenu du caractère fortement dégénéré de la plupart de nos échantillons, peu de mesures d'effet Hall hautes températures ont été réalisées.



(a) (b)

Figure 51 : Photographie (a) et schéma (b) de la cellule de mesure de la résistivité électrique à haute température

B. *Mesure du pouvoir thermoélectrique*

La mesure du pouvoir thermoélectrique hautes températures a été réalisée en Allemagne, au Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) en collaboration avec le Dr Eckart Müller et Christian Stiewe. Le principe de cette mesure [RAU00] consiste à appliquer deux différences de température faibles (≈ ± 2 K) sur un échantillon parallélépipédique (longueur ≈ 13 mm, section 2 x 3 mm^2) à une température donnée. Deux thermocouples de type K (chromel-alumel) sont connectés à l'échantillon comme le montre la Figure 52. La différence de tension mesurée entre les deux branches de même nature des thermocouples est donnée par :

$$\Delta V_i = (\alpha_i - \alpha)\Delta T \qquad \text{Équation 28}$$

avec i = 1 (chromel), 2 (alumel). En combinant les deux relations, on obtient :

$$\alpha = \alpha_2 - \frac{\alpha_K}{m-1} \qquad \text{Équation 29}$$

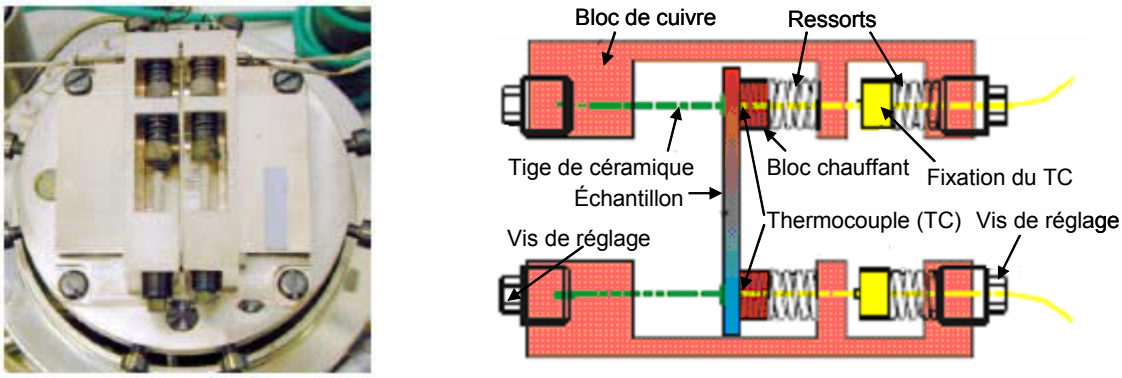
où $m = \Delta V_1 / \Delta V_2$ et $\alpha_K = (\alpha_1 - \alpha_2)$ est le pouvoir thermoélectrique du thermocouple de type K.

De façon à déterminer la pente m, les deux tensions ΔV_1 et ΔV_2 sont mesurées pour deux différences de température ΔT_1 et ΔT_2, et ainsi :

$$m = \frac{\Delta V_1(\Delta T_1) - \Delta V_1(\Delta T_2)}{\Delta V_2(\Delta T_1) - \Delta V_2(\Delta T_2)} \qquad \text{Équation 30}$$

En pratique, on applique un gradient de température positif et un gradient de température négatif et la pente est calculée à partir de l'ensemble des points ainsi acquis.

La cellule, représentée schématiquement en Figure 52, est réalisée en cuivre nickelé. L'échantillon est plaqué contre des tiges en céramique fixe à l'aide de blocs chauffants maintenus par des ressorts. Le contact électrique est réalisé par deux thermocouples qui passent au travers des blocs chauffants et qui sont maintenus par pression à l'aide de deux autres ressorts. Les thermocouples sont logés dans les fours et sont maintenus par pression au travers des blocs chauffants : ceci limite les pertes par flux thermique au travers des thermocouples. Cette cellule de mesure est insérée dans un système comprenant un cryostat et un four spécialement conçus pour couvrir la gamme 300 - 800 K. Le système de mesure est entièrement automatisé.



(a) (b)

Figure 52 : Photographie (a) et schéma (b) de la cellule de mesure du pouvoir thermoélectrique à haute température

C. *Mesure de la conductivité thermique*

Aux hautes températures, la technique de mesure de la conductivité thermique décrite pour les basses températures est très difficile à mettre en œuvre en raison des phénomènes de radiation. Les pertes par radiation évoluant en T^3, elles sont d'autant plus grandes que la température est élevée. La mesure de la conductivité thermique est alors réalisée par une méthode indirecte via une mesure de diffusivité thermique effectuée à l'aide de la technique Laser Flash au LSG2M en collaboration avec le Dr Moukrane Dehmas ou au DLR. La diffusivité thermique a(T) permet d'accéder à la conductivité thermique λ(T) via la formule

$$\lambda(T) = a(T).\rho_V(T).C_P(T) \qquad \text{Équation 31}$$

où Cp est la chaleur spécifique massique à pression constante et ρ_V la masse volumique.

La diffusivité thermique est mesurée par la méthode « flash », encore appelée « du signal bref ». Dans cette méthode mise au point par W.J. Parker et al. [PAR61], l'échantillon de géométrie cylindrique reçoit sur sa face avant un bref flux de chaleur, et l'évolution de sa température est relevée sur sa face arrière. L'évolution de cette température en fonction du temps constitue un thermogramme (un thermogramme type est représenté Figure 53) à partir duquel on détermine la diffusivité thermique du matériau. La principale difficulté réside en la prise en compte des échanges de chaleur avec le milieu extérieur. Le modèle le plus simple suppose des conditions parfaitement adiabatiques [PAR61]. Comme les conditions idéales ne sont jamais réalisées, des corrections au modèle de Parker ont été proposées dans la littérature. Le lecteur intéressé pourra se référer à l'article de Hay et al. [HAY04] qui fait le point sur les différentes approches. A chaque modèle est associée une méthode de

dépouillement du thermogramme qui permet d'extraire la diffusivité thermique [HAY04], [DEG77]. L'approche qui fait référence est basée sur le modèle développé par Degiovanni [DEG86]. C'est cette méthode qui est utilisée pour analyser nos thermogrammes.

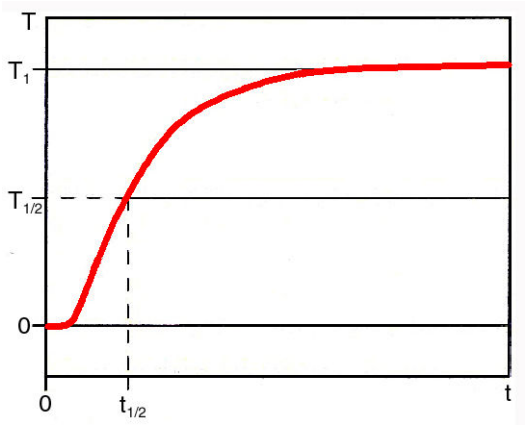
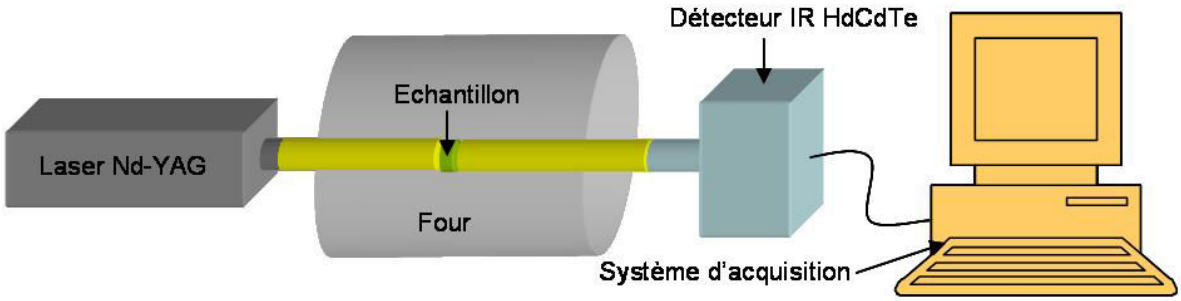


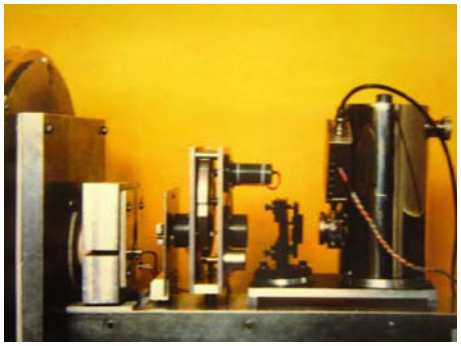
Figure 53 : Thermogramme-type récupéré en face arrière de l'échantillon où l'on relève l'évolution de la température en fonction du temps suite aux pertes de chaleur. Dans le modèle simple de Parker, la diffusivité est calculée à partir du temps $t_{1/2}$ correspondant à $T_{1/2}$ où T_1 correspond à la température atteinte sur la face arrière de l'échantillon en régime stationnaire [HAY04].

En pratique, la source que nous employons est un laser de type Nd-YAG pulsé (λ=1,06 µm). L'échantillon se présente sous la forme d'une pastille cylindrique fine (diamètre ≈ 10 mm, épaisseur ≈ 1,2 mm). Cet échantillon est obtenu à partir d'une rondelle découpée perpendiculairement à la direction de pressage dans le lingot fritté, qui est ensuite ajustée. La pastille est placée dans un four sur un support en alumine comme l'illustre la Figure 54(c). La forme de l'échantillon est circulaire afin de minimiser les pertes thermiques par contact avec le support. Le détecteur est un détecteur infrarouge de type HgTe/CdTe (voir Figure 54). Le dépouillement des thermogrammes est automatisé et renvoie les valeurs de diffusivité en fonction de la température.

Pour le calcul de la conductivité thermique, nous avons considéré la masse volumique à température ambiante évaluée à partir d'une pesée sèche et du volume de l'échantillon fritté, et nous avons pris une capacité calorifique constante et égale à 0,23 J/gK. Cette valeur a été adoptée suite aux mesures basses températures que nous avons effectuées sur le composé binaire $CoSb_3$ ou sur le composé partiellement rempli $Ca_xCo_4Sb_{12}$. Dans ces deux cas, la chaleur spécifique tend vers 0,23 J/gK lorsque la température tend vers l'ambiante [PUY06]. Ce comportement est en bon accord avec la loi de Dulong et Petit.



(a)



(b) (c)

Figure 54 : Schéma du banc de mesure de diffusivité thermique haute température (a). Photographie du système de détection infrarouge (b) et d'un échantillon (c) disposé sur le support du banc de mesure.

V. Remarques et conclusion

Quelques remarques s'imposent sur le raccordement des mesures thermoélectriques au voisinage de la température ambiante compte-tenu du fait que les techniques mises en œuvre pour les basses et les hautes températures diffèrent. Concernant la résistivité électrique, le raccordement est généralement très bon (la différence n'excède jamais 2 à 3 %). Pour la conductivité thermique, ce raccord est moins bon principalement en raison des radiations qui se manifestent au dessus de 150 K. Des corrections sont possibles mais elles restent toujours délicates à appréhender. Ainsi, nous observons quasi-systématiquement un « décrochement » de la conductivité thermique à température ambiante, de l'ordre de 15 %. Pour le pouvoir thermoélectrique, il s'est avéré qu'au fil du temps, le décalage de 5 % noté à 300 K sur les composés au néodyme s'est amplifié avec des écart de 15-20 % pour les derniers composés mesurés $In_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$. Pour ces derniers, les mesures à haute température semblent sous-évaluées. Des mesures comparatives ponctuelles réalisées en collaboration avec d'autres instituts (Laboratoire CRISMAT, Caen, Laboratoire de Science des Matériaux, Cracovie, Société Quantum Design, USA) confirment bien nos doutes. Pour autant, nous n'avons pas corrigé les valeurs de pouvoir thermoélectrique des dernières séries de mesure réalisées.

En conclusion, beaucoup d'efforts ont été déployés pour mesurer les propriétés électriques, thermiques, galvanomagnétiques et magnétiques de nos échantillons. La plupart de ces propriétés ont été sondées dans une large plage de température (2 à 800 K) dans le but de cerner au mieux les comportements physiques de nos matériaux. Le chapitre suivant fera le point sur les résultats obtenus.

VI. Bibliographie

[KIT76] Kittel C., Introduction to solid state physics, traduction parue chez Dunod, 5ème édition, 1976

[HAY04] Hay B., Filtz J.-R., Batsale J.-C., Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash, Techniques de l'Ingénieur, R 2 955, 2004

[DEG77] Degiovanni A., Diffusivité et méthode flash, Rev. Gén. Therm. Fr., Vol 185, p. 420, 1977

[DEG86] Degiovanni A., Laurent M., Une nouvelle technique d'identification de la diffusivité thermique pour la méthode « flash », Revue Phys. Appl., Vol 21, p. 229, 1986

[PAR61] Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L., Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity, Journal of Applied Physics, Vol 32, n°9, p.1679, 1961

[PAU58] Van der Pauw L.J., A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape, Philips research reports, Vol 13, n°1, 1958

[PUY06] Puyet M. et al., Electronic, transport and magnetic properties of CaxCo4Sb12 partially filled skutterudites, Phys. Rev. B, Vol 73, 035126, 2006

[RAU00] Rauscher L. et al., Proceedings of the 19th International conference on thermoelectrics, p. 395, 2000

Chapitre V :

Résultats et discussion

I. Introduction **98**

II. Propriétés de transport des skutterudites $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb et In) **99**

A. Propriétés électriques basses températures 99

B. Calculs de structure électronique 109

C. Mesures magnétiques basse température 112

D. Mesures thermiques basses températures 116

E. Mesures électriques et thermiques haute température 125

F. Facteur de mérite adimensionnel 128

III. Influence du nickel : étude des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb et In) **130**

A. Résistivité électrique 131

B. Pouvoir thermoélectrique et données galvanomagnétiques 132

C. Conductivité thermique et facteur de mérite 137

IV. Conclusion **139**

V. Bibliographie **140**

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés de transport des composés skutterudites partiellement remplis $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (avec R = Nd, Yb ou In). Dans une première partie, nous discuterons des résultats qui concernent les composés partiellement remplis et exempts de nickel $R_xCo_4Sb_{12}$ (avec R = Nd, Yb ou In). Nous tâcherons d'analyser l'impact d'un taux croissant de chaque élément dans le binaire $CoSb_3$. Nous commencerons par aborder les mesures basses températures (2 – 300 K) : nous traiterons ainsi des mesures électriques que nous exploiterons en parallèle des mesures galvanomagnétiques. Notons que pour la série des composés à l'indium, les mesures électriques présentées sont partielles. Des calculs de structure électronique donneront un éclairage sur le rôle de l'indium, et des résultats de mesures magnétiques viendront étoffer la discussion. Enfin, l'exploitation des mesures thermiques basses températures sera quant à elle complétée par l'emploi d'un modèle théorique permettant de cerner le rôle que jouent la diffusion des phonons par les défauts ponctuels et la diffusion résonante des phonons dans la réduction de la conductivité thermique de réseau. Les mesures de pouvoir thermoélectrique, de résistivité et de conductivité thermique hautes températures (300-800 K), ainsi que le facteur de mérite qui en découle, seront enfin présentés. Dans la seconde partie, nous présenterons les propriétés thermoélectriques des composés « dopés » au nickel $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (avec R = Nd, Yb ou In). Nous discuterons notamment de l'influence sur les différents paramètres de la substitution des atomes de cobalt par des atomes de nickel en étudiant cet impact dans le cas de quatre séries au sein desquelles des taux x de néodyme, d'ytterbium et d'indium sont similaires : $x_{Nd} \sim 0{,}01$, $x_{Nd} \sim 0{,}05$, $x_{Yb} \sim 0{,}17$ et $x_{In} \sim 0{,}11$.

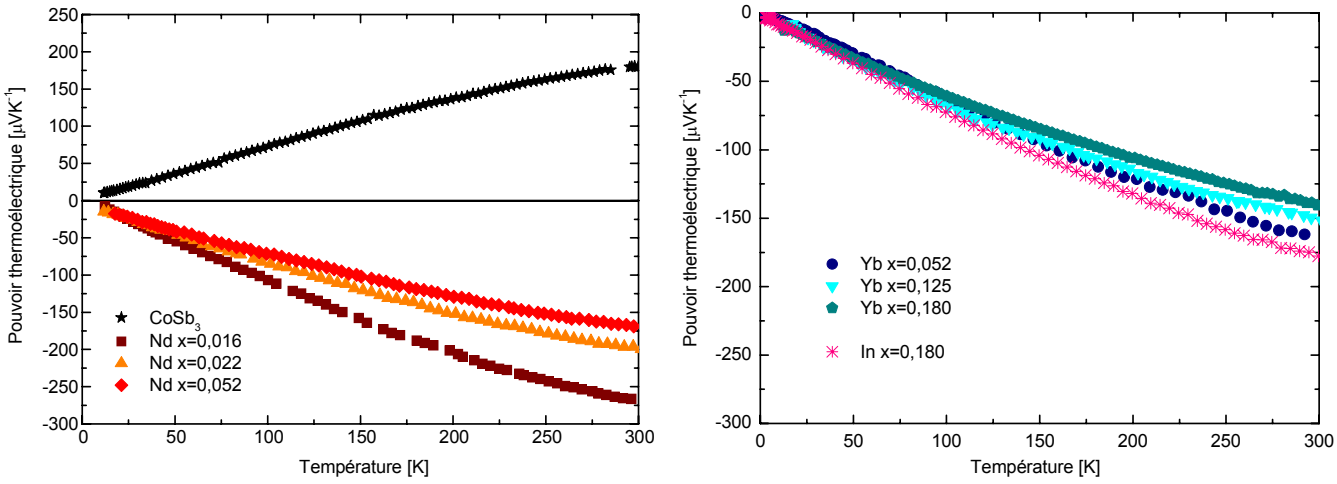
II. Propriétés de transport des skutterudites $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb et In)

A. *Propriétés électriques basses températures*

La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique est présentée à la Figure 55 pour le composé binaire de référence $CoSb_3$ et pour les composés partiellement remplis $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb et In).

Le composé binaire $CoSb_3$ présente un pouvoir thermoélectrique positif qui augmente avec la température pour atteindre une valeur d'environ 175 µV/K à 300 K. Cette valeur est en bon accord avec les travaux réalisés précédemment dans l'équipe [PUY04] et avec les valeurs obtenues par d'autres groupes ayant synthétisé du $CoSb_3$ polycristallin [NOL98] [SHA95]. Par contre, ces résultats sont en désaccord avec les travaux de Morelli et al. [MOR97] et de Kuznetsov et al. [KUZ03] qui ont quant à eux obtenu des pouvoirs thermoélectriques négatifs entre 0 et 300 K. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ces différences de signe. D'après Morelli et al. [MOR97], des lacunes sur les sites du cobalt expliqueraient le comportement de type p, alors que le comportement de type n proviendrait de lacunes sur le site de l'antimoine. Des calculs de structure électronique [WOJ03] cherchant à expliquer l'influence des défauts sur la densité d'état du composé $CoSb_3$ soutiennent en partie ces hypothèses. Une seconde hypothèse avancée pour expliquer cette différence de signe repose sur la pureté des matériaux de base employés. En effet, plusieurs équipes [CHE00] [MAT96] [PUY03] ont montré que la présence d'impuretés résiduelles de nickel conduit systématiquement à un pouvoir thermoélectrique négatif, alors que son absence se traduit par un pouvoir thermoélectrique positif. Les travaux de Matsubara [MAT] et Puyet [PUY05] illustrent de façon spectaculaire l'impact de quelques ppm de nickel sur le coefficient Seebeck.

Avant d'analyser l'influence des éléments Nd, Yb et In sur le binaire $CoSb_3$, on peut remarquer que dans notre cas, on n'observe pas d'anomalie dans la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique au-dessous de 50 K. D'autres travaux portant sur des monocristaux de $CoSb_3$ [MOR97] [YAN00] mentionnaient un pic qui était attribué à une contribution due à des phénomènes de phonon drag. Nous n'avons rien observé de tel : pour notre composé, la diminution est quasi linéaire en fonction de la température, caractéristique d'un semi-conducteur extrinsèque.



(a) (b)

Figure 55 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique pour le composé binaire $CoSb_3$ (a) et pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$: R = Nd (a) et R = Yb, In (b)

L'addition de néodyme à la structure $CoSb_3$ a pour conséquence l'obtention de matériaux de type n. La conduction électrique, qui était assurée majoritairement par les trous dans le cas du composé binaire, est donc à présent dominée par les électrons. L'évolution en température observée est de plus typique de matériaux semi-conducteurs fortement dopés. Plus la teneur en néodyme est élevée, plus la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique diminue. D'après la théorie classique sur les semi-conducteurs, ce comportement suggère une augmentation de la densité de porteurs de charge en fonction de l'apport en néodyme.

A température ambiante, les valeurs atteintes sont comprises entre -265 µV/K pour le composé le plus faiblement rempli et -170 µV/K pour le composé présentant un taux de remplissage de l'ordre de 5 %. Ces valeurs élevées sont du même ordre de grandeur que celles relevées par Kuznetsov et al. [KUZ03] dans son étude sur le néodyme, et de façon plus générale que celles observées dans le $CoSb_3$ dopé au Te ou au Pd [CAI 96].

Les courbes de la Figure 55 (b) présentent les variations du pouvoir thermoélectique en fonction de la température pour les skutterudites à base d'ytterbium et d'indium. L'insertion des deux éléments Yb et In a, comme dans le cas du néodyme, pour résultat l'obtention de composé de type n. La diminution en valeur absolue du pouvoir thermoélectrique laisse à nouveau penser que l'apport en atomes-hôtes se traduit par une augmentation de la densité de porteurs. Pour des teneurs x équivalentes, on peut noter que l'impact du néodyme sur le pouvoir thermoélectrique diffère de celui de l'ytterbium (x~0,05). La même remarque peut être faite concernant l'ytterbium et l'indium (x~0,18). En fait, la valeur du pouvoir thermoélectrique va dépendre des détails de la structure électronique au voisinage du niveau de Fermi et des mécanismes de diffusion des porteurs de charge. Si nos résultats sur l'ytterbium sont en excellent accord avec ceux de Nolas et al. [NOL00], il

n'en est pas de même pour l'indium quand on compare à 300 K notre valeur à celles de He et al. [HET06]. En effet, d'après ces auteurs, le pouvoir thermoélectrique pour x~0,18 se situerait autour de -230 µV/K à température ambiante alors que nous obtenons une valeur de -180 µV/K.

La Figure 56 présente les variations du coefficient de Hall R_H en fonction de la température. Le coefficient de Hall du composé binaire est positif tandis que ceux de tous les composés partiellement remplis sont négatifs. Ces résultats confirment les informations tirées du pouvoir thermoélectrique, à savoir l'obtention d'une conduction lacunaire pour le $CoSb_3$ et d'une conduction électronique pour les composés ternaires. La dépendance en température de R_H est peu marquée quel que soit l'échantillon. On notera cependant que les valeurs du coefficient de Hall (en valeur absolue) sont plus faibles pour les composés partiellement remplis, suggérant une densité de porteurs plus importante.

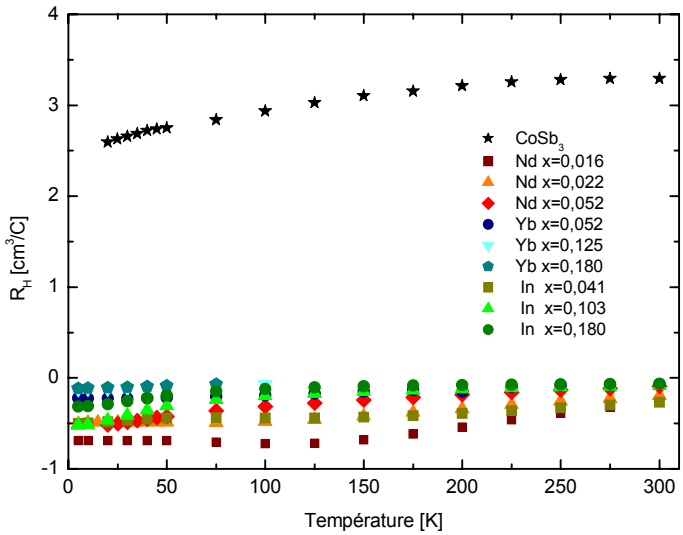


Figure 56 : Dépendance en température du coefficient de Hall R_H pour le composé binaire $CoSb_3$ et pour les composés skutterudites $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb et In)

Lorsque la conduction est assurée par un seul type de porteurs et que la relation de dispersion est parabolique, la concentration de porteurs de charge n et p est donnée par la relation suivante :

$$n, p = \pm \frac{f}{R_H e} \qquad \text{Équation 32}$$

où f est le facteur de Hall et e la charge élémentaire. Le signe + fait référence à une concentration de trous (p) et le signe – à une concentration d'électrons (n).

Le coefficient de Hall varie en fonction de la température, des mécanismes de diffusion des porteurs de charge et du niveau de Fermi. Pour des systèmes dégénérés, f ne

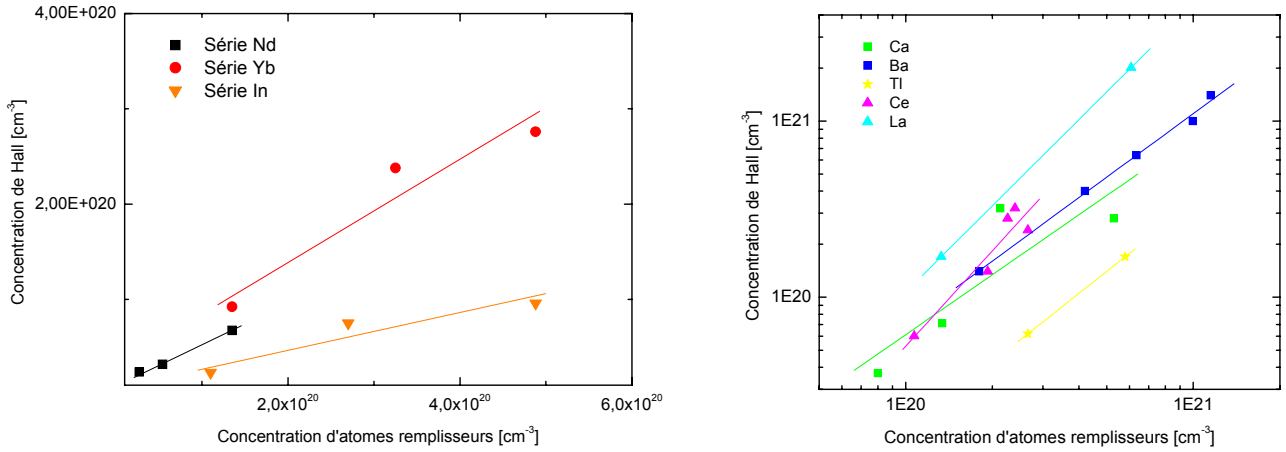
dévie pas de l'unité de plus de 10 %. Nous avons donc, de même que d'autres auteurs, pris pour f la valeur de 1 [MOR97] [NOL98] [NOL04] [LAM02]. Les concentrations de porteurs de charge déduites à partir de l'Équation 32 sont rassemblées dans le Tableau 11. On peut constater que la concentration d'électrons augmente systématiquement avec le taux d'élément inséré, quelle que soit la nature de celui-ci. Ces éléments peuvent donc être considérés comme des dopants de la structure $CoSb_3$.

Composition	Densité de porteurs [cm^{-3}]	Mobilité de Hall [$cm^2/V.s$]	m^*/m_0
$CoSb_3$	$p = 1,9.\ 10^{18}$	641	-
$Nd_{0,01}\ Co_4Sb_{12}$	$n = 2,4.\ 10^{19}$	24	2
$Nd_{0,02}\ Co_4Sb_{12}$	$n = 3,2.\ 10^{19}$	58,8	1,3
$Nd_{0,05}\ Co_4Sb_{12}$	$n = 6,7.\ 10^{19}$	23,4	1,7
$Yb_{0,05}\ Co_4Sb_{12}$	$n = 9,2.\ 10^{19}$	34,4	2
$Yb_{0,12}\ Co_4Sb_{12}$	$n = 2,4.\ 10^{20}$	42,7	3,3
$Yb_{0,18}\ Co_4Sb_{12}$	$n = 2,8.\ 10^{20}$	39,7	3,3
$In_{0,04}Co_4Sb_{12}$	$n = 2,3.\ 10^{19}$	106,9	-
$In_{0,10}Co_4Sb_{12}$	$n = 7,5.\ 10^{19}$	70,3	-
$In_{0,18}Co_4Sb_{12}$	$n = 9,6.\ 10^{19}$	83,7	2,3

Tableau 11 : Concentration de porteurs de charge, mobilité de Hall et masse effective réduite (m^*/m_0 où m_0 est la masse de l'électron libre) pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$ à T = 300 K.

Pour aller au-delà, nous avons essayé de déterminer le nombre d'électrons donné à la structure par chaque atome R inséré. La Figure 57 (a) présente les variations de n en fonction de x. Nous pouvons noter que le nombre de porteurs augmente quasi linéairement en fonction de la teneur en éléments-hôtes quelle que soit leur nature. A partir de l'ajustement des pentes, nous constatons que chaque atome de néodyme et d'ytterbium donne respectivement 0,4 et 0,5 électron alors que ce nombre s'élève seulement à 0,2 pour l'indium. Si le néodyme présente une valence de trois, la situation est plus complexe pour les deux autres éléments qui peuvent présenter plusieurs états de valence. L'ytterbium est une terre-rare qui peut présenter la valence de II ou III ou une valence mixte. Pour l'indium, son degré d'oxydation principal est de +3, mais on ne peut pas exclure des états de charge In^+ ou In^{2+}, voire une valence mixte si on se réfère par exemple aux travaux portant sur le composé défini PbTe dopé à l'indium [LIS86]. Quoi qu'il en soit, on constate que chaque atome inséré dans la structure libère un nombre d'électrons largement inférieur aux valences possibles. En fait, l'ensemble de ces réflexions semble conforter les observations relevées dans la littérature. En effet, si l'on se réfère à la Figure 57 (b) où sont portés les résultats relatifs à d'autres atomes hôtes (alcalino-terreux, terres-rares, thallium), on constate

qu'exception faite du thallium, le degré d'oxydation estimé est toujours en dessous de la valence attendue, suggérant que les atomes remplisseurs R ne sont pas complètement ionisés dans les composés skutterudites $R_xCo_4Sb_{12}$.



(a) (b)

Figure 57 : Variation de la concentration de porteurs de Hall en fonction de la concentration d'atomes remplisseurs pour les différents composés $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb et In) (a). En (b) sont reproduits des résultats pour d'autres éléments de la littérature.

Les densités de porteurs élevées relevées à température ambiante (~ 10^{19}-10^{20} cm^{-3}) pour les différents composés partiellement remplis sont caractéristiques des semi-conducteurs fortement dopés. Il est par conséquent surprenant que ces valeurs s'accompagnent de fortes valeurs du pouvoir thermoélectrique. Cet état de fait suggère une masse effective des porteurs, en l'occurrence des électrons, élevée.

Cette masse effective peut être évaluée numériquement grâce aux valeurs à température ambiante du pouvoir thermoélectrique et de la concentration de porteurs en supposant un modèle à bande parabolique. Dans ce cadre, le pouvoir thermoélectrique associé à un mécanisme de diffusion électrons-phonons acoustiques (hypothèse qui sera vérifiée plus tard) est donné par [GOL64] :

$$\alpha = -\frac{k_B}{e}\left(2\frac{f(0,\eta)}{f(1,\eta)} - \eta\right) \qquad \text{Équation 33}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, e la charge électrique élémentaire, η le niveau de Fermi réduit, et $f(a,\eta)$ l'intégrale de Fermi d'ordre a qui s'exprime par :

$$f(x,\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^a}{e^{(x-\eta)} + 1} dx \qquad \text{Équation 34}$$

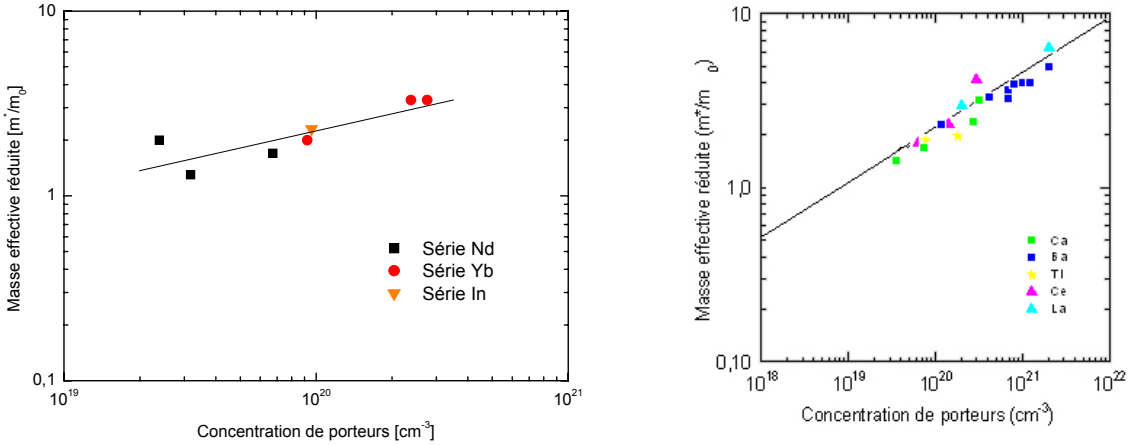
Connaissant la valeur expérimentale de α à T=300K, on peut à partir de l'Équation 34 déterminer le niveau de Fermi réduit η.

Dans ce modèle, la concentration de porteurs de charge est donnée par :

$$n = 4\pi\left(\frac{2m^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} f\left(\frac{1}{2},\eta\right) \qquad \text{Équation 35}$$

avec h la constante de Planck et T la température absolue.

A partir de η et de la valeur expérimentale de n, on peut, grâce à l'Équation 35 calculer la masse effective réduite m*. Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 11 et présentés graphiquement en Figure 58(a) pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb et In). Les valeurs observées sont importantes pour les trois éléments-hôtes. Elles varient entre 1,3 m_0 (où m_0 est la masse de l'électron libre) pour le composé $Nd_{0,02}Co_4Sb_{12}$ et 3,3 m_0 pour les composés $Yb_{0,12}Co_4Sb_{12}$ et $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$. L'ensemble des valeurs relevées dans le Tableau 11 sont typiques de celles observées pour les autres composés partiellement remplis de type n (Figure 58(b)). Elles sont cohérentes avec les courbes de dispersion qui montrent des bandes de conduction relativement plates au voisinage du niveau de Fermi [SIN94] [SOF98] [WOY03] [PUY04] [PUY06]. Il est intéressant de noter que la masse effective croît en fonction de la concentration de porteurs de charge et ce quel que soit l'atome R (Figure 58). Ce comportement suggère que la présence d'atomes-hôtes entraîne une modification de la structure de bande, voire une modification de la parabolicité de celle-ci.



(a) (b)

Figure 58 : Masses effectives réduites en fonction de la concentration de porteurs pour les différents composés $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb et In) (a) et d'autres éléments de la littérature (b).

La Figure 59 présente les évolutions en fonction de la température de la résistivité du composé binaire $CoSb_3$ ainsi que des composés à base de Nd, Yb et In. Bien que la densité

de porteurs dans le composé $CoSb_3$ soit relativement élevée (p ~ $1{,}9.10^{18}$ cm^{-3}), le comportement de cet échantillon est caractéristique d'un semi-conducteur, à savoir que la résistivité électrique augmente quand la température diminue. Cette dépendance en température est en bon accord avec celles observées dans la littérature [ANN98] [NOL98] [SHA95] [PUY06] obtenus sur du $CoSb_3$ polycristallin de type p. Nous pouvons ajuster le comportement de ρ(T) par un comportement de type Arrhénius :

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{\Delta E}{kT} \qquad \text{Équation 36}$$

où ΔE est l'énergie d'activation.

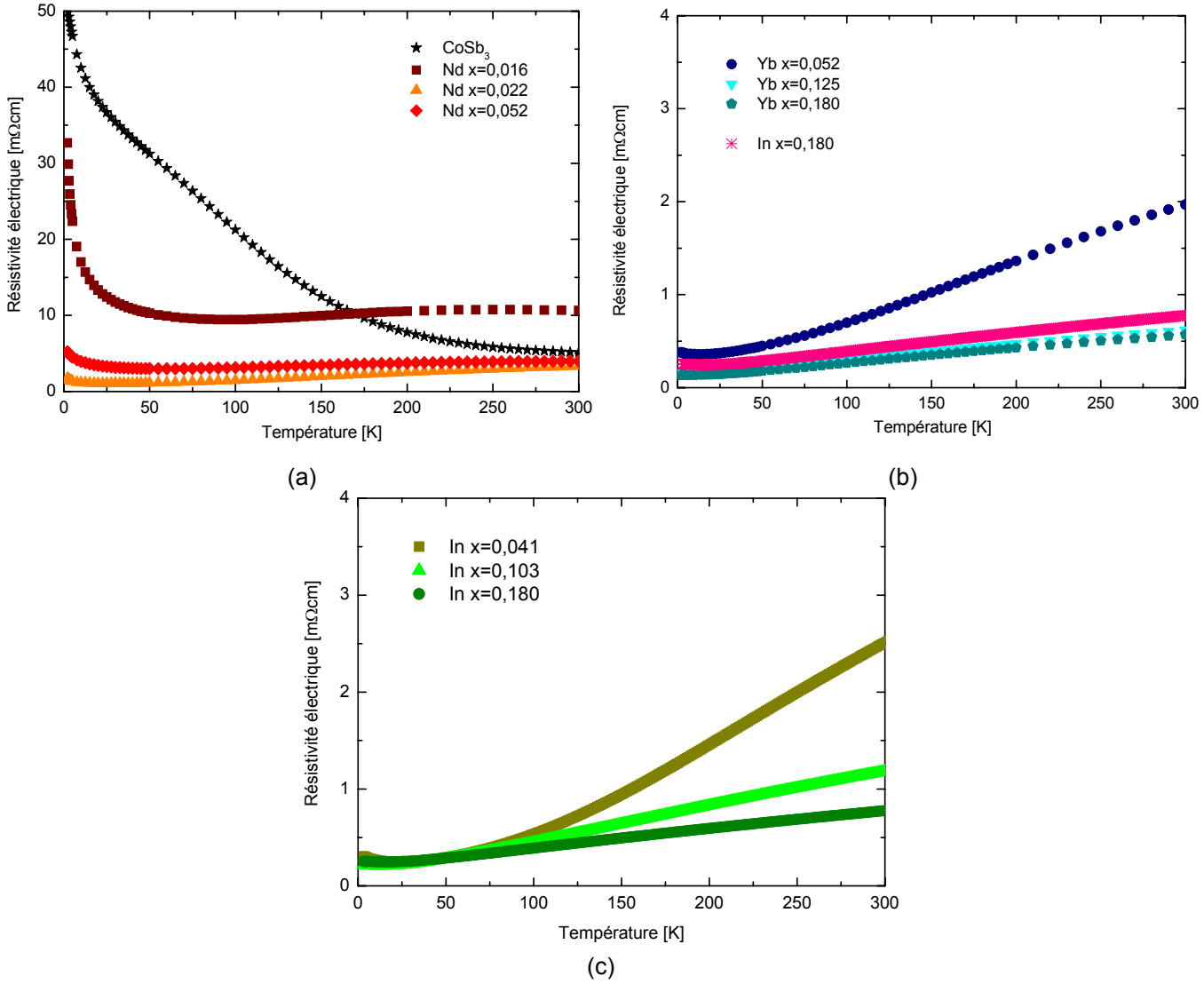


Figure 59 : Dépendance en température de la résistivité pour le composé binaire $CoSb_3$ (a) et pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$: R = Nd (a) , R = Yb (b) et R = In (c)

L'insertion d'atomes (Nd, Yb, In) dans les cavités de la structure a pour effet de modifier ce comportement. En effet, pour les échantillons présentant une faible concentration d'éléments-hôtes, la résistivité décroît, présente un minimum et réaugmente lorsque la

température diminue (pour être précis, la résistivité électrique conserve un comportement semi-conducteur entre 250 et 300 K pour le composés au néodyme $Nd_{0,016}Co_4Sb_{12}$. Pour les échantillons pour lesquels x > 0,1, la résistivité diminue puis sature à basse température.

Plus on ajoute d'ytterbium ou d'indium et plus les valeurs de la résistivité diminuent. Ce comportement ne se vérifie pas pour le néodyme (voir Figure 59(a) pour x=0,022 et x=0,052). Les différences de densité d'un composé à l'autre (cf. Tableau 2 du Chapitre II) ne suffisent pas à expliquer l'inversion constatée. De plus, il est peu probable que cette inversion soit imputable aux précipités riches en néodyme puisqu'ils sont présents dans chaque échantillon. Des anomalies de ce type ont déjà été relevées dans les composés à base de calcium [PUY06] dont l'origine a été attribuée à une évolution non rigide de la structure de bande avec l'addition de calcium. Est-ce que le même phénomène se produit dans les composés au néodyme ? La question reste ouverte.

Nous avons tenté de modéliser le comportement de la résistivité électrique en dessous de la température pour laquelle apparaît le minimum de résistivité électrique T_{min}. Le meilleur ajustement (cf Figure 60) a été obtenu par une loi de Mott telle que

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \qquad \text{Équation 37}$$

où ρ_0 et T_0 sont deux constantes. L'Équation 37 suggère que les porteurs de charge sont localisés à basse température. L'origine de cette localisation pourrait provenir de la présence d'une bande d'impuretés comme cela a déjà été mentionné dans $Tl_xCo_4Sb_{12}$ [SAL00] et dans $Ca_xCo_4Sb_{12}$ [PUY06].

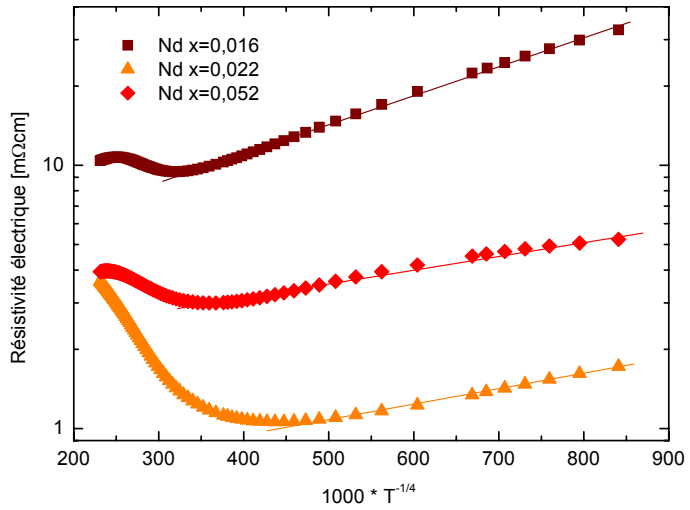


Figure 60 : Résistivité électrique en fonction de $T^{-1/4}$ pour la série de composés au néodyme

Pour T > T_{min}, la résistivité augmente avec la température. Si l'on se réfère à la faible dépendance en température du coefficient de Hall des échantillons de type n (cf. Figure 56),

l'augmentation de résistivité refléterait simplement la réduction de la mobilité μ des porteurs de charge si l'on se réfère à la relation simple

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \qquad \text{Équation 38}$$

Bien que la densité de porteurs des composés au néodyme (x=0,022 , x=0,052) soit d'un ordre de grandeur plus élevée que celle du composé binaire, les valeurs de la résistivité électrique à température ambiante sont proches (~ 5 mΩ.cm). Une des raisons principales qui explique ces faits est la différence prononcée entre la mobilité des trous et celle des électrons (liée à la différence de masse effective comme nous l'avons souligné dans la partie relative aux structures de bande du Chapitre II). Pour confirmer cette analyse, nous avons calculé la mobilité de Hall μ_H définie par

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \qquad \text{Équation 39}$$

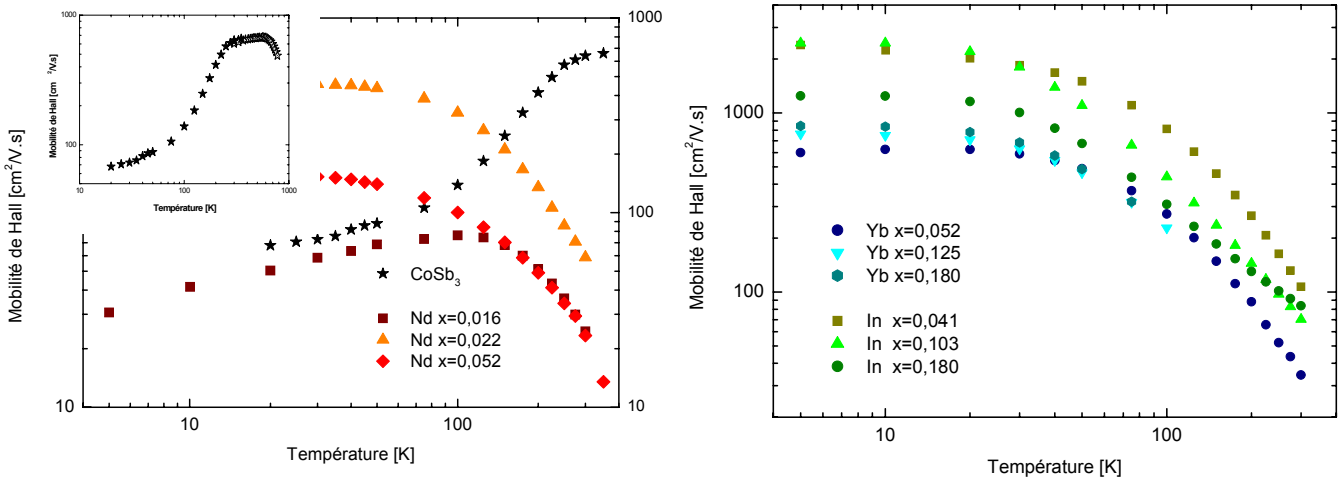
Les résultats en fonction de la température sont portés à la Figure 61 pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$. Les valeurs à température ambiante sont rassemblées dans le Tableau 11. Comme nous le pressentions, le composé binaire de type p possède une mobilité de Hall élevée (~ 640 cm^2/Vs) par rapport aux composés partiellement remplis. Cette valeur qui avoisine les 650 cm^2/Vs, est cependant moins spectaculaire que celle obtenue pour des monocristaux de type p par Caillat et al. [CAI96], qui atteignaient plusieurs milliers de cm^2/Vs pour des concentrations de porteurs similaires. Si l'on compare les valeurs obtenues à l'ambiante pour des teneurs x voisines, on constate que l'indium possède une mobilité plus élevée que le néodyme et l'ytterbium. En fait, d'une manière générale, l'indium se distingue par rapport à l'ensemble des éléments-hôtes qui ont été insérés dans le $CoSb_3$.

De précieuses informations sur les mécanismes de diffusion des porteurs de charge peuvent être extraites à partir de la dépendance en température de la mobilité de Hall. Concernant le $CoSb_3$, la mobilité augmente avec la température entre 4 et 350 K. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Anno et al. [ANN98], Shi et al. [SHI04] et Puyet [PUY06] obtenus pour des échantillons polycristallins de type p présentant une microstructure similaire. Nous ne retenons cependant pas l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de la mobilité avec la température est liée à une diffusion des trous aux joints de grains car la mobilité ne suit pas une loi de type [SET75]

$$\mu_H \approx T^{-1/2} \exp\left[-\frac{E_B}{k_B T}\right] \qquad \text{Équation 40}$$

où E_B représente l'énergie d'activation caractérisant la hauteur de la barrière.

Comme la mobilité est constante à basse température et est proche d'une loi en $T^{3/2}$ entre 100 et 250 K, nous penchons plutôt pour un mécanisme de diffusion par les imputés neutres à très basse température, suivie d'une diffusion par les impuretés ionisées. Au-delà de 300 K (voir inset en Figure 61 (a)), la mobilité chute avec l'augmentation de température suivant une loi $T^{-3/2}$ qui est typique d'une diffusion par les phonons acoustiques.



(a) (b)

Figure 61 : Dépendance en température de la mobilité de Hall pour le composé binaire $CoSb_3$ (a) et pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$: R = Nd (a) et R = Yb, In (b)

Pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$, la mobilité est constante en dessous de 80 K dans le cas du néodyme et 30 K dans le cas et de l'ytterbium et de l'indium, suggérant que le mécanisme dominant la diffusion des électrons est la diffusion par les impuretés neutres. Au-delà de 80 K ou 30 K, la mobilité diminue puis s'approche d'une loi en $T^{-3/2}$ pour tous les échantillons. Ce comportement est typique d'une diffusion des porteurs par les phonons acoustiques.

L'étude de l'influence d'un champ magnétique sur la résistivité électrique n'a pas conduit à l'obtention d'informations nouvelles. La magnétorésistance de tous les composés $R_xCo_4Sb_{12}$ mesurés est positive quels que soit la température et le champ magnétique appliqués. On peut de plus observer que la magnétorésistance varie de façon quasi-linéaire avec le carré du champ magnétique à champ faible, ce qui suggère un comportement classique que l'on peut attribuer à la force de Lorentz. Un exemple-type est montré à la Figure 62. On note que la magnétorésistance augmente avec le champ et diminue lorsque la température augmente.

B. *Calculs de structure électronique*

Nous présentons dans cette partie les calculs de densités d'états réalisés sur les composés partiellement remplis $In_xCo_4Sb_{12}$ à l'aide de la méthode KKR (Korringa – Kohn – Rostocker)-CPA (Coherent Potential Approximation). Ces travaux ont été menés en étroite collaboration avec le Dr Janusz Tobola de l'Université de Cracovie. Des détails sur la méthode KKR-CPA peuvent être trouvés dans les articles de Kaprzyk et Bansil [KAP90], Bansil et al. [BAN99] et Stopa et al. [STO04]. Notons que cette technique de calcul s'applique mal en présence d'atomes contenant des niveaux f. Pour cette raison, elle n'a pas été appliquée aux skutterudites partiellement remplies au néodyme et à l'ytterbium. Dans les calculs menés sur les composés à l'indium, les paramètres de maille expérimentaux ont été considérés.

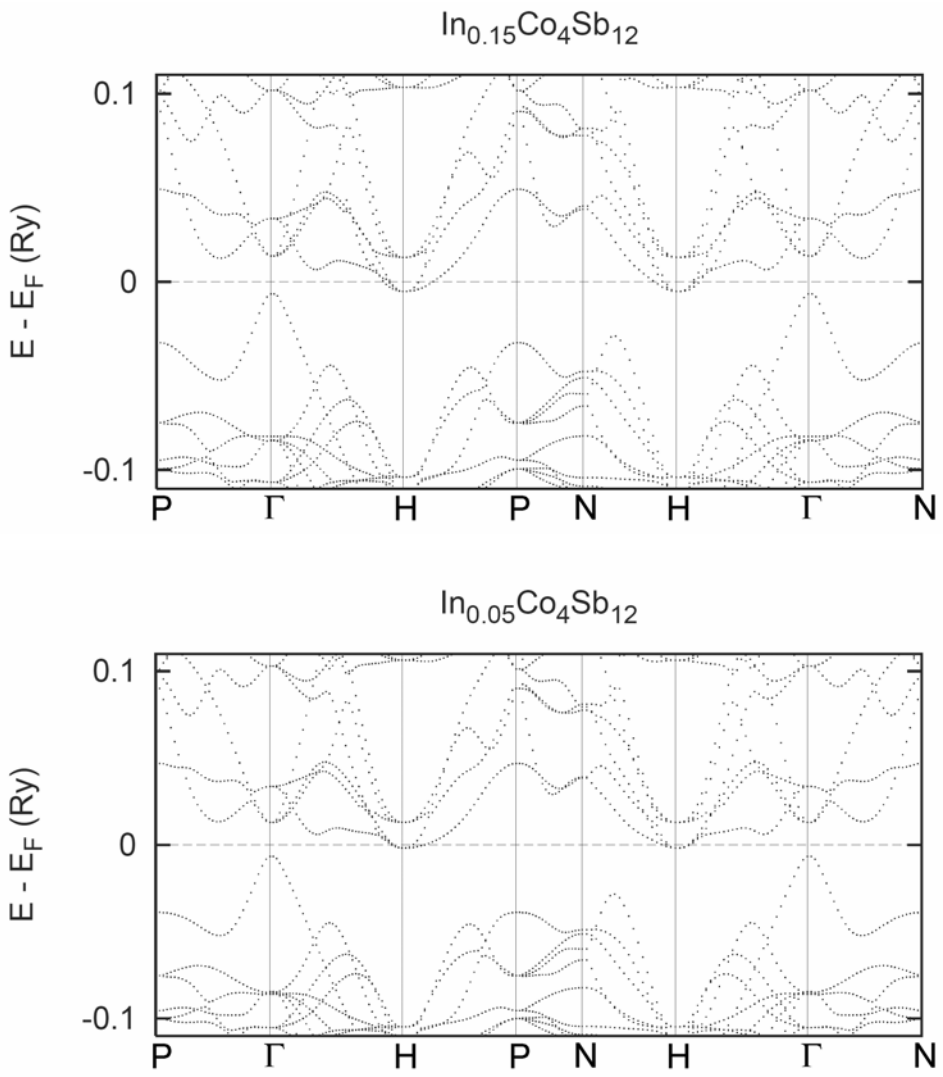
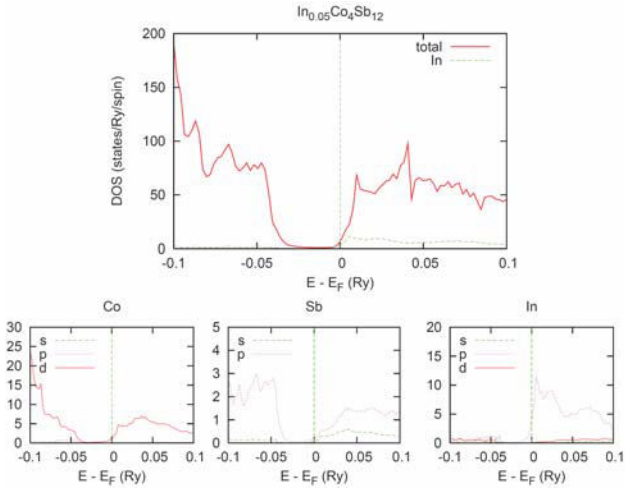


Figure 63 : Courbes de dispersion pour les composés $In_{0,05}Co_4Sb_{12}$ et $In_{0,15}Co_4Sb_{12}$.

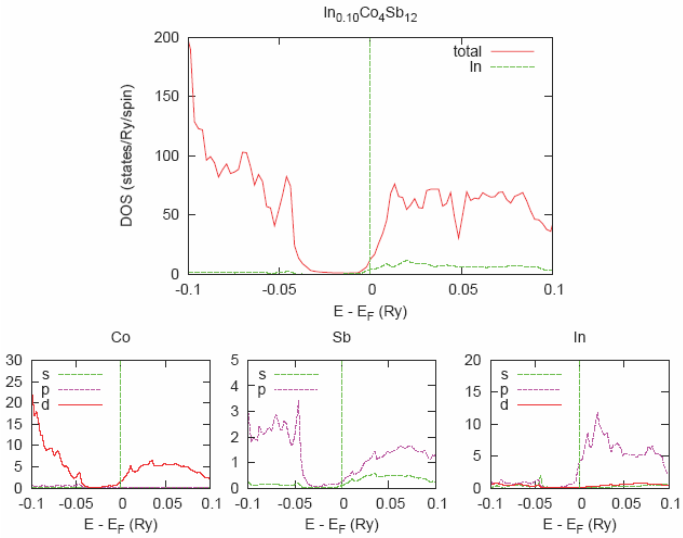
La Figure 63 présente les courbes de dispersion des composés $In_{0,05}Co_4Sb_{12}$ et $In_{0,15}Co_4Sb_{12}$. Ces courbes suggèrent que ces deux composés sont des semi-conducteurs de type n présentant une largeur de bande interdite indirecte (Γ-H) très faible. On note que le niveau de Fermi, pris comme référence des énergies, se situe dans la bande de conduction. Plusieurs bandes contribuent au niveau de Fermi avec des courbures qui suggèrent des masses effectives élevées. Ceci est en bon accord avec nos estimations. Cependant, les bandes sont moins plates que dans le cas des composés au calcium [PUY07]. On note également que lorsque l'on passe du composé x=0,05 au composé x=0,015, la courbure de certaines bandes augmente. Ces remarques suggèrent que la mobilité des électrons est plus élevée que dans le cas des composés au calcium. Ce résultat semble être cohérent avec nos observations expérimentales.

Les courbes de densités d'état totales et partielles pour les composés $In_xCo_4Sb_{12}$ avec x=0,05, 0,10 et 0,15 sont portées à la Figure 64. La densité d'états totale correspond simplement à la somme des densités d'états partielles des différents éléments pondérées par la concentration de chaque élément. A partir des courbes de densités d'états partielles, nous pouvons constater que les contributions électroniques principales au voisinage du niveau de Fermi proviennent des niveaux d pour le cobalt et p pour l'antimoine. Pour l'indium, ce sont exclusivement les états p qui interviennent, et ce quel que soit x.

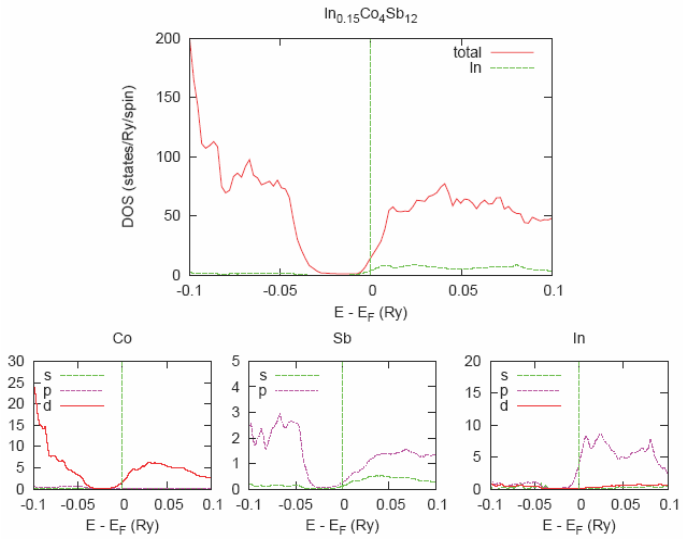
L'insertion d'indium dans les cages ne modifie pas le schéma de bande global du composé $CoSb_3$; comme nous l'avons mentionné précédemment, les composés à l'indium conservent un caractère semi-conducteur, avec une largeur de bande interdite peu dépendante de la teneur en indium et présentant une valeur de l'ordre de 400-500 meV. Ce gap, ou plutôt ce pseudo-gap, provient, comme dans le cas du $CoSb_3$, de l'hybridation entre les orbitales d du cobalt et p de l'antimoine. Pour x = 0,05, le niveau de Fermi se trouve au voisinage d'un pic de densité d'état des états p de l'indium. Si on augmente la quantité d'indium (x = 0,10 – 0,15), ce pic diminue et s'élargit du fait des hybridations avec les états d du cobalt et p de l'antimoine. L'augmentation de la teneur en indium x se traduit par un très léger déplacement du niveau de Fermi dans la bande de conduction, tout comme le ferait un dopant de type n. Ce comportement est en bonne adéquation avec l'augmentation de la densité de porteurs en fonction de x qui a été détectée expérimentalement. Ces calculs suggèrent que le schéma de bandes dans le cas de l'indium est rigide en première approximation. Par ailleurs, la pente de la densité d'état au voisinage du niveau de Fermi reste élevée quelle que soit la teneur x. Comme en première approximation, le pouvoir thermoélectrique est proportionnel à cette pente, on peut s'attendre à des valeurs élevées de celui-ci. Ces prévisions ont été confirmées expérimentalement.



(a)



(b)



(c)

Figure 64 : Densités d'état totales et partielles par élément en fonction de l'énergie pour les compositions $In_{0,05}Co_4Sb_{12}$ (a), $In_{0,10}Co_4Sb_{12}$ (b) et $In_{0,15}Co_4Sb_{12}$ (c). Le niveau de Fermi E_F est pris comme référence des énergies (trait vertical).

C. *Mesures magnétiques basses températures*

Des mesures magnétiques ont été réalisées en vue de tenter de clarifier l'état de valence des éléments-hôtes. Avant de présenter les résultats de ces investigations, commençons par faire le point sur le composé binaire $CoSb_3$. La Figure 65 présente l'évolution de son aimantation isotherme en fonction du champ magnétique et pour des températures sélectionnées allant de 5 à 300 K.

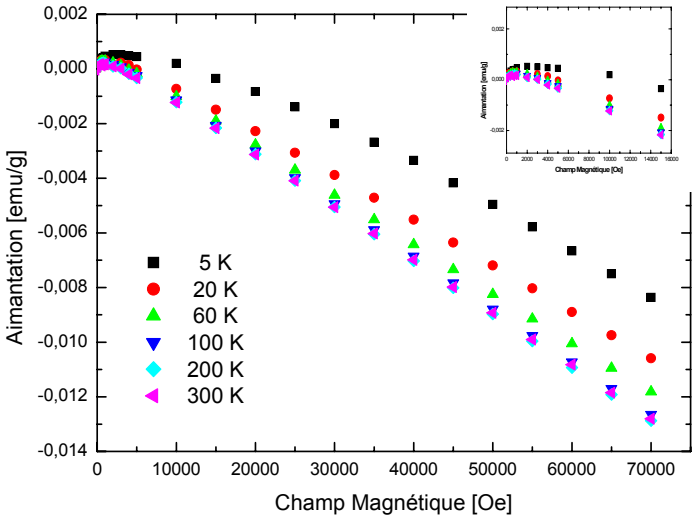


Figure 65 : Aimantation sous champ à différentes températures pour le composé $CoSb_3$

Nous pouvons analyser ces courbes en prenant en compte trois contributions pour l'aimantation isotherme M(B) :

$$M(B) = M_{ferro}(B) + M_{para}(B) + M_{dia}(B) \qquad \text{Équation 41}$$

où M_{dia}, M_{ferro}, M_{para} représentent l'aimantation diamagnétique, ferromagnétique et paramagnétique respectivement.

A champ faible, et ce quelle que soit la température, l'aimantation est dominée par la contribution ferromagnétique. Cette composante est vraisemblablement attribuable à la présence d'impuretés résiduelles. Par exemple, le cobalt que nous avons utilisé pour la synthèse n'est pas exempt d'impuretés ferromagnétiques puisque, suivant le lot, du fer peut être présent en faible quantité (quelques ppm). Au-delà de 0,2 T, on peut noter que $M_{ferro}(B)$ sature (voir inset de la Figure 65).

La seconde composante est une composante paramagnétique de type Curie-Weiss qui peut être ajustée par une fonction de Brillouin à 5 K. Cette composante parasite est vraisemblablement associée à des imputés paramagnétiques dont l'origine n'est pas encore complètement élucidée. Il n'est pas exclu qu'il puisse s'agir de $CoSb_2$ ou tout simplement de particules de quartz.

Enfin, la dernière composante qui domine l'aimantation isotherme est la composante diamagnétique. A partir de ces mesures d'aimantation, nous avons calculé la susceptibilité magnétique χ du $CoSb_3$ en considérant la pente de M(B) à champ fort (dans la zone où la courbe est linéaire).

La Figure 66 montre l'évolution en fonction de la température de la susceptibilité pour le composé binaire $CoSb_3$. Les valeurs de χ sont négatives et faibles et sont typiques de celles des matériaux diamagnétiques. Au-delà de 150 K, χ devient constante et avoisine $-1{,}95.10^{-7}$ emu/gOe. Cette valeur est proche de celle évaluée par Morelli et al. [MOR 95] ($-2{,}12.10^{-7}$ emu/gOe) à partir de la contribution des électrons de cœur. En dessous de 150 K, on peut noter que la susceptibilité diminue en valeur absolue suivant une loi de Curie. Ce comportement a déjà été relevé dans la littérature par plusieurs auteurs, mais son origine n'est pas encore clairement définie.

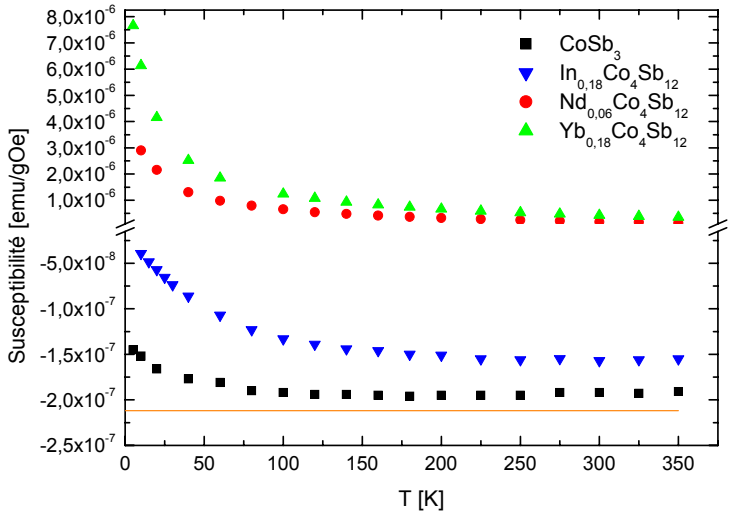
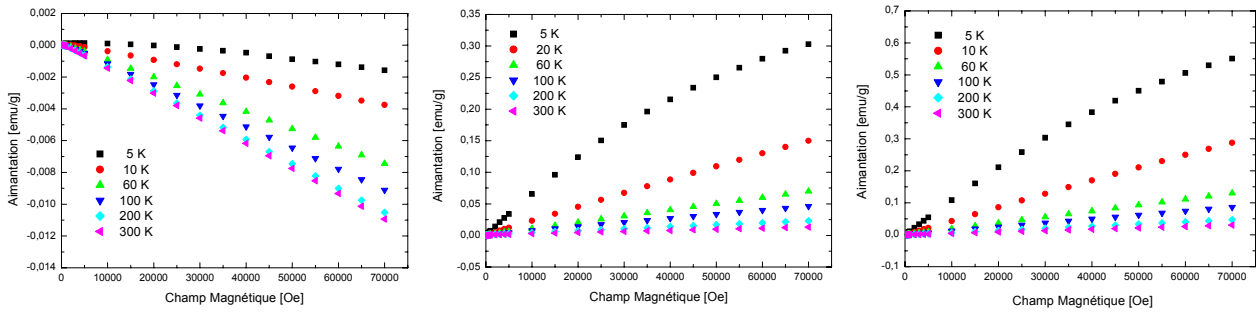


Figure 66 : Evolution de la susceptibilité en fonction de la température pour $CoSb_3$ et pour les composés ternaires les plus remplis. La droite orange représente la susceptibilité des électrons de cœur estimée par Morelli et al. [MOR95].

L'addition de néodyme, d'ytterbium et d'indium dans les cavités de la structure cristalline du $CoSb_3$ modifie ses propriétés magnétiques. La Figure 67 représente l'évolution de l'aimantation isotherme en fonction du champ pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb, In) présentant les teneurs en élément vibreur les plus élevées que nous soyons parvenus à obtenir. Nous pouvons constater que l'insertion d'indium se traduit par une dépendance en champ qui est proche de celle du $CoSb_3$. Par contre, la situation est différente pour $Nd_{0,05}Co_4Sb_{12}$ et $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$. En effet, les valeurs de l'aimantation isotherme sont nettement plus élevées et les pentes sont positives à champ fort : le comportement diamagnétique laisse place à un comportement paramagnétique.



(a) (b) (c)

Figure 67 : Aimantation isotherme pour les composés $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ (a), $Nd_{0,05}Co_4Sb_{12}$ (b) et $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$ (c)

Les dépendances en température des susceptibilités (déduites de la même manière que précédemment) sont portées sur la Figure 67. On constate que la susceptibilité du composé $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ varie comme celle du $CoSb_3$, mais que les valeurs (absolues) sont plus faibles. Le caractère diamagnétique de ce composé suggère que l'indium se présente dans l'état In^+ ou In^{3+}, sachant que sa structure électronique atomique est la suivante : [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ 5p. D'après les calculs KKR-CPA, les électrons remplissent la bande de valence et l'électron p est placé dans la bande de conduction et peut ainsi participer à la conduction électrique. Ainsi, la valence de l'indium serait de trois mais pour ce qui concerne le nombre de porteurs libres, un seul électron par atome participerait. En ce qui concerne les valeurs de susceptibilité (réduites en valeur absolue par rapport à celle du $CoSb_3$), il est intéressant de se tourner vers ses différentes contributions. On peut écrire χ comme :

$$\chi = \chi_{réseau} + \chi_{Pauli} \qquad \text{Équation 42}$$

Le premier terme, $\chi_{réseau}$, est la susceptibilité du réseau qui prend en compte le diamagnétisme des électrons de cœur et des électrons de valence, ainsi que le paramagnétisme de Van Vleck reflétant essentiellement la nature de la liaison chimique. Le second terme, χ_{Pauli}, est la susceptibilité liée aux électrons de conduction. Cette composante paramagnétique est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi qui augmente avec l'addition d'indium comme le souligne les calculs KKR-CPA. Si l'on suppose que dans le $CoSb_3$, $\chi_{réseau}$ domine et que cette composante ne varie pas notoirement avec l'insertion d'indium, l'augmentation des valeurs de susceptibilité (en valeur absolue) observée dans $In_{0,18}Co_4Sb_{12}$ serait imputable à χ_{Pauli}.

L'analyse des composés contenant une terre-rare est plus délicate puisque, comme nous l'avons souligné dans le Chapitre III, les échantillons contiennent des impuretés riches en terre-rare, et celles-ci peuvent contribuer au signal paramagnétique.

Néanmoins, nous avons tenté à partir de ces mesures d'extraire le nombre de magnétons de Bohr et la valence de l'élément Yb. Nous nous sommes concentrés sur ce composé car les phases secondaires sont en proportion moins importantes que dans le cas du néodyme.

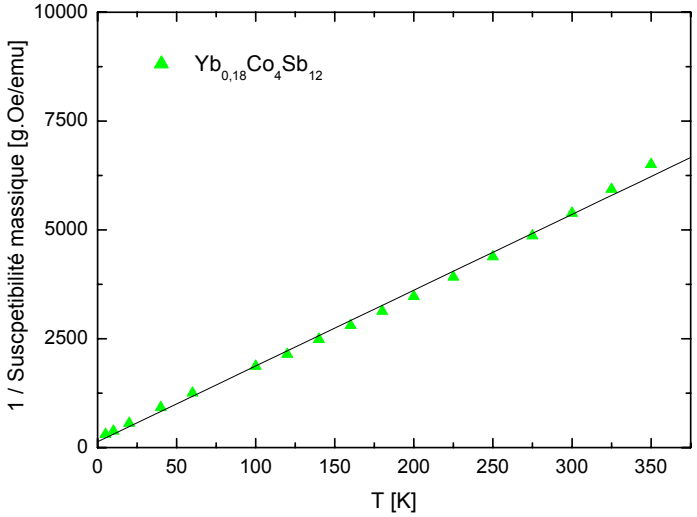


Figure 68 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité massique en fonction de la température. La pente de la droite permet d'identifier la constante de Curie.

L'évolution de χ(T) (cf Figure 66) du composé $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$ peut être ajustée par une loi de Curie avec

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \qquad \text{Équation 43}$$

où C la constante de Curie et θ la température de Curie-Weiss.

En traçant l'inverse de χ (calculé en tenant compte de la masse molaire du composé $R_xCo_4Sb_{12}$) en fonction de T (Figure 68), il est possible d'extraire la constante de Curie, et d'en déduire le nombre de magnétons de Bohr effectif pour le composé $R_xCo_4Sb_{12}$ par la relation

$$\mu_{effglobal} = \sqrt{8C} \qquad \text{Équation 44}$$

En supposant que c'est l'atome inséré qui est majoritairement responsable du comportement magnétique du composé, il convient de corriger l'Équation 44 en prenant seulement en compte la concentration d'atomes x [YAN02], soit

$$\mu_{eff}^{2} = \mu_{effglobal}^{2} / x \qquad \text{Équation 45}$$

où μ_{eff} représente le nombre de magnétons de Bohr effectif par atome magnétique.

Les calculs conduisent à μ_{effYb} = 3,25 μ_B. Compte tenu du fait que l'ytterbium divalent ne présente pas de moment magnétique alors que l'ytterbium trivalent présente un moment de 4,53 μ_B, une valence effective v pour l'ytterbium dans le composé $Yb_xCo_4Sb_{12}$ peut être obtenue à partir de la relation

$$v = 2 + \frac{\mu_{effYb}}{4{,}53} \qquad \text{Équation 46}$$

Dans notre cas, l' Équation 46 conduit à v = 2,7. Ce résultat suggère que l'ytterbium ne présente pas de valence entière. Des résultats allant dans ce sens ont été notés par Grandjean et al. [GRA03] sur les composés $Yb_xCo_4Sb_{12-y}Sn_y$. Des études de spectroscopie d'absorption X pourraient apporter des informations complémentaires à cette première analyse.

D. *Mesures thermiques basses températures*

Comme cela a déjà été abordé dans le Chapitre I, deux contributions principales sont responsables de la conduction de la chaleur dans les matériaux thermoélectriques. La première concerne le transport par les porteurs de charge et la seconde contribution est liée aux vibrations du réseau cristallin (phonons). Ainsi, la conductivité thermique totale λ se décompose ainsi :

$$\lambda = \lambda_E + \lambda_R \qquad \text{Équation 47}$$

où λ_E est la conductivité thermique électronique et λ_R est la conductivité thermique de réseau.

La conductivité thermique électronique peut s'exprimer par le biais de la loi de Wiedemann-Frantz de la façon suivante :

$$\lambda_E = L/\rho T \qquad \text{Équation 48}$$

où L est le nombre de Lorentz qui dépend des mécanismes de diffusion et du niveau de Fermi. Pour un gaz d'électrons libres, $L = L_0 = 2{,}44\ 10^{-8}\ V^2K^{-2}$.

La conductivité thermique de réseau peut quant à elle être traitée dans le cadre de l'approximation de Debye. Dans cette approximation, elle s'exprime de la façon suivante [CAL59] [CAL60] :

$$\lambda_R = \frac{k_s}{2\pi^2 v}\left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{\tau^{-1}\left(e^x - 1\right)^2} dx \qquad \text{Équation 49}$$

où θ_D est la température de Debye, v la vitesse du son, τ le temps de relaxation des phonons, $x = \hbar\omega/k_BT$ est un paramètre sans dimension avec ω la pulsation des phonons.

L'Équation 49 peut être écrite plus simplement de façon à mettre en évidence les paramètres essentiels que sont la chaleur spécifique par unité de volume C_V, le libre parcours moyen des phonons l et la vitesse du son v :

$$\lambda_R = \tfrac{1}{3} C_V v l \qquad \text{Équation 50}$$

Dans un cristal diélectrique parfait, l'évolution de la conductivité thermique de réseau en fonction de la température peut donc se déduire du comportement de ces différents paramètres. Rappelons tout d'abord que dans ce cadre, la notion de « hautes » et de « basses » températures est définie avec pour référence la température de Debye du matériau θ_D qui a été évaluée à 287 K pour le $CoSb_3$ [MOR95].

La vitesse du son est quasiment indépendante de la température. La chaleur spécifique C_V évolue quant à elle en T^3 aux très basses températures ($T < 0,1\ \theta_D$) puis est constante à haute température. Le libre parcours moyen des phonons l est limité par la diffusion par les limites géométriques du cristal, mais également par les défauts de celui-ci et par d'autres phonons en raison de l'anharmonicité des liaisons atomiques. Les collisions phonons-phonons sont le phénomène dominant à haute température : on parle de processus Umklapp. La probabilité de ces « collisions » est proportionnelle au nombre de phonons qui augmente linéairement avec la température. Le libre parcours moyen varie donc sur cette gamme de température comme l'inverse de la température.

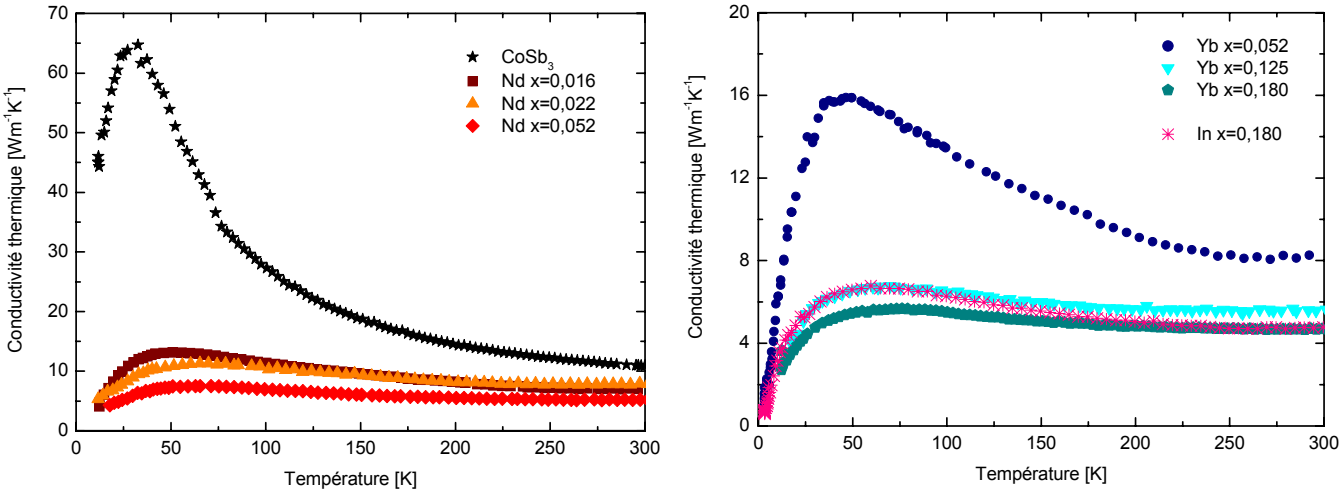
Si on dresse le bilan de ces différentes contributions, la conductivité thermique doit donc évoluer comme la chaleur spécifique à basse température, c'est-à-dire en T^3, et comme le libre parcours moyen, c'est-à-dire en T^{-1}, à haute température. Entre ces deux zones, apparaît un maximum dit « maximum diélectrique » dont l'amplitude est limitée par les interactions phonons-défauts ponctuels et phonons-impuretés.

La dépendance en température de la conductivité thermique totale des composés skutterudites $R_xCo_4Sb_{12}$ avec R = Nd, In ou Yb est représentée à la Figure 69. Pour le composé binaire et les composés partiellement remplis au néodyme, nous avons vu que la résistivité électrique est élevée. En supposant comme d'autres auteurs l'ont fait que le nombre de Lorentz est égal à L_0, la conductivité électronique estimée à partir de l'Équation

48 ne représente jamais plus de 1% et 3 % de la conductivité thermique totale pour $CoSb_3$ et $Nd_xCo_4Sb_{12}$ respectivement. En d'autres termes, les conductivités thermiques mesurées sont majoritairement dues au réseau. Les résultats obtenus pour $CoSb_3$ sont en bon accord avec ceux de la littérature [YAN02] [NOL04]. On observe que les variations sont en effet caractéristiques de celles d'un cristal diélectrique comme cela a été explicité dans le paragraphe précédent. Cependant, la valeur du maximum diélectrique (~ 65 W/mK à T = 35 K) est plus faible que celle que peut atteindre un composé monocristallin (> 1000 W/mK [MOR95]) à cause de la diffusion aux joints de grains. Il est possible de calculer la valeur de la conductivité thermique de réseau pour T= θ_D prévu dans le cas d'un mécanisme de diffusion phonon-phonon en utilisant la relation suivante établie par Slack [SLA79] :

$$\lambda_R\Big|_{T=\theta_D} = 3{,}04.10^{\,6}\,\frac{M\delta\theta_D^2}{\gamma^2 n^{2/3}} \qquad \text{Équation 51}$$

où n est le nombre d'atomes par maille primitive, γ la constante de Grüneisen, M la masse molaire moyenne d'un atome du cristal et δ^3 le volume moyen occupé par un atome. En utilisant n = 32, γ = 0,95 [CAI96], θ_D = 287 K, M = 106 g/mol, δ^3 = 23,1 Å^3, on obtient λ_R = 8,4 W/mK, ce qui est proche de notre valeur expérimentale de λ_R ~ 10 W/mK .

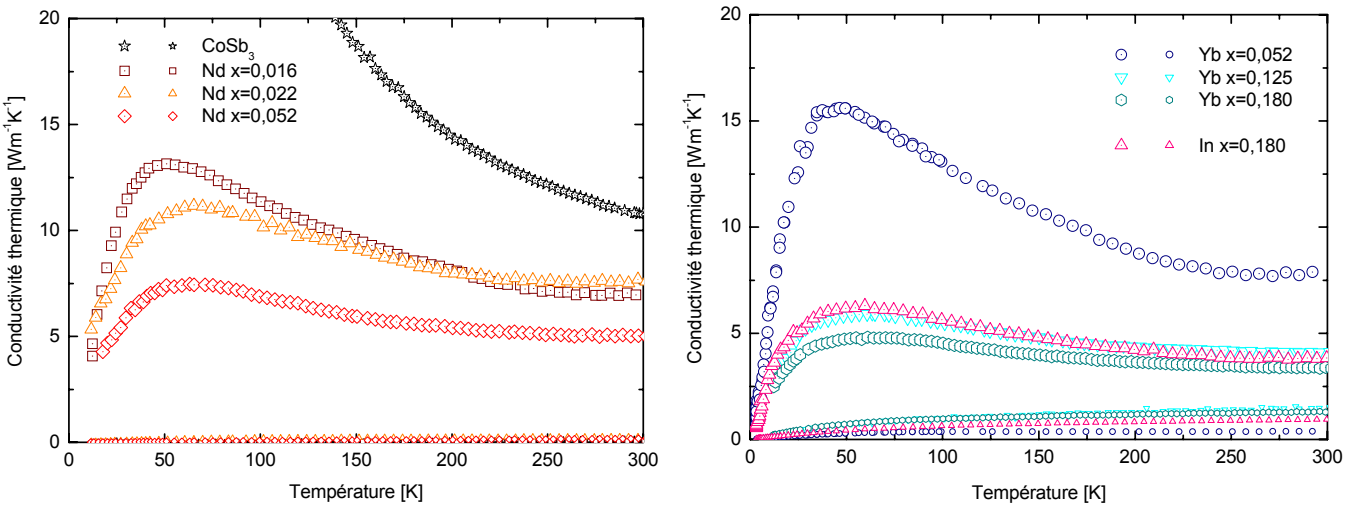


(a) (b)

Figure 69 : Dépendance en température de la conductivité thermique totale pour le composé binaire $CoSb_3$ (a) et pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$: R = Nd (a) et R = Yb, In (b)

Il est aisé de constater que l'addition de néodyme entraîne une réduction drastique de la conductivité thermique du $CoSb_3$. Ce fait est d'autant plus remarquable que la température est basse puisque l'on note alors une réduction marquée du pic diélectrique même pour une faible teneur en néodyme. La situation est similaire pour les composés à l'ytterbium et à l'indium si l'on se rapporte à la Figure 70 (b) où nous avons représenté l'évolution en température de la conductivité thermique de réseau. Pour ces composés, la

composante électronique (toujours estimée de la même manière) n'est plus négligeable comme l'illustre cette figure.



(a) (b)

Figure 70 : Dépendance en température de la conductivité thermique de réseau et de la conductivité thermique électronique pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$: R = Nd (a) et R = Yb, In (b)

Une réduction de la conductivité thermique de réseau conjuguée à une faible dépendance en température a déjà été observée dans les skutterudites partiellement remplies avec les éléments au Ce, La et Ca. Deux mécanismes ont été invoqués pour expliquer ces comportements. D'une part, les vibrations incohérentes des atomes-hôtes autour de leur position d'équilibre entraînent une diffusion des phonons et donc une réduction de la conductivité thermique de réseau. Outre ce désordre dynamique engendré par ce phénomène de « rattling », une réduction additionnelle de la conductivité thermique de réseau peut provenir des fluctuations de masse sur le site cristallographique 2a (désordre statique). Ce point de vue, formulé indépendamment par plusieurs auteurs [NOL98] [MEI 98], est basé sur l'argument qu'une distribution aléatoire d'atomes dans leur cage (remplissage partiel) devrait être plus efficace qu'un arrangement dans lequel toutes les cages sont remplies (remplissage à 100 %). Le fait que la conductivité thermique de réseau dans les systèmes $Ce_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$ [MEI98], $Ba_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$ [TAN00] et $La_xCo_4Sn_ySb_{12-y}$ [NOL98] présente un minimum pour une valeur de x différente de 1 va dans ce sens. Dans notre cas, la conductivité thermique de réseau diminue à 300 K quand on augmente la teneur en Nd ou Yb (Figure 70) Cette situation est analogue pour les éléments Ca, Ba, Tl, Ce et Sn comme le montre la Figure 70. Notons que pour l'ensemble des composés identifiés jusqu'à présent, la valeur minimale atteinte à 300 K est de l'ordre de 2 W/mK. Cette valeur est encore bien supérieure au minimum théorique de conductivité thermique de réseau annoncé par Slack pour le $CoSb_3$ à 0,3 W/mK [SLA79].

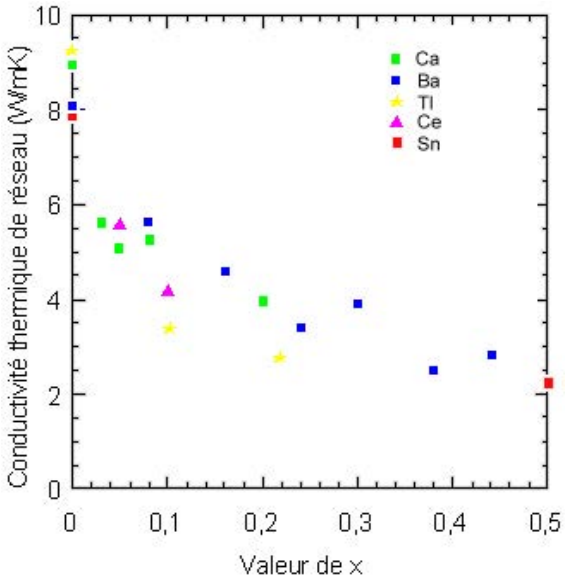


Figure 71 : Evolution de la conductivité thermique de réseau à 300 K de composés $R_xCo_4Sb_{12}$ en fonction de x.

Compte tenu des informations intéressantes que nous avons pu extraire de l'analyse des résultats de la diffraction des neutrons (Chapitre IIII), nous pouvons estimer grossièrement la conductivité thermique de réseau λ_R à l'ambiante de $R_xCo_4Sb_{12}$ en considérant l'Équation 50, si l'on suppose que le mécanisme de diffusion prépondérant des phonons est dû aux modes localisés des atomes-hôtes. Dans ce cadre, on peut approximer d par la distance moyenne qui sépare deux vibreurs. Dans le cas du composé $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$, nous avons d ~ 2,5 Å ce qui, compte tenu des valeurs de C_v et v mesurées, donne $\lambda_R \sim 3,6$ W/mK. On peut constater que cette approche simple conduit à des résultats qui sont en bon accord avec notre valeur expérimentale $\lambda_R \sim 4$ W/mK.

Pour aller plus loin dans la compréhension de l'influence des éléments remplisseurs sur les mécanismes de diffusion des phonons et sur l'origine de la réduction marquée de la conductivité thermique de réseau, nous avons réalisé une modélisation de la dépendance en température de la conductivité thermique de réseau pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd et Yb) en utilisant le modèle de Debye (cf Équation 49).

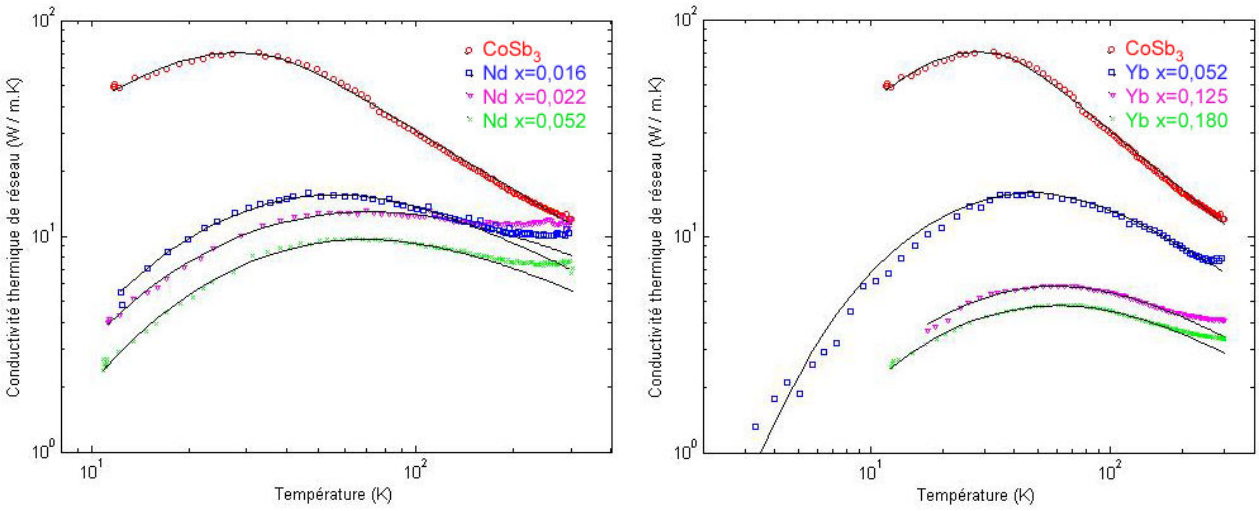
Quatre mécanismes de diffusion ont été pris en compte pour décrire la fréquence de collision totale τ^{-1} :

$$\tau^{-1} = \frac{v}{L} + Aw^4 + Bw^2 Te^{\theta_D/3T} + \frac{Cw^2}{(w_0^2 \quad w^2)^2} \qquad \text{Équation 52}$$

où la taille de grain L, la pulsation à la résonance w_0, et les cœfficients A, B et C sont des paramètres ajustables.

Les quatre termes du membre de droite de l'Équation 52 représentent respectivement :

- La diffusion aux joints de grain. Le cœfficient L est en principe représentatif de la taille moyenne des grains constitutifs du matériau.
- La diffusion de type Rayleigh des phonons par les défauts ponctuels du matériau.
- La diffusion par les interactions phonons-phonons par le biais du processus Umklapp. Ce terme a été utilisé avec succès dans le passé pour modéliser la conductivité thermique de nombreux semi-conducteurs.
- Le dernier terme traduit l'interaction entre les modes normaux de vibration de la structure et les modes de vibration localisés des atomes-hôtes qui peuvent être décrits comme des oscillateurs de type Einstein (cf Chapitre III). Ce dernier terme dérivé d'un oscillateur mécanique simple, a été utilisé dans le passé pour décrire les propriétés thermiques de cristaux de KCl contenant des impuretés de KNO_2 et plus récemment, des clathrates ou des skutterudites [PUY06b]. Le facteur C est supposé être proportionnel à la concentration des oscillateurs.



(a) (b)

Figure 72 : Visualisation graphique des ajustements réalisés pour les composés $Nd_xCo_4Sb_{12}$ (a) et $Yb_xCo_4Sb_{12}$ (b). Les courbes de modélisation sont présentées en ligne continue.

L'ajustement a été réalisé à l'aide du logiciel « MatLab ». Pour tous les composés à base de Nd et Yb, nous avons pris θ_D = 280 K et v = 2967 m/s (cf Chapitre III).

D'autre part, comme les échantillons à base de néodyme présentent des densités différentes (allant de 91 à 99 % de la densité théorique), les conductivités thermiques expérimentales ont été corrigées à partir du modèle proposé par Landauer [LAN52] pour que

la comparaison entre échantillons soit pertinente. Cette relation tient compte de la porosité suivant l'expression :

$$\lambda_{100\%} = \frac{2\lambda}{3d+1} \qquad \text{Équation 53}$$

Pour chaque composé étudié, les paramètres obtenus pour l'ajustement sont rassemblés dans le Tableau 12 et les courbes correspondantes sont portées en Figure 72.

Composition	L [µm]	A [$10^{-42}s^3$]	B [$10^{-18}s.K^{-1}$]	C [$10^{33}s^{-3}$]	ω_0 [10^{12} rad/s]
Co_4Sb_{12}	56,0	0,9	2,2	0	-
$Nd_{0,016}$ Co_4Sb_{12}	1,8	24	2,8	0,1	14,0
$Nd_{0,022}$ Co_4Sb_{12}	1,4	31	1,6	0,2	12,5
$Nd_{0,052}$ Co_4Sb_{12}	1,6	52	2,5	0,8	11,0
$Yb_{0,052}$ Co_4Sb_{12}	6,0	33	2,1	1,7	7,5
$Yb_{0,125}$ Co_4Sb_{12}	2,2	100	2,7	2,3	11,3
$Yb_{0,180}$ Co_4Sb_{12}	2,1	130	2,9	2,6	13,6

Tableau 12 : Paramètres résultant des différents ajustements des composés $Nd_xCo_4Sb_{12}$ et $Yb_xCo_4Sb_{12}$

On peut tout d'abord noter que les ajustements sont en bon accord avec les données expérimentales dans toute la gamme de température étudiée, sauf au voisinage de la température ambiante. Il est tout à fait possible que les radiations soient à l'origine de cette différence.

La taille de grains (cf Tableau 12), déterminée à partir de l'ajustement, est de l'ordre du micromètre, excepté pour le composé binaire pour lequel elle est d'un ordre de grandeur plus grande. L'ordre de grandeur de ces valeurs est en bon accord avec les tailles de grains que nous avons observées et qui sont généralement constatées dans la littérature.

Le coefficient A augmente linéairement avec les taux de néodyme et d'ytterbium insérés (Figure 73). En supposant que la diffusion des phonons puisse être attribuée aux fluctuations de masse entre les sites occupés et non occupés, il est possible de relier simplement A à x. En effet, en ne considérant qu'un seul site possible pour les atomes d'impureté [KLE59], le préfacteur A doit être proportionnel à

$$\sum_i f_i \left(1 - M_i / \overline{M}\right) \qquad \text{Équation 54}$$

où f_i représente la concentration atomique de l'impureté, M_i sa masse et $\overline{M} = \sum_i f_i M_i$

En présence d'une seule impureté de concentration x et de masse M, l'Équation 54 ne concerne donc que deux espèces (la « matrice » et l'impureté), et elle se réduit à

$$x(1-x)\frac{(M-\overline{M})}{\overline{M}}$$ Équation 55

En toute rigueur, on devrait également tenir compte d'un terme de déformation dans l'Équation 55, mais compte-tenu du fait que les variations du paramètre de maille sont faibles lorsque que l'on insère du néodyme ou de l'ytterbium (< 0,2 %), cet effet sera petit comparé aux fluctuations de masse. Ainsi, la théorie prévoit que A doit varier linéairement en fonction de x(1-x). Nous pouvons remarquer, en se référant à la Figure 73, que l'accord avec les prévisions théoriques est très satisfaisant.

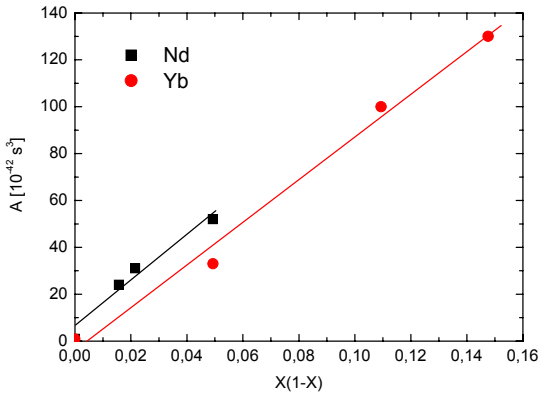


Figure 73 : Evolution du paramètre A en fonction de x(1-x)

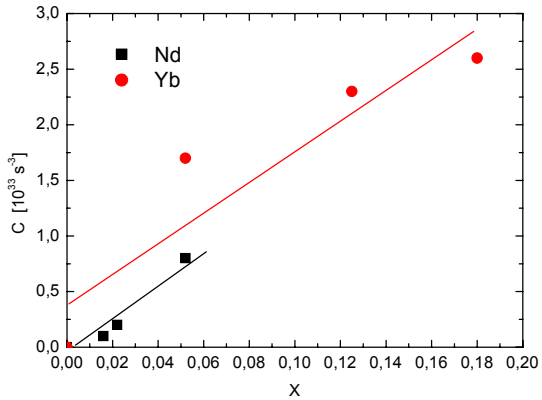


Figure 74 : Evolution du paramètre C en fonction de x

Le terme C étant proportionnel à la concentration des oscillateurs, il doit augmenter linéairement avec x. Une fois encore, nos données en accord satisfaisant avec ces conclusions comme l'illustre la Figure 74. Ainsi, cette figure et la Figure 72 suggèrent que, outre la diffusion des phonons due aux défauts ponctuels, la diffusion additionnelle due au remplissage des atomes de néodyme et d'ytterbium peuvent bien être décrite par le terme de diffusion résonante.

On constate également que les valeurs de B sont proches les unes des autres pour les composés étudiés, suggérant que l'intensité des processus Umklapp n'est pas affectée par la présence des atomes-hôtes. Ce constat paraît raisonnable si l'on se réfère à l'expression de B donnée par Glassbrenner et al. [GLA64] :

$$B=\frac{n^{2/3}\hbar\gamma^2}{M\theta_D v}$$ Équation 56

avec n le nombre d'atomes par maille primitive, M la masse molaire moyenne d'un atome du cristal en g/mol, v la vitesse du son, γ la constante de Grüneisen et θ_D la température de

Debye. En effet, les différents paramètres qui interviennent sont peu dépendants de la teneur en élément-hôte.

On note pour finir que l'ordre de grandeur de ω_0, de l'ordre du Trad/s, est concordant avec les résultats de la littérature. D'autre part, il est important de souligner que la valeur déduite de l'analyse des neutrons pour l'échantillon $Yb_{0,18}Co_4Sb_{12}$ ($\omega_0 \sim 10$ Trad/s) correspond de façon surprenante à celle déduite de cette analyse ($\omega_0 \sim 14$ Trad/s).

E. *Mesures électriques et thermiques hautes températures*

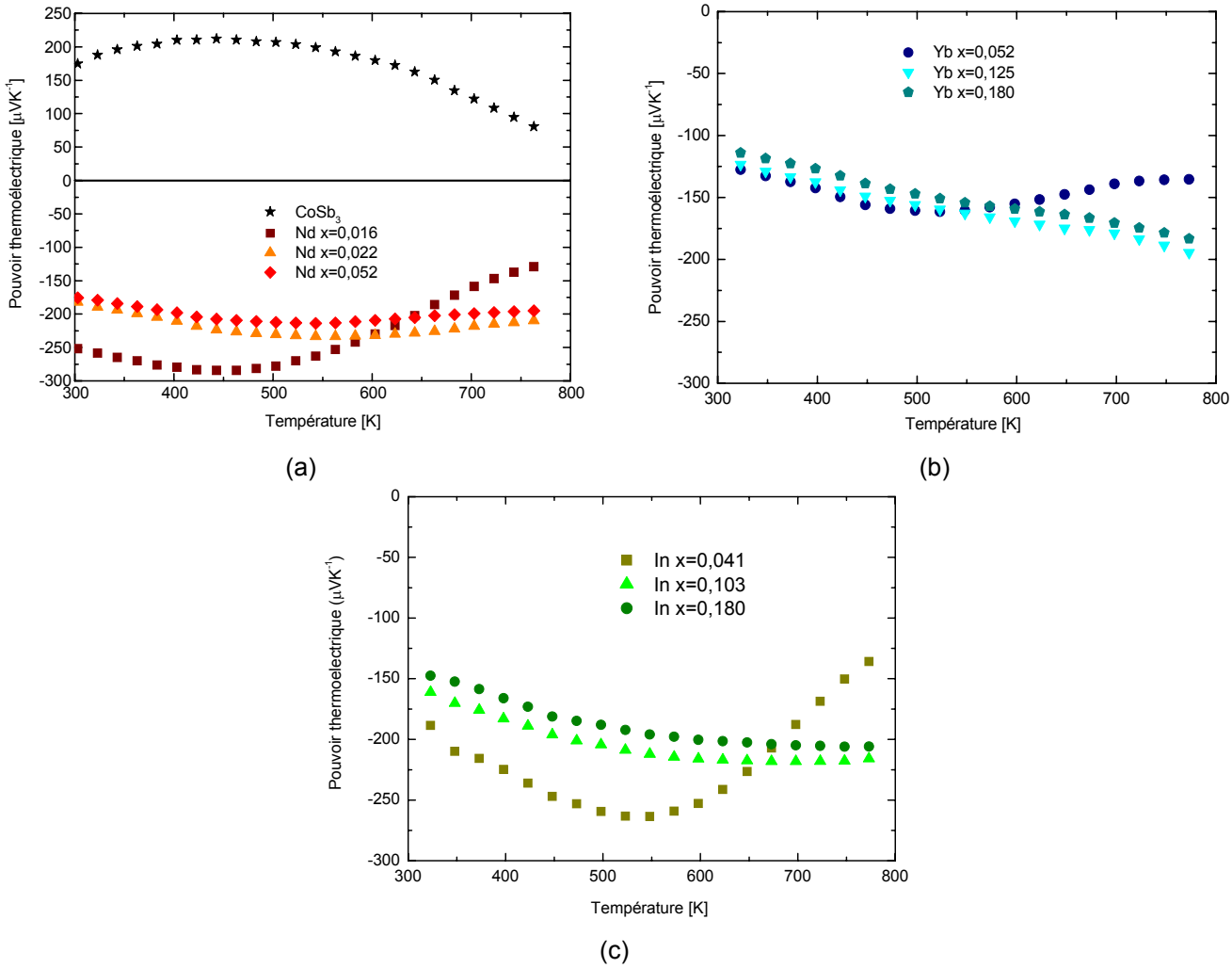


Figure 75 : Dépendances en température du pouvoir thermoélectrique des composés $R_xCo_4Sb_{12}$: R = Nd (a) et R = Yb (b) et R = In (c).

La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique des skutterudites $R_xCo_4Sb_{12}$ (R=Nd, Yb, In) est illustrée à la Figure 75 entre 300 et 800 K. Dans la plupart des cas, la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique augmente, présente un maximum puis décroît surtout pour les faibles concentrations en électrons. Il est très probable que cette décroissance soit due à l'influence des porteurs minoritaires. En effet, lorsque deux types de porteurs interviennent, le pouvoir thermoélectrique peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{\sigma_n \alpha_n + \sigma_p \alpha_p}{\sigma_n + \sigma_p} \qquad \text{Équation 57}$$

où $\alpha_{n,p}$ et $\sigma_{n,p}$ sont les pouvoirs thermoélectriques et les conductivités électriques partielles des porteurs de type n et p, respectivement. Comme les signes de α_n et α_p sont opposés, la présence de porteurs minoritaires aura toujours pour effet de diminuer la valeur du pouvoir

thermoélectrique α. On s'attend donc à ce que plus la densité de porteurs majoritaires est élevée, plus l'influence des porteurs minoritaires se manifeste à haute température. En d'autres termes, la température à laquelle |α| est maximum doit être d'autant plus élevée que la concentration de porteurs l'est : c'est bien ce que l'on observe sur nos échantillons au sein d'une même série.

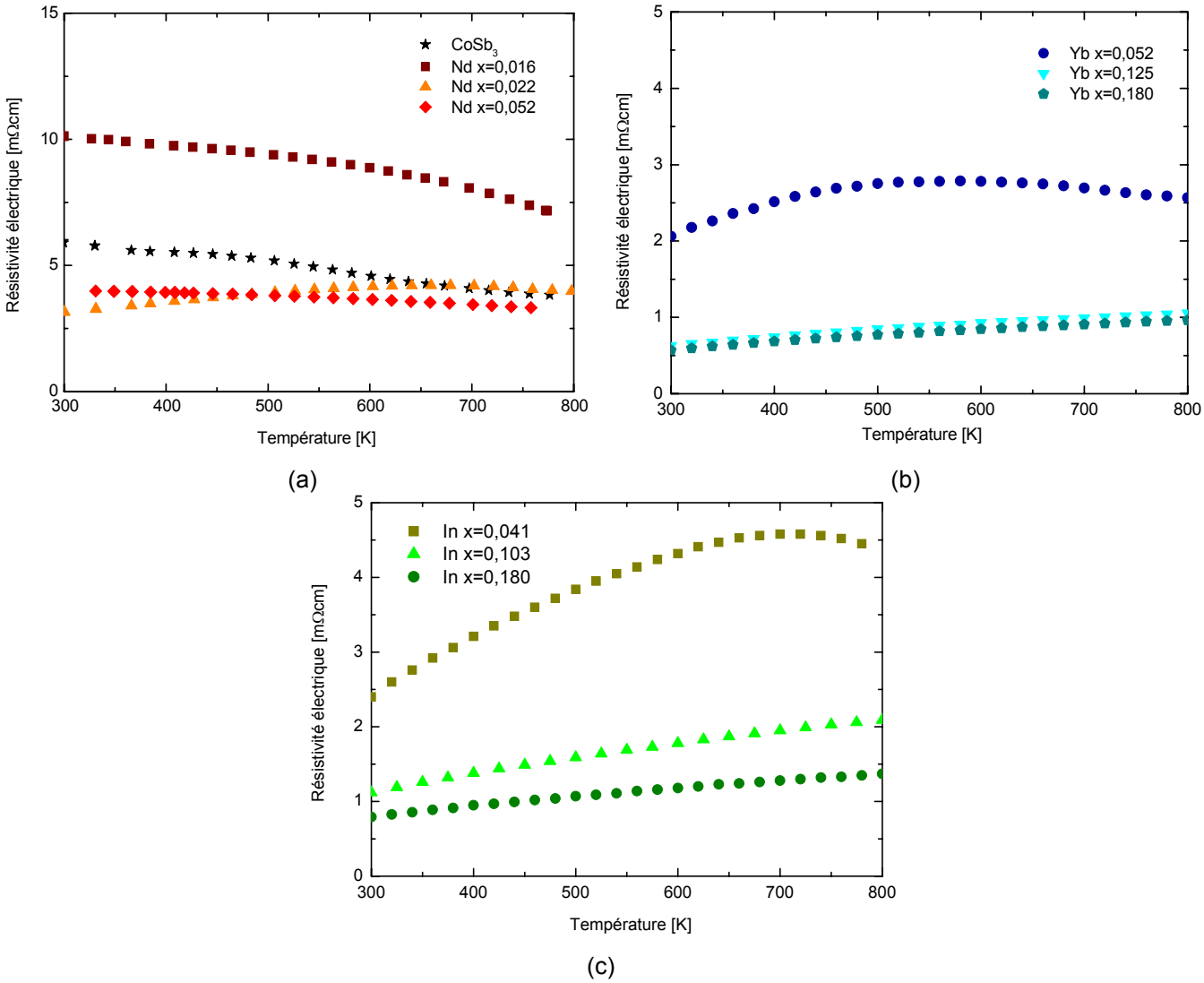


Figure 76 : Dépendance en température de la résistivité électrique des composés $R_xCo_4Sb_{12}$: R = Nd (a) et R = Yb (b) et R = In (c).

Il est toujours intéressant de comparer les résultats du pouvoir thermoélectrique à ceux de la littérature car la valeur du pouvoir thermoélectrique est celle des trois grandeurs parmi α, ρ et λ qui dépend le moins de la microstructure. Pour une concentration donnée, on devrait observer la même valeur pour une même température. Pour les composés au néodyme, les tendances que nous avons relevées sont similaires à celles notées par Kuznetsov et al. [KUZ03] dans leurs travaux. Cependant, il nous semble délicat d'aller au-delà car leurs matériaux contiennent des impuretés de nickel dont le rôle sur le pouvoir

thermoélectrique est marqué comme nous l'avons déjà souligné précédemment. De plus, leur concentration en néodyme correspond à la concentration nominale. Concernant l'ytterbium et l'indium, les valeurs que l'on observe sont systématiquement inférieures en valeur absolue à celles de Nolas et al. [NOL00] et He et al. [HE06]. Si tout ou partie de cet écart peut être imputable à la qualité de notre mesure (cf Chapitre IV) pour l'ytterbium, le cas de l'indium reste pour nous une énigme. Les écarts entre les mesures de He et al. (valeurs de He et al. de l'ordre de 40 % supérieures aux nôtres) et l'influence des porteurs minoritaires ne semble jamais se manifester.

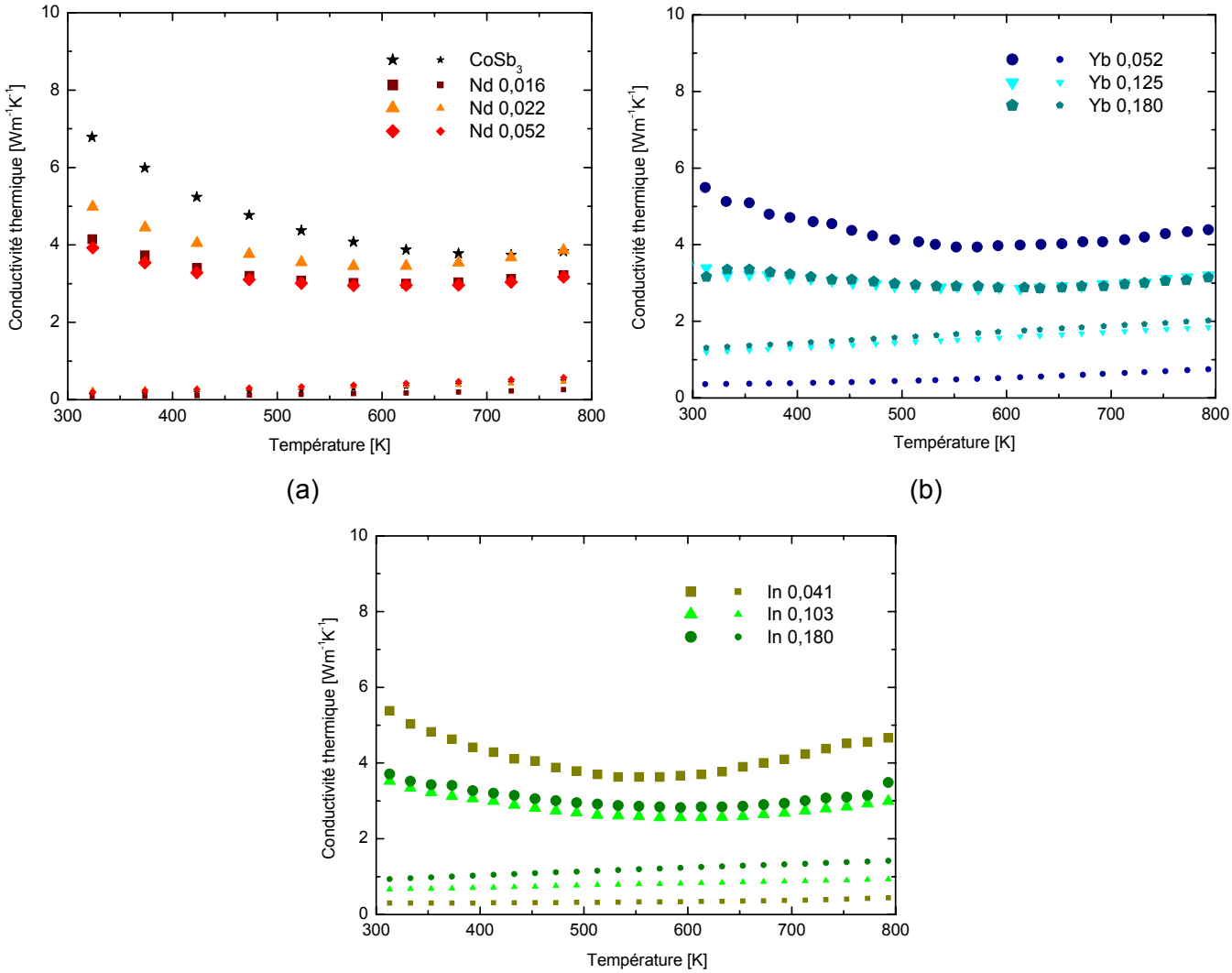


Figure 77 : Dépendance en température des conductivités thermiques totales et électroniques à haute température pour les composés $R_xCo_4Sb_{12}$: R = Nd (a) et R = Yb (b) et R = In (c).

Concernant les mesures de résistivité présentées en Figure 76, les différences de comportement que nous avons observées à basse température sur les composés $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb, In) persistent à haute température. Pour le composé binaire comme pour les

échantillons comportant du néodyme (cas de x=0,016 et x=0,052), la résistivité diminue légèrement avec l'augmentation de la température. Ce comportement semi-conducteur fait place à un comportement métallique pour les composés à l'ytterbium et à l'indium. L'augmentation de la résistivité électrique avec la température suggère que la mobilité des électrons est limitée par la diffusion électrons-phonons. Pour les composés les moins chargés, on note une chute de la résistivité au voisinage de 500 et 700 K pour $Yb_{0,052}Co_4Sb_{12}$ et $In_{0,041}Co_4Sb_{12}$ probablement consécutive à la présence de trous dont la mobilité est plus élevée que celle des électrons. Le point important de ces résultats est que la résistivité des composés à base de néodyme reste très élevée comparée à celle des composés à base d'ytterbium et d'indium.

Les propriétés thermiques à hautes températures des différents composés étudiés sont représentées à la Figure 77. Les dépendances en température des conductivités électroniques estimées à partir de la loi de Wiedemann-Franz ont également été portées sur ces figures. Quels que soient les composés, on constate que les variations en température de la conductivité thermique totale sont faibles. De plus, on note que la conductivité thermique de réseau des composés partiellement remplis est plus basse que celle du composé binaire $CoSb_3$ et ceci d'autant plus que le remplissage augmente au sein d'une même série. Les valeurs les plus basses sont observées dans les composés à l'ytterbium. A 800 K et pour $CoSb_3$, la contribution électronique s'élève à 10 % de la conductivité thermique totale. Cette valeur atteint environ 20 %, 45 % et 65 % pour les composés les plus remplis en néodyme, en indium et ytterbium respectivement.

F. *Facteur de mérite adimensionnel*

A partir des résultats obtenus pour les trois propriétés de transport, nous avons calculé le facteur de mérite adimensionnel ZT pour chaque composé dans l'intervalle de température 300 – 800 K (Figure 78). Le composé $CoSb_3$ présente un facteur ZT maximal voisin de 0,1 à 560 K. Le facteur de mérite est plus élevé dans quasiment tous les composés partiellement remplis de type n. Au sein de chaque famille de composés, quel que soit le type d'élément R, plus celui-ci est présent en quantité importante et plus les facteurs ZT atteints sont élevés. Ainsi, les valeurs maximales atteintes au sein de chaque famille sont les suivantes : ZT ~ 0,3 pour le composé $Nd_{0,052}Co_4Sb_{12}$ à 800 K, performance qui reste modeste, ZT ~ 0,85 pour le composé $In_{0,180}Co_4Sb_{12}$ à 710 K et ZT ~ 0,95 pour les composés $Yb_{0,125}Co_4Sb_{12}$ et $Yb_{0,180}Co_4Sb_{12}$ à 800 K. Au regard de la littérature, cette performance est excellente pour un composé partiellement rempli et non « optimisé » par le biais de

substitutions. Une dernière remarque intéressante concerne l'allure des dépendances en température des courbes de ZT. En effet, si les composés à l'ytterbium atteignent des valeurs de ZT supérieures à celles des composés à l'indium, leur dépendance est strictement linéaire. La dépendance « en cloche » des composés à l'indium a pour conséquence que sur la gamme 600-800 K, le composé $In_{0,180}Co_4Sb_{12}$ présente une performance moyenne supérieure à celle du $Yb_{0,180}Co_4Sb_{12}$.

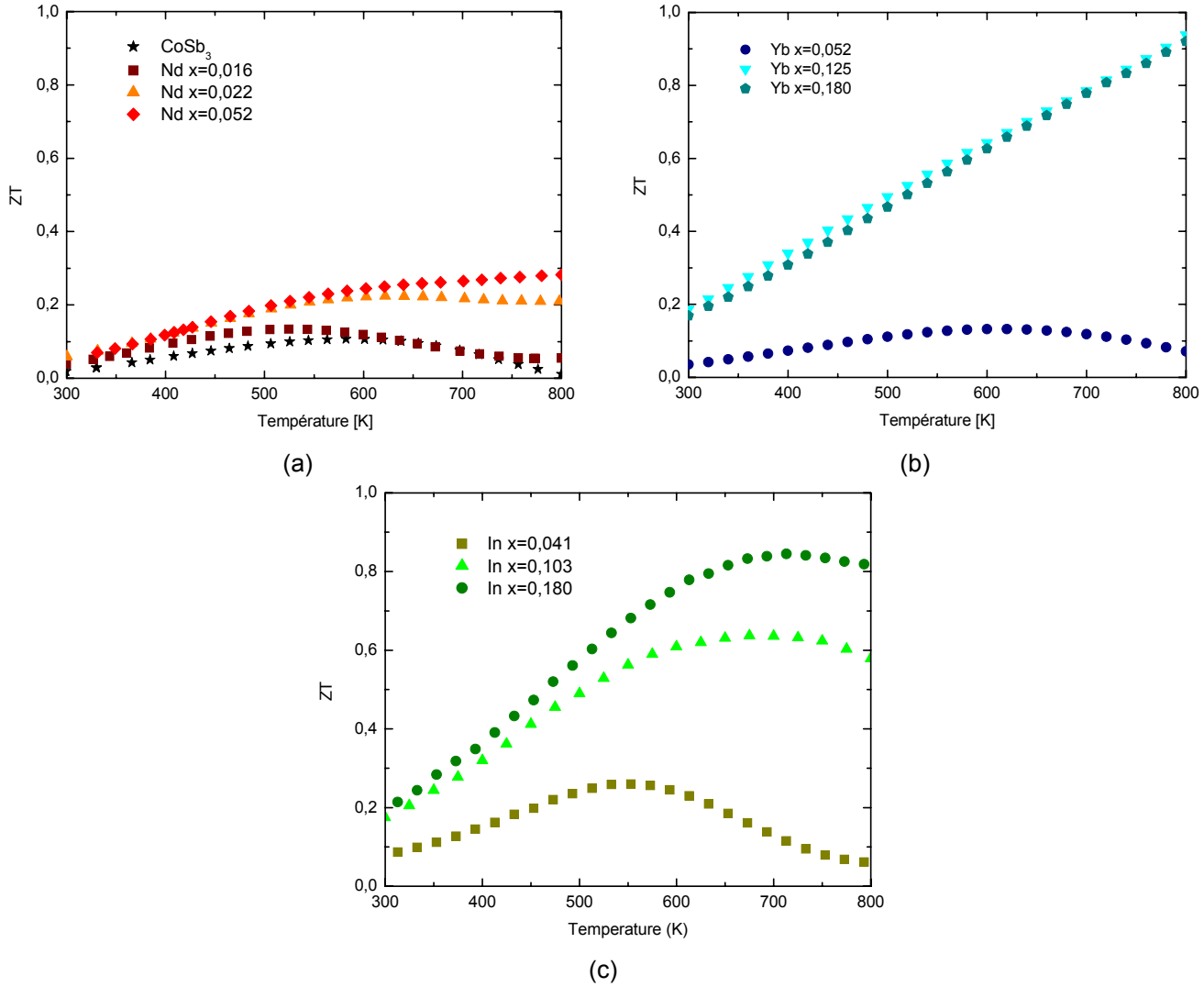


Figure 78 : Dépendance en température du facteur de mérite adimensionnel des composés $R_xCo_4Sb_{12}$: R = Nd (a) et R = Yb (b) et R = In (c).

III. Influence du nickel : étude des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb et In)

L'obtention des composés partiellement remplis de type $R_xCo_4Sb_{12}$ a constitué une première étape de l'optimisation de la skutterudite $CoSb_3$. Nous avons vu dans la partie précédente l'impact de l'élément-hôte R, mais aussi l'influence de sa teneur sur les propriétés de transport. Nous pouvons moduler davantage les propriétés électriques et thermiques en « dopant » la structure. Plusieurs stratégies peuvent être envisagées. Une première méthode consiste à augmenter la limite de solubilité de l'élément R puisque, comme nous l'avons vu, il apporte des électrons à la structure. Cet apport ne peut cependant se faire que si l'on compense ces électrons par des trous. De nombreuses études ont été orientées dans ce sens. Par exemple, pour augmenter la limite de solubilité de l'élément R, le fer et l'étain ou le germanium ont souvent été utilisés en substitution sur le site du cobalt ou de l'antimoine (ex : Ba, Fe, Eu, Ge). Hormis les travaux de Lamberton et al. sur $Eu_xCo_4Sb_{12-y}Ge_y$ [LAM02], la compensation n'a jamais permis d'augmenter les performances globales des matériaux.

La seconde méthode consiste à substituer aux atomes de cobalt ou d'antimoine des éléments présentant un nombre supérieur d'électrons périphériques. Cette méthode, plus conventionnelle, a été employée dès les années 50 par Dudkin et al. [DUD57] sur le composé binaire $CoSb_3$ puis reprise dans les composés partiellement remplis. Parmi les nombreux éléments susceptibles d'être substitués sur les sites de Co et Sb, le nickel a soulevé un intérêt particulier. En effet, il a été remarqué dès 1958 par Dudkin [DUD58] que la présence de cet élément même en très faible quantité (moins de 1%) présente une influence bénéfique sur le binaire. Il permettrait selon les auteurs d'améliorer la qualité de la structure cristalline en corrigeant ses défauts, entraînant ainsi une augmentation de la micro-dureté et de la mobilité des porteurs de charge. Un demi-siècle plus tard, les travaux complémentaires de Uher et al. [UHE02] ont confirmé l'influence positive du nickel sur le facteur de mérite adimensionnel du $CoSb_3$. L'ensemble de ces bons résultats ont naturellement incité d'autres groupes à mettre en oeuvre cette stratégie dans le cas de composés partiellement remplis. Une amélioration significative a été mentionnée dans les composés à base de baryum [DYC02] où une augmentation du ZT de 20 % a été observée à 800 K. D'autres résultats encore plus spectaculaires ont été obtenus dans les composés à base de calcium dans lesquels la présence de nickel a résulté en une augmentation de 100 % du facteur ZT à 800 K [PUY04]. Fort de ce constat, nous avons étendu ces travaux à nos composés $R_xCo_4Sb_{12}$.

Lors de l'élaboration des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$, nous avons essayé de fixer la teneur x et de faire varier le taux de nickel y. Cette tâche s'est avérée délicate, et de façon plus marquée encore dans le cas du néodyme. Pour cette raison, l'impact du nickel ne pourra être discuté que d'un point de vue qualitatif. Dans la suite de cette partie, nous présenterons les résultats pour les composés suivants : $Nd_{0,01}Co_{4-y}Ni_ySb_{12}$, $Nd_{0,05}Co_{4-y}Ni_ySb_{12}$, $Yb_{0,17}Co_{4-y}Ni_ySb_{12}$, $In_{0,11}Co_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (les teneurs indiquées pour les éléments-hôtes ne sont que des teneurs moyennes). Les concentrations nominales en nickel ont été fixées à y = 0,02 ; 0,05 ; 0,08 pour In et Yb alors que pour le néodyme, des teneurs supérieures à 0,08 ont été envisagées. Rappelons que les concentrations qui sont mentionnées sur les figures correspondent aux concentrations réelles (Tableau 2 Chapitre 3).

A. *Résistivité électrique*

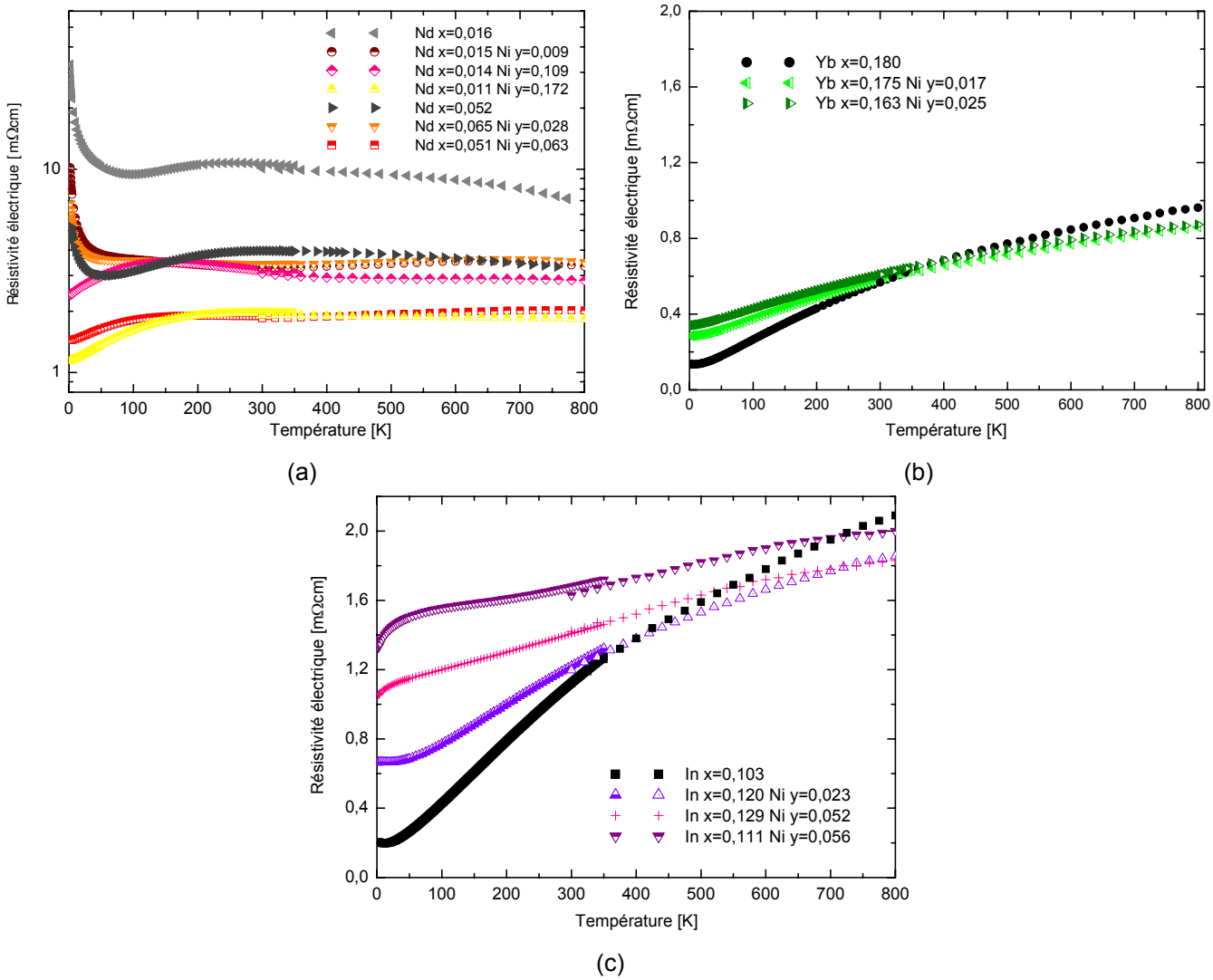
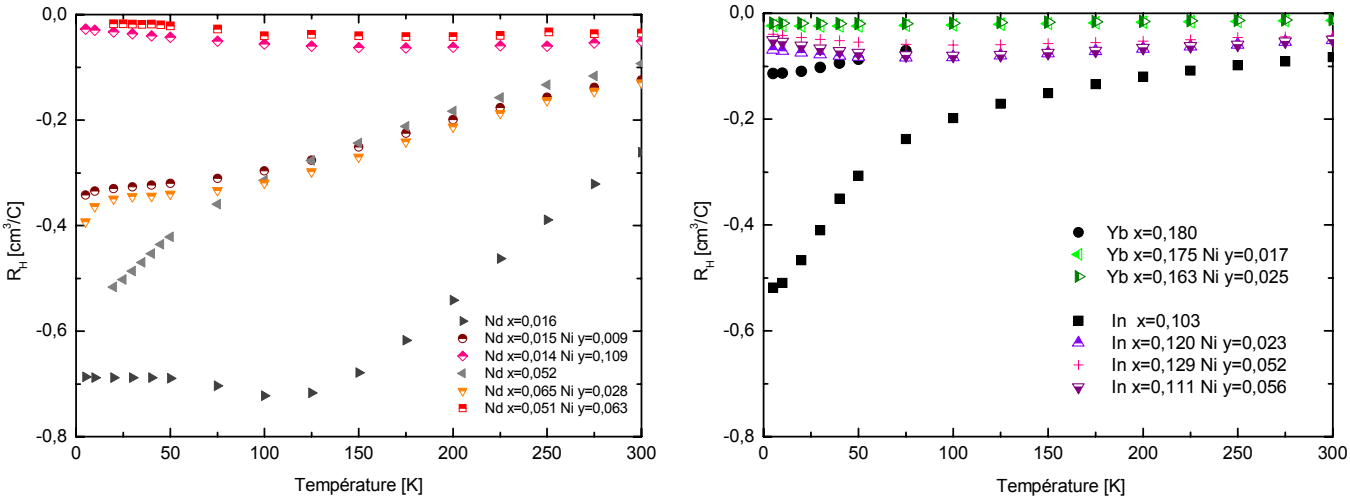


Figure 79 : Dépendances en température de la résistivité des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$: R = Nd (a), R = Yb (b) et R = In (c).

Les variations de la résistivité électrique en fonction de la température sont présentées à la Figure 79 pour les composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$. Concernant les deux séries au néodyme (x ~ 0,01 et x ~ 0,05), on constate que la substitution de cobalt par du nickel conduit à une diminution des valeurs de résistivité, et ce d'autant plus que la teneur en nickel est élevée. A température ambiante, on observe une réduction d'un facteur 5 pour la série x ~ 0,01 et 2 pour la série x ~ 0,05. Le phénomène de localisation perdure pour des concentrations en nickel y < 0,03 alors qu'il s'estompe au-delà. L'influence du nickel sur les propriétés électriques des composés à base d'ytterbium et d'indium apparaît plus complexe que dans les cas précédents. En effet, l'addition de nickel ne diminue la résistivité électrique qu'à haute température : au-delà de 400 K pour la série à l'ytterbium et au-delà de 750 K pour la série à l'indium. On atteint des valeurs de l'ordre de 0,85 mΩ.cm pour les composés à l'ytterbium et de l'ordre de 1,85 mΩ.cm pour les composés à l'indium à T = 800 K. On note que tous les composés à base d' ytterbium et d'indium possèdent un coefficient de température de la résistivité qui est positif pour T > 50 K. Ce comportement est typique d'un gaz d'électrons dégénérés.

B. *Pouvoir thermoélectrique et données galvanomagnétiques*



(a) (b)

Figure 80 : Dépendances en température du coefficient de Hall R_H des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$: R = Nd (a), R = Yb et In (b).

Comme prévu, le coefficient de Hall des échantillons dopés au nickel est négatif dans toute la gamme de température investiguée (Figure 80). De plus, les dépendances en température sont plus faibles que celles des échantillons sans nickel. Puisque le nickel possède un électron de plus que le cobalt, on s'attend à ce que la concentration de porteurs augmente en présence de Ni. Dans un modèle à un seul type de porteur, cela se traduit par une valeur de R_H plus faible (en valeur absolue). On peut remarquer que ces prévisions sont bien respectées dans tous les cas.

Les valeurs de la concentration de porteurs à température ambiante extraites de l'Équation 32 sont portées dans le Tableau 13.

Composition	Densité de porteurs [cm^{-3}]	Mobilité de Hall [$cm^2/V.s$]
Nd x=0,016	2,39 10^{19}	24,5
Nd x=0,015 Ni y=0,009	5,04 10^{19}	37,7
Nd x=0,014 Ni y=0,109	1,24 10^{20}	15,9
Nd x=0,052	6,74 10^{19}	23,4
Nd x=0,065 Ni y=0,028	4,84 10^{19}	37,8
Nd x=0,051 Ni y=0,063	1,78 10^{20}	18,6
Yb x=0,180	2,8. 10^{20}	39,7
Yb x=0,175 Ni y=0,017	4,76 10^{20}	22,5
Yb x=0,163 Ni y=0,025	5,09 10^{20}	20,2
In x=0,103	7,5. 10^{19}	70,3
In x=0,120 Ni y=0,023	1,23 10^{20}	41,5
In x=0,129 Ni y=0,052	1,47 10^{20}	30,1
In x=0,111 Ni y=0,056	1,25 10^{20}	29,6

Tableau 13 **:** Concentration de porteurs de charge et mobilité de Hall pour les composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ à T = 300 K

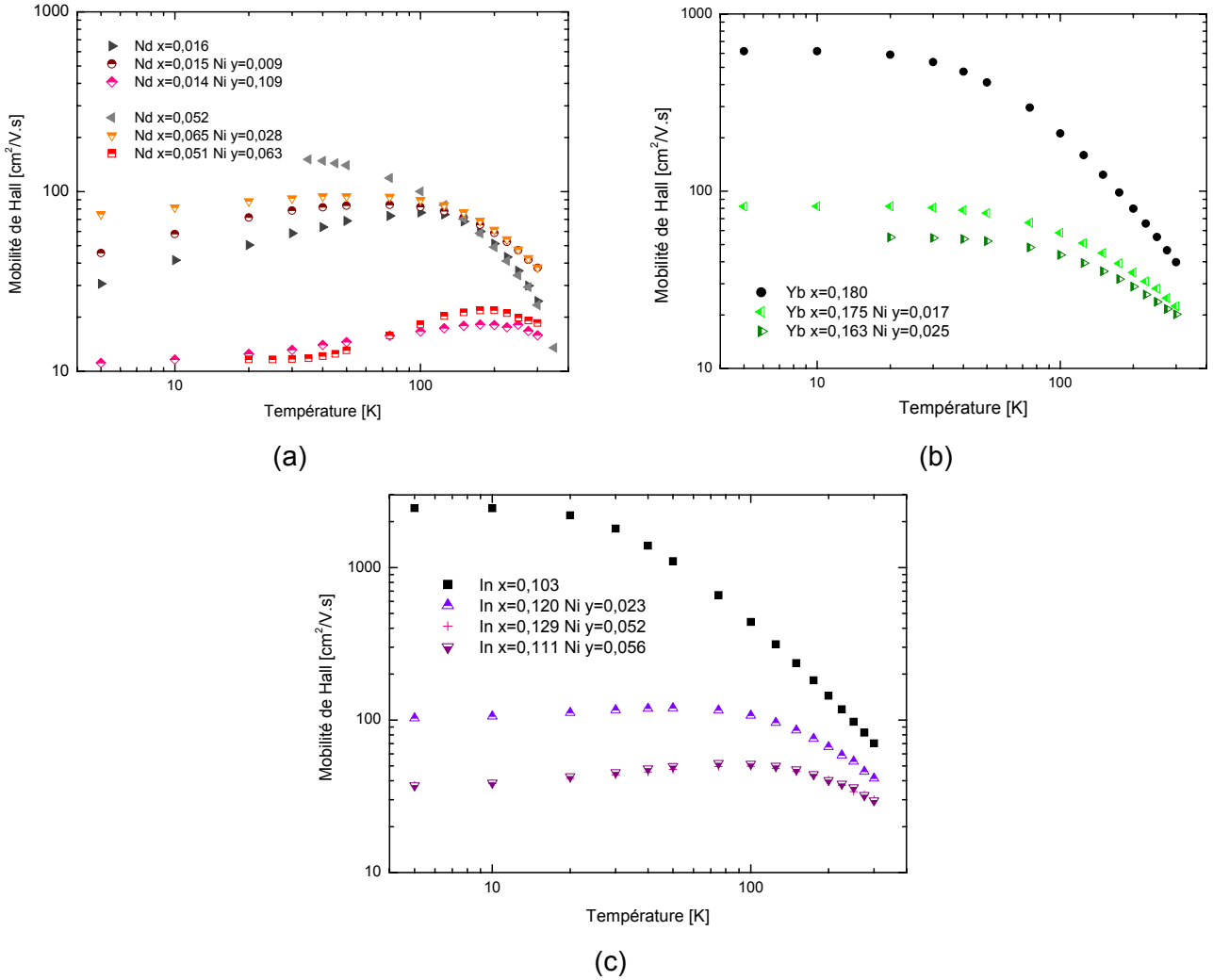


Figure 81 : Dépendances en température de la mobilité des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$: R = Nd (a), R = Yb (b) et R = In (c).

Les variations en température de la mobilité de Hall, μ_H, pour les familles de composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ sont illustrées à la Figure 81 et les valeurs relevées à température ambiante sont portées dans le Tableau 13. D'une manière générale, on constate que la substitution de cobalt par du nickel dégrade la mobilité sur toute la gamme de température. Cette dégradation est d'autant plus marquée que la quantité de nickel ajoutée est importante. Pour T < 100 K, la mobilité est quasi constante pour les composés à l'ytterbium et à l'indium, et elle varie faiblement pour les deux séries de composés au néodyme. Ainsi, les mécanismes de diffusion évoqués pour les échantillons $R_xCo_4Sb_{12}$ restent à priori les mêmes en présence de nickel. La réduction de mobilité observée ici est en bon accord avec les travaux de Dick et al. (2002) [DYC02] sur les composés partiellement remplis avec du baryum. Par contre, il est important de souligner que la présence de nickel ne se traduit pas toujours pas une réduction de la mobilité des porteurs de charge. En effet, Dudkin et Abrikosov (1957) [DUD57] et plus récemment Puyet et al. (2007) [PUY07] ont constaté que la substitution des atomes de cobalt par du nickel résulte en une augmentation de la mobilité des électrons dans les composés $CoSb_3$ et $Ca_xCo_4Sb_{12}$, respectivement. Si les raisons ne sont pas complètement élucidées pour $CoSb_3$, l'augmentation de mobilité dans les composés $Ca_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ a été expliquée en invoquant la présence d'électrons légers (faible masse effective) [PUY07].

Une autre remarque intéressante concerne la dépendance en température des mobilités pour T > 100 K. Dans les composés sans nickel, nous avons vu que μ_H varie comme T^p avec p voisin de –3/2. En présence de nickel, on peut toujours ajuster les variations en température de la mobilité par une loi puissance mais l'exposant p présente des valeurs plus faibles comprises entre –0,6 et –1. Ce changement suggère que la diffusion par les phonons acoustiques n'est plus le mécanisme dominant et qu'un mécanisme de diffusion additionnel intervient dans les échantillons dopés. Puisque le nickel agit comme un donneur d'électron dans ce système, il est raisonnable d'attribuer le mécanisme additionnel aux interactions électrons-impuretés ionisées du nickel.

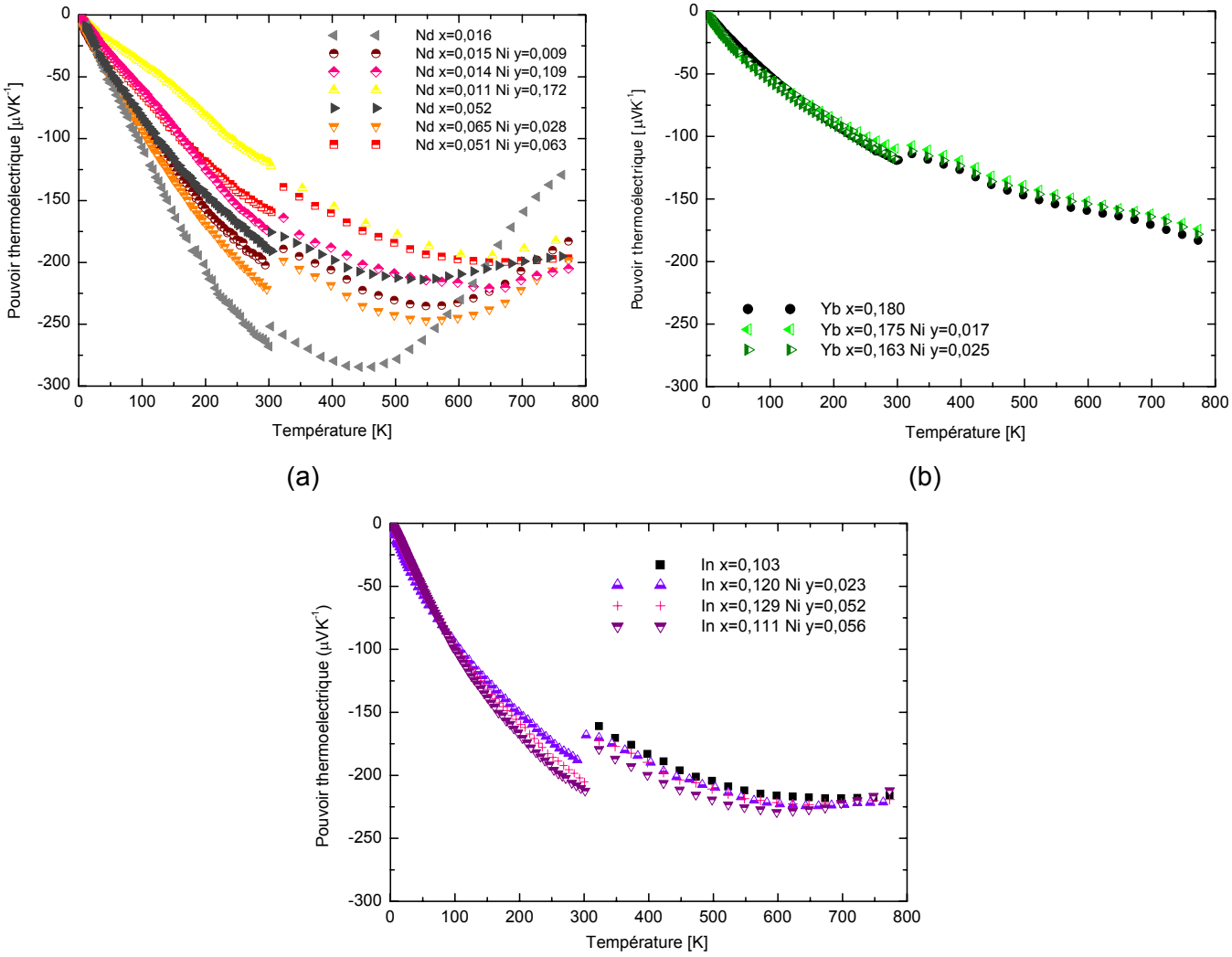


Figure 82 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$: R = Nd (a), R = Yb (b) et R = In (c).

L'influence de l'insertion du nickel sur le pouvoir thermoélectrique est présentée à la Figure 82. Le pouvoir thermoélectrique des échantillons contenant du nickel présente toujours un comportement quasi-linéaire entre 0 et 300 K, comportement qui est consistant avec un gaz d'électrons dégénérés. A plus haute température, les porteurs minoritaires se manifestent et contribuent à diminuer la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique pour les composés au néodyme et les composés à l'indium. Cette influence n'est par contre pas perceptible pour les échantillons partiellement remplis à l'ytterbium en raison d'une concentration d'électrons plus importante, et le pouvoir thermoélectrique continue d'augmenter entre 300 et 800 K. En fait, la chose la plus surprenante concernant ces données est que, bien que la densité de porteurs augmente en présence de nickel comme nous l'avions souligné, les valeurs absolues du pouvoir thermoélectrique conservent des valeurs absolues élevées. Pour la première série des composés au néodyme (x ~ 0,01), le

pouvoir thermoélectrique diminue avec l'addition d'antimoine. Pour la seconde série, le pouvoir thermoélectrique augmente pour un faible « dopage » puis il diminue pour un « dopage » plus important. Dans le cas de la série à l'indium, on observe une augmentation du pouvoir thermoélectrique, alors que dans le cas de l'ytterbium, les valeurs sont presque insensibles à la substitution du cobalt par le nickel. Ces observations, à savoir que le dopage au nickel n'affecte pas les valeurs du pouvoir thermoélectrique, voire les augmente, ont déjà été mentionnées par Dyck et al. (2002) [DYC02] et Puyet et al. [PUY07] dans les composés $Ba_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ et $Ca_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ respectivement.

Ce comportement est tout à fait surprenant mais une explication qualitative peut être déduite à partir de l'expression du pouvoir thermoélectrique d'un semiconducteur non-dégénéré de type n :

$$\alpha = -\frac{k_B}{e}\left(\frac{5}{2} + s - \frac{E_F}{k_B T}\right) \qquad \text{Équation 58}$$

où s est un facteur qui caractérise le mode de diffusion des porteurs de charge (s = -1/2 pour la diffusion par les phonons acoustiques et s = 3/2 pour la diffusion par des impuretés ionisées) et E_F est le niveau de Fermi considéré à partir du bas de la bande de conduction. Bien entendu, l'Équation 58 doit être considérée avec précaution car elle ne s'applique pas aux densités de porteurs présentes dans nos matériaux. Néanmoins, elle a l'avantage de faire ressortir les paramètres physiques essentiels qui gouvernent le pouvoir thermoélectrique et d'autre part elle conduit aux mêmes conclusions que la relation plus rigoureuse qui tient compte de la statistique exacte des porteurs mais qui est plus difficile à exploiter qualitativement. Du fait que les concentrations de nickel soient faibles (excepté peut être pour les deux composés au néodyme fortement « dopés »), on peut en première approximation supposer un schéma de bande rigide. Dans ce modèle, l'augmentation de la densité de porteurs va se traduire par une augmentation du niveau de Fermi conduisant à une diminution du pouvoir thermoélectrique (en valeur absolue) d'après l'Équation 58. D'un autre côté, les données sur la mobilité de Hall pour T > 100 K nous indiquent que les mécanismes de diffusion des porteurs de charge sont modifiés en présence de nickel. On passe d'une diffusion dominée par les phonons acoustiques à une diffusion mixte phonons acoustiques-impuretés ionisées ce qui conduit à augmenter $|\alpha|$ d'après l'Équation 58. Ainsi, ces deux contributions antagonistes peuvent expliquer au moins qualitativement nos résultats sur le pouvoir thermoélectrique des échantillons « dopés » au nickel.

C. *Conductivité thermique et facteur de mérite*

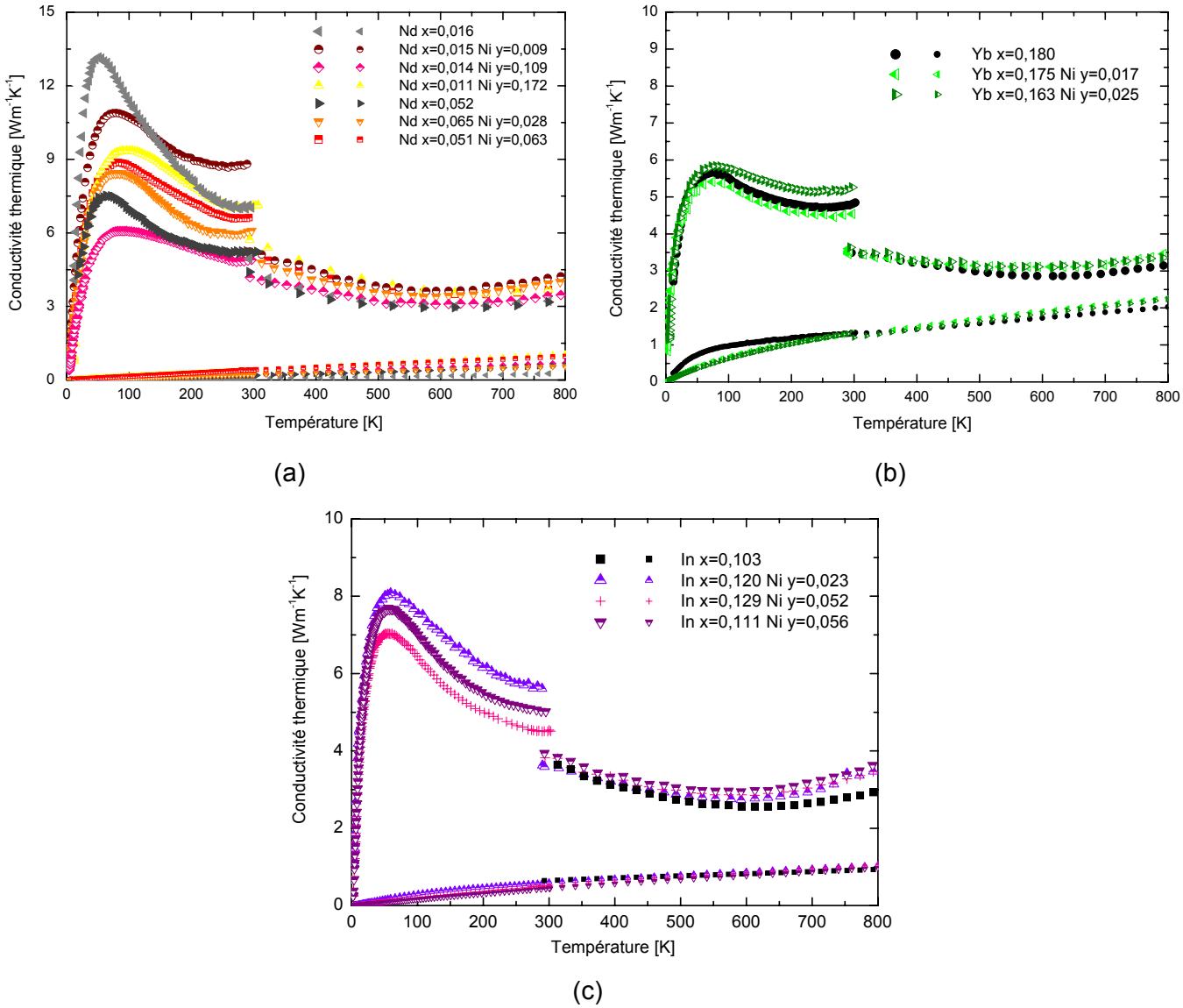


Figure 83 : Dépendance en température des conductivités thermiques totale et électronique des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$: R = Nd (a), R = Yb (b) et R = In (c).

Les propriétés thermiques des composés skutterudites partiellement remplis et « dopés » au nickel sont représentées à la Figure 83 entre 4 et 800 K. Les dépendances en température sont similaires à celles que nous avons évoquées pour les matériaux non substitués. La présence de nickel sur le site du cobalt ne devrait pas beaucoup modifier la diffusion phonons-défauts ponctuels car les masses et la taille des atomes des deux éléments Co et Ni restent très proches. Il se peut que la diffusion phonons-électrons intervienne également compte-tenu de l'augmentation du nombre de porteurs. A température ambiante, nous avions noté que la conductivité thermique de réseau restait largement majoritaire dans les composés au néodyme sans nickel. Cela n'est plus vrai dans les échantillons dopés où la conductivité thermique électronique augmente suite à la réduction

significative de la résistivité électrique. Cette contribution électronique devient même majoritaire à 800 K dans la série de composés à l'ytterbium.

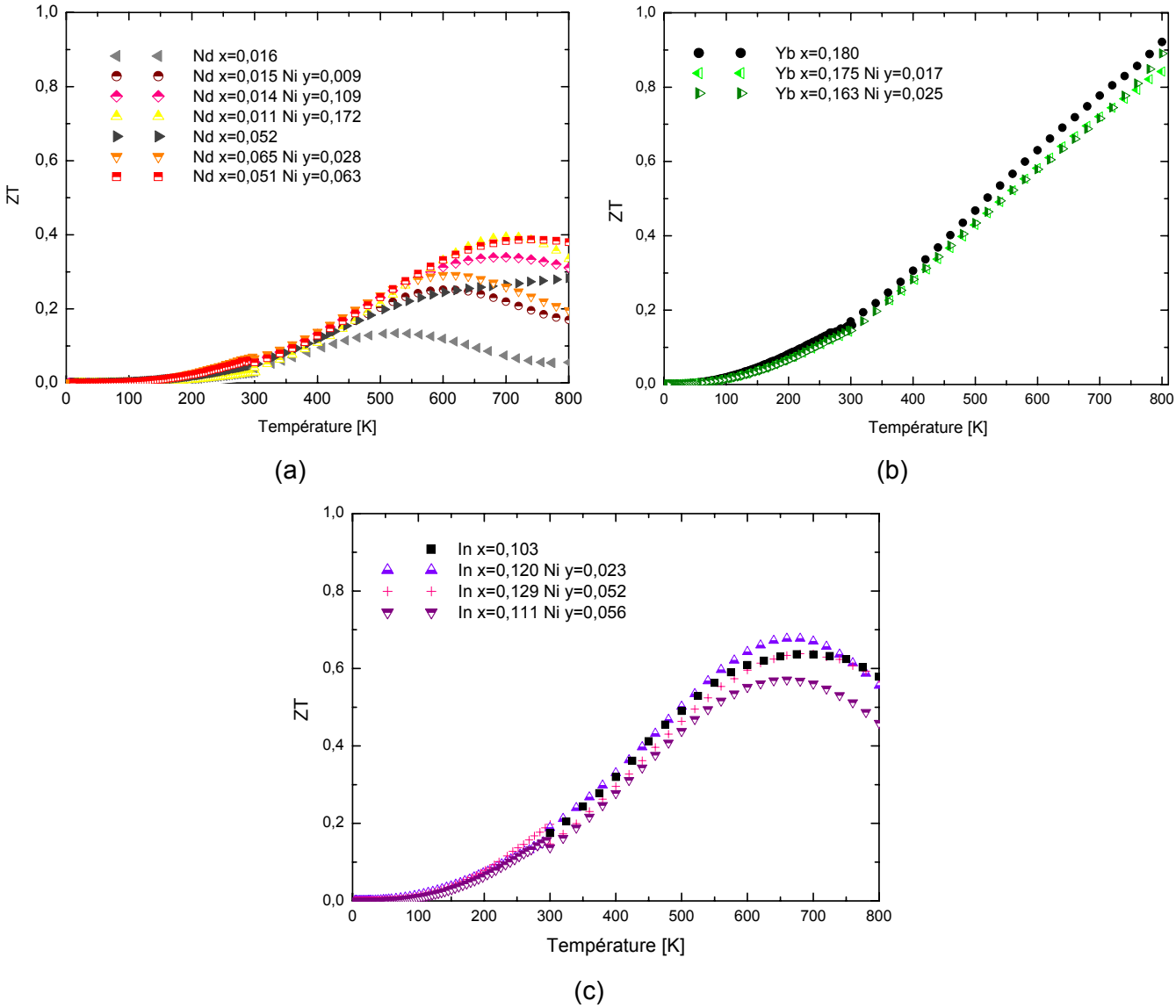


Figure 84 : Dépendance en température des facteurs de mérite adimensionnels ZT des composés $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$: R = Nd (a), R = Yb (b) et R = In (c).

Les variations en température du facteur ZT sont portées sur la Figure 84 pour les différentes séries d'échantillons « dopées » au nickel, dans la gamme 0 - 800 K. La présence de nickel dans les structures $R_xCo_4Sb_{12}$ induit une augmentation du facteur de mérite adimensionnel très nette pour les deux séries au néodyme dans toute la gamme de température. Ainsi pour la série x ~ 0,01, le composé $Nd_{0,011}Co_{4-y}Ni_{0,172}Sb_{12}$ présente un ZT maximal d'environ 0,4 à 720 K, soit une augmentation d'un facteur 3 par rapport aux meilleurs performances de $Nd_{0,016}Co_4Sb_{12}$. Pour la série x ~ 0,05, le composé $Nd_{0,051}Co_{4-y}Ni_{0,063}Sb_{12}$ présente un ZT maximal d'environ 0,4 à 760 K, soit une augmentation d'un facteur 1,5 par rapport à la performance de $Nd_{0,052}Co_4Sb_{12}$ à la même température. Ces

augmentations sont très spectaculaires. Nous retrouvons par cet exemple l'impact extrêmement bénéfique du nickel sur les propriétés de certaines skutterudites. Ce point a déjà été salué à plusieurs reprises dans la littérature [DUD57] [DIC02] [PUY04]. Les résultats sont beaucoup plus mitigés pour ce qui concerne les séries à l'ytterbium et à l'indium. Les valeurs maximales obtenues avec et sans nickel sont dans les deux cas très proches. On relève ainsi ZT ~ 0,90 à 800 K pour le composé $Yb_{0,163}Co_{4-y}Ni_{0,025}Sb_{12}$ et ZT ~ 0,70 à 680 K pour le composé $In_{0,120}Co_{4-y}Ni_{0,023}Sb_{12}$.

IV. Conclusion

La synthèse et la caractérisation des matériaux de type skutterudite $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ réalisées, nous avons étudié l'impact des trois éléments remplisseurs Nd, Yb et In sur les propriétés de transport et sur les propriétés magnétiques. Les trois éléments, une fois insérés dans la structure, lui cèdent des électrons, transformant la conduction initialement due aux trous en conduction électronique. Cette augmentation de la concentration de porteurs de charge contribue à faire baisser la résistivité électrique dans toute la gamme de température. De plus, l'insertion de néodyme, ytterbium ou indium entraîne des masses effectives élevées pour les porteurs de charge, synonymes de pouvoirs thermoélectriques élevés. Comme cela a été prouvé dans le Chapitre III, les atomes-hôtes vibrent autour de leur position d'équilibre centrée dans les cavités de la structure : ils influencent ainsi les propriétés thermiques. Des études complémentaires (magnétisme et calculs de structure électronique) ont également été menées pour cerner les propriétés physiques de ces composés. Les performances thermoélectriques des composés $Nd_xCo_4Sb_{12}$ restent modestes à haute température (ZT ~ 0,3 pour le composé $Nd_{0,052}Co_4Sb_{12}$ à 800 K), tandis que celles de $In_xCo_4Sb_{12}$ et de $Yb_xCo_4Sb_{12}$ sont fort encourageantes, d'autant qu'elles sont obtenues en l'absence de substituant (ZT ~ 0,85 pour le composé $In_{0,180}Co_4Sb_{12}$ à 710 K et ZT ~ 0,95 pour le composé $Yb_{0,180}Co_4Sb_{12}$ à 800 K). L'impact du nickel est très variable en fonction du type d'élément-hôte déjà présent dans la structure. Dans le cas des composés au néodyme, son influence s'avère extrêmement bénéfique. Ainsi, pour la série x ~ 0,01, le composé $Nd_{0,011}Co_{4-y}Ni_{0,172}Sb_{12}$ présente un ZT maximal d'environ 0,4 à 720 K, soit une augmentation d'un facteur trois par rapport aux meilleurs performances de $Nd_{0,016}Co_4Sb_{12}$. Ce résultat est bien plus nuancé avec les composés à l'indium et à l'ytterbium. Des compensations de l'influence du nickel sur les différents paramètres s'opèrent si bien que les valeurs finales de ZT sont peu affectées.

V. Bibliographie

[ANN98] Anno H. et al., Journal of Applied Physics, Vol 83, N° 10, p. 5270, 1998

[BAN99] Bansil A., Kaprzyk S., Mijnarends P.E., Tobola J., *Phys. Rev. B*, **60**, 13396 (1999)

[CAI96] Caillat T., Fleurial J.-P., Borshchevski A., Journal of Crystal Growth, Vol 166, p. 722, 1996

[CAL59] Callaway J., Phys. Rev., Vol 113, p.1046, 1959

[CAL60] Callaway J., Phys. Rev., Vol 120, p.1149, 1960

[CHE00] Chen L., Tang X., Goto T., Hirai T., J. Mater. Res., Vol 15, N° 11, 2000

[DYC02b] Dyck J.S., Chen W., Yang J., Meisner G.P., Uher C., Phys. Rev. B, Vol 65, 115204, 2002

[DIL00b] Dilley N.R. et al., Journal of Applied Pysics, Vol 88, N° 4, p. 1948, 2000

[DUD57] Dudkin L.D., Abrikosov N.K., Sov. J. Inorg. Chem., 2, 212, 1957

[DUD58] Dudkin L.D., Abrikosov N.K., Phys. Solid State, Vol 1, p. 126, 1958

[DYC02] Dyck J.S., Chen W., Uher C., Chen L., Tang X., Hirai T., Vol 91, N° 6, p. 3698, 2002

[GLA64] Glassbrenner C.J., Slack G.A., Phys. Rev., 134, A1058, 1964

[GOL64] Goldsmid H.J., *Thermoelectric refrigeration*, Temple Press, 1964

[GRA03] Grandjean F., Long G., Mahieu B., J. Appl. Phys. 94, 6683, 2003

[HET06] He T. Chen J., Rosenfeld H.D., Subramanian M.A., Chem. Mater, Vol 18, p. 759, 2006

[KAP90] Kaprzyk S. et Bansil A., *Phys. Rev. B*, **42**, 7358 (1990).

[KLE59] Klemens P.G., Proc. Phys. Soc. London, A68, p. 1113, 1959

[KUZ03] Kuznetsov V.L., Kuznetsova L.A., Rowe D.M., J. Phys.: Condens. Matter, Vol 15, p. 5035, 2003

[LAM02] Lamberton G.A. et al., Applied Physics Letters, Vol 80, N° 4, 2002

[LAN52] Landauer R., J. Appl. Phys. **23**, 779, 1952

[MAT96] Matsubara K., Sakakibara T., Notohara Y., Anno H., Shimizu H., Koyanagi T., Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics,p. 96, 1996

[MEI98] Meisner G.P., Morelli D.T., Hu S., Yang J., Uher C., Physical Review Letter, Vol 80, N° 16, P. 3551, 1998

[MOR95] Morelli D. T., et al., Phys. Rev. B, Vol 51, N°15, 1995

[MOR97] Morelli D.T., Meisner G.P., Chen B., Hu S., Uher C., Phys. Rev. B, Vol 56, N° 12, p. 7376, 1997

[NOL98] Nolas G.S., Cohn J.L., Slack G.A., Phys. Rev. B, Vol 58, N° 1, p. 164, 1998

[NOL00] Nolas G.S., et al., Applied Physics Letters, Vol 77, N° 12, 2000

[NOL04] Nolas G.S., Yang J., Takizawa H., Applied Physics Letters, Vol 84, 25, p. 5210, 2004

[PUY04] Puyet M., *Développement de nouveaux matériaux thermoélectriques avancés de structure skutterudite*, thèse INPL, 2004

[PUY05] Puyet M. et al., Journal of Applied Physics, Vol 97, 083712, 2005

[PUY06a] Puyet M. et al., Physical Review B, Vol 73, 035126, 2006

[PUY06b] Puyet M. et al., Journal of Physics Condensed Matter, Vol 18 (49), p 11301, 2006

[PUY07] Puyet M. et al., Physical Review B, Vol 75 (24), N° 245110, 2007

[SAL00] Sales B.C., Chakoumakos B.C., Mandrus D., Phys. Rev. B., Vol 61, N° 4, p. 2475, 2000

[SHA95] Sharp J.W., Jones E.C., Williams R.K., Martin P.M., Sales B.C., *J. Appl. Phys.*, **78**, 1013 (1995).

[SHI04] Shirotani I., et al., J. Phys.: Condens. Matter, Vol 16, p. 7853, 2004

[SIN94] Singh D.J., Pickett W.E., Phys. Rev. B, Vol 50, p. 11235, 1994

[SLA79] Slack G.A., *Solid State Phyics*, Vol 34, 1979

[SET75] Seta J.Y.W., J. Appl. Phys. 46, 5247, 1975

[SOF98] Sofo J.O., Mahan G.D., Phys. Rev. B., Vol 58, p. 15620, 1998

[STO04] Stopa T., Kaprzyk S., Tobola J., J. Phys. Condens. Matter, 16, 4921, 2004

[TAN00] Tanahashi H. et al. Proceedings of the 19th International Conference on Thermoelectrics, Cardiff, p. 94, 2000

[YAN00] Yang J., Meisner G.P., Morelli D.T., Uher C., *Phys. Rev. B*, **63**, 014410 (2000).

[YAN02] Yang J., et al., Phys. Rev. B, Vol 65, 094115, 2002

[YAN03] Yang J. et al., Phys. Rev. B, Vol 67, 165207, 2003

[UHE02] Uher C., Dyck J.S., Proceedings of the 21th International Conference on Thermoelectrics, Pamplona, 2002

[WOJO3] Wojciechowski K.T., Tobola J., Leszczynski J., Journal of Alloys and Compounds, Vol 361, p. 19, 2003

Conclusion générale

Après une longue période de stagnation, la thermoélectricité a connu ces quinze dernières années un regain d'intérêt et d'activité à l'échelle mondiale. Ceci a été essentiellement motivé par la découverte de nouveaux matériaux possédant des performances accrues. C'est dans ce contexte que se situe ce travail de thèse avec l'étude des propriétés structurales et thermoélectriques des composés skutterudites de formule générale $R_xCo_4Sb_{12}$ et $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb et In).

Une partie importante et incontournable de ce travail a consisté à synthétiser puis à caractériser structuralement et chimiquement ces nouveaux matériaux. En nous appuyant sur des techniques de métallurgie de poudres, nous avons réussi à maîtriser leur synthèse. Grâce à l'analyse combinée de la diffraction des rayons X et de la microsonde de Castaing, nous avons déterminé quelles étaient, dans le cadre de nos conditions expérimentales, les limites de solubilité des atomes R dans la maille du composé binaire du $CoSb_3$. Elles s'élèvent à x ~ 0,18 pour l'ytterbium et l'indium alors que pour le néodyme, cette valeur n'est que de x ~ 0,05-0,06. Concernant les compositions nominales, nous avons essayé de fixer la teneur x et de faire varier le taux de nickel y. Dans ce cas de figure, le maintien d'un taux x constant s'est avéré être une tâche délicate, particulièrement dans le cas du néodyme. Dans le cas de l'ytterbium, la position centrale de cet élément dans les cages de la structure a été confirmée à l'aide de la diffraction des neutrons et d'un affinement par la méthode de Rietveld. Nous avons notamment montré la forte propension de l'ytterbium à osciller autour de sa position d'équilibre, comme en témoignent les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique de l'ytterbium par rapport à ceux du cobalt et de l'antimoine. Des informations complémentaires sur la structure de cette skutterudite partiellement remplie ainsi que sur la dynamique du réseau ont également pu être extraites.

La seconde étape de ce travail a consisté en l'étude des propriétés physiques des matériaux $R_xCo_4Sb_{12}$ et $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb et In). Ces propriétés incluent les propriétés électriques, thermiques, galvanomagnétiques et magnétiques. Par le biais de précieuses collaborations, nous avons été en mesure de déterminer ces propriétés dans une très vaste gamme de températures allant de 2 à 800 K. Les mesures dites basses températures (2 – 300 K) ont permis de mieux comprendre les phénomènes physiques qui régissent les propriétés de transport. Les mesures dites hautes températures (300 – 800 K) nous ont conduit à scruter le domaine d'utilisation des matériaux pour la conversion d'énergie.

Nous nous sommes tout d'abord penchés sur l'effet de l'insertion des éléments Nd, Yb et In dans les cages de la structure binaire $CoSb_3$. Les trois éléments se comportent comme des donneurs d'électrons qui transforment la conduction de type lacunaire de la matrice $CoSb_3$ en une conduction par les électrons. Les mesures galvanomagnétiques nous ont montré que l'insertion des éléments permettait d'augmenter la concentration des porteurs de charge mais diminuait leur mobilité. Les valeurs du pouvoir thermoélectrique de ces matériaux sont restées élevées du fait des fortes masses effectives des porteurs de charge. Les valeurs de la résistivité électrique diffèrent grandement selon la nature de l'atome inséré : bien que diminuées par rapport au composé binaire, elles restent élevées pour les composés au néodyme mais sont plus faibles pour les composés à l'indium et à l'ytterbium. Quelle que soit sa nature, l'insertion d'un élément-hôte permet de réduire significativement la conductivité thermique de réseau, comme nous pouvions nous y attendre suite à la forte valeur du paramètre d'agitation thermique obtenu dans le cas de l'ytterbium. Le rôle que joue la diffusion des phonons par les défauts ponctuels et la diffusion résonante des phonons dans la réduction de la conductivité thermique de réseau des matériaux $R_xCo_4Sb_{12}$ (R = Nd, Yb) a été évalué par un modèle théorique. Une analyse complexe des variations de la conductivité thermique avec la température a permis de quantifier les mécanismes des diffusion de phonons en tenant compte de la taille des grains, des défauts ponctuels, du processus Umklapp et des oscillations dissipatives associées aux éléments insérés dans les cages de la structure $CoSb_3$. Des calculs de structure de bande et des mesures magnétiques ont permis d'étoffer notre connaissance des propriétés physiques des composés à l'indium et à l'ytterbium. Les mesures hautes températures confirment les tendances relevées aux basses températures et élément nouveau, elles montrent l'influence des porteurs minoritaires pour les matériaux présentant les densités de porteurs les plus faibles. Quel que soit le type d'élément inséré, l'augmentation de sa teneur contribue de façon bénéfique à la valeur du facteur de mérite adimensionnel. Les performances maximales atteintes sont ainsi de ZT ~ 0,3 pour le composé $Nd_{0,052}Co_4Sb_{12}$ à 800 K, ZT ~ 0,85 pour le composé $In_{0,180}Co_4Sb_{12}$ à 710 K et ZT ~ 0,95 pour le composé $Yb_{0,180}Co_4Sb_{12}$ à 800 K.

L'optimisation de ces matériaux a également été considérée via la substitution de cobalt par du nickel. L'impact de cette substitution a été étudié sur quatre séries de composés présentant des teneurs x ~ 0,01 et 0,05 en néodyme , x ~ 0,17 en ytterbium et x ~ 0,11 en indium. Nous avons montré que la substitution de cobalt par du nickel a pour effet d'augmenter la densité des électrons tout en modifiant les mécanismes de diffusion de ceux-ci. Les mécanismes de diffusion deviennent en fait plus complexes que dans le cas des composés partiellement remplis : à la diffusion par les phonons acoustiques s'ajoute la diffusion par les impuretés ionisées. Ces deux phénomènes ont des impacts antagonistes

sur le pouvoir thermoélectrique si bien que les valeurs de celui-ci ne sont pas affectées de façon significative. L'introduction de défauts ponctuels dus aux atomes de nickel donne lieu à une diminution de la conductivité thermique de réseau résultant d'une diffusion accrue des phonons. Toutefois, ce résultat est contrecarré par l'augmentation de la conductivité thermique électronique due à l'accroissement du nombre de porteurs. L'impact du nickel sur les performances thermoélectriques de nos composés est au final très variable en fonction du type d'élément-hôte déjà présent dans la structure. Dans le cas du néodyme, l'influence de nickel s'avère extrêmement bénéfique. Ce résultat est bien plus nuancé pour les composés à l'indium et à l'ytterbium. Des compensations de l'influence du nickel sur les différents paramètres s'opèrent si bien que les performances thermoélectroniques du matériau ne sont guère accrues.

Annexe A : Microsonde de Castaing description instrumentale et méthode

Issu du travail de Raymond Castaing (1951), la microsonde est un MEB spécialisé dans la microanalyse quantitative. Similairement à ce qui se passe dans un MEB, l'excitation de la matière s'effectue au moyen d'un faisceau d'électrons dits primaires. Leur interaction avec la matière, qu'elle soit de nature élastique ou inélastique, provoque de nombreux phénomènes. Parmi ceux-ci on compte notamment l'émission d'électrons secondaires qui permettent d'obtenir des images révélant le contraste topographique de la surface étudiée. D'autres types d'électrons, dits rétrodiffusés (Back Scattered Electrons, imagerie BSE) sont émis. Leur quantité est proportionnelle au numéro atomique Z de chaque élément. Ils permettent ainsi d'obtenir des cartographies où la brillance est proportionnelle au Z des éléments présents.

La spécificité de la microsonde réside en l'analyse des photons X émis par la matière suite au réarrangement du cortège électronique de la matière. Le spectre X ainsi émis est caractérisé par un spectre continu (« brehmsstrahlung ») et par des raies caractéristiques des éléments présents dans la matière. L'analyse de ces raies est réalisée au sein de l'appareil qui nous intéresse par dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy, WDS). La sonde est en effet munie de plusieurs spectromètres à sélection de longueur d'onde. Chacun consiste en un cristal monochromateur courbé qui permet de réfléchir sélectivement, au sein du rayonnement X polychromatique émis par l'échantillon, une longueur d'onde (caractéristique d'une raie d'émission) vers un compteur proportionnel à flux gazeux qui mesure l'intensité de ce rayonnement (voir le schéma de principe de l'appareil ci-dessous).

Réaliser une analyse quantitative revient à relier l'intensité détectée I_e à la concentration C_e de l'élément concerné dans l'échantillon. Ceci nécessite l'étalonnage préalable du détecteur par le biais d'un échantillon témoin dans lequel la concentration C_t de l'élément à analyser est connue, et est reliée à une intensité I_t. On a alors la relation $C_e/C_t=k \times I_e/I_t$ avec k un coefficient dépendant de l'environnement de l'élément dans l'échantillon. Celui-ci tient compte de l'interaction des électrons avec la matrice, de l'absorption des photons par la matrice et de la fluorescence : ces phénomènes sont connus sous le nom d'effet d

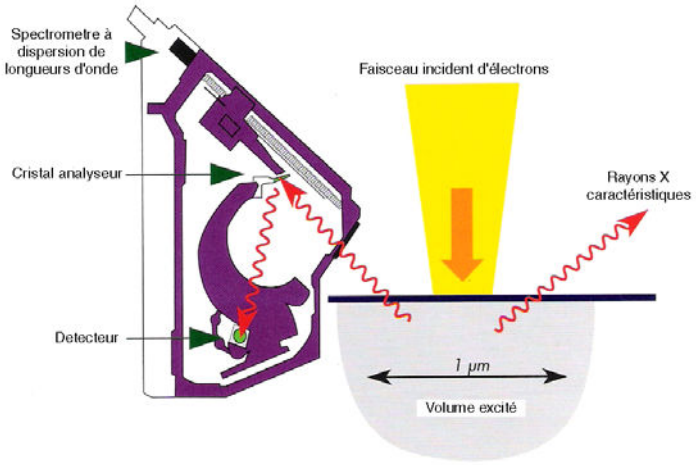


Schéma de principe de la microsonde de Castaing

Annexe B : définitions relatives à la méthode de Rietveld

La méthode d'ajustement de Rietveld, mise au point par H.M. Rietveld en 1968, est particulièrement intéressante puisqu'elle tient compte de l'ensemble des points du diffractogramme, et pas seulement de la position des pics comme c'est le cas dans la méthode d'affinement des diffractogrammes de rayons X. Le principe de cette méthode est la comparaison du diffractogramme obtenu avec un diffractogramme simulé. Celui-ci est établi à partir d'un grand nombre de paramètres instrumentaux, et de paramètres liés à la cristallographie de l'échantillon que l'on peut définir, puis ajuster : groupe d'espace, positions atomiques, paramètre de maille, facteurs d'agitation thermique…Le but est alors de minimiser au maximum l'écart entre les deux diffractogrammes par la méthode des moindres carrés, les paramètres entrés étant alors assimilés à ceux de la structure étudiée. Lors de l'ajustement entre le profil expérimental et le profil calculé, on cherche à minimiser la différence

$$D = \Sigma\, w(2\theta)\, |\, y_{exp}\,(2\theta) - y_{calc}\,(2\theta)\,|^2$$

où y_{exp} (2θ) est la valeur de l'intensité expérimentale au point 2θ, y_{calc} (2θ) est la valeur calculée et $w(2\theta) = 1 / y_{exp}\,(2\theta)$.

La qualité de l'ajustement est évaluée au travers de différentes grandeurs appelées « facteurs de confiance » : le facteur de profil R_p, le facteur de profil pondéré R_{wp}, le facteur « expected » R_{exp} et le « Goodness of Fit » χ^2.

Le facteur de profil R_p vaut

$$R_p = \Sigma\, |\, y_{exp}\,(2\theta) - y_{calc}\,(2\theta)\,|^2 / \Sigma\, |\, y_{exp}\,(2\theta)\,|$$

Le facteur de profil pondéré R_{wp} est quant à lui défini par

$$R_{wp} = \sqrt{(\, \Sigma\, |\, y_{exp}\,(2\theta) - y_{calc}\,(2\theta)\,|^2 / \Sigma\, w(2\theta)\, |\, y_{exp}\,(2\theta)\,|^2)}$$

Le facteur R_{exp} est défini par

$$R_{exp} = \sqrt{(N - P)\ / \Sigma\, w(2\theta)\, y_{exp}\,(2\theta)^2)}$$

où N est le nombre de points expérimentaux et P le nombre de paramètres ajustés.

Enfin, le « Goodness of Fit » χ^2 est défini par

$$\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp})^2$$

Ces différents critères d'affinement sont très importants pour l'estimation de la qualité de l'ajustement mais ce sont des nombres « aveugles ». Il est avant tout nécessaire de comparer graphiquement les diagrammes théoriques et expérimentaux et de vérifier que les différents paramètres d'ajustement ne prennent pas des valeurs aberrantes même si mathématiquement elles optimisent l'ajustement.

Annexe C : Mesure de la vitesse du son dans un matériau par ultrasons

A partir de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans un matériau, il est possible de calculer la vitesse moyenne de propagation du son dans ce matériau, mais aussi les constantes élastiques le caractérisant. Les ondes ultrasonores sont générées par un transducteur à contact constitué d'une céramique piézo-électrique. Deux transducteurs spécifiques sont en fait utilisés : un transducteur émettant des ondes longitudinales et un transducteur émettant des ondes transversales. La différence entre ces deux transducteurs réside dans le mode d'excitation du matériau (orientation différente du piézo-électrique). Le transducteur longitudinal sollicite le matériau perpendiculairement à la surface de contact (compression) tandis que le transducteur transversal sollicite la matériau parallèlement à la surface de contact (cisaillement). Un logiciel permet de visualiser les ondes ultrasonores sous forme d'écho, et il permet également de mesurer l'intervalle de temps Δt entre deux échos successifs. Connaissant l'épaisseur de l'échantillon, on remonte ainsi facilement aux vitesses transverse v_T et longitudinale v_L et la vitesse moyenne du son dans le matériau est alors obtenue au moyen de la formule

$$v = \frac{2v_T + v_L}{3}$$

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Claude GODART, Directeur de Recherche, Institut des Sciences Chimiques Seine-Amont, Thais

Monsieur Jacques NOUDEM, Maître de Conférences, ENSICAEN, Caen

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame DA ROS Véronique

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb et In)"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 20 mai 2008.
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY -

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb et In)

Résumé

Dans le cadre du regain d'activité pour la thermoélectricité, les matériaux skutterudite suscitent un vif intérêt du fait de leurs performances dans la gamme de température 400-800 K. L'étude des propriétés structurales et thermoélectriques de triantimoniures de cobalt partiellement remplies au néodyme, à l'ytterbium ou à l'indium, et partiellement substituées au nickel a ainsi été menée. Des composés denses et homogènes ont été obtenus via une technique de métallurgie des poudres. L'analyse conjointe des résultats de diffraction des rayons X et de microsonde de Castaing a permis de déterminer les limites de solubilité x des éléments remplisseurs dans Co_4Sb_{12} : ainsi, x_{Nd} ~ 0,05 – 0,06, et x_{Yb} ~ x_{In} ~ 0,18. Dans le cas de l'ytterbium, nous avons montré par diffraction de neutrons sur poudre que ces atomes sont localisés au centre des cavités de la structure et qu'ils présentent un paramètre de déplacement atomique élevé. Les propriétés électriques (résistivité électrique, pouvoir thermoélectrique, effet Hall) et thermiques (conductivité thermique) ont été scrutées sur une vaste gamme de température (2 à 800 K). L'analyse des mesures, entre 2 et 800 K, a montré que plus la teneur en élément inséré est élevée, plus celui-ci a un impact bénéfique sur les propriétés thermoélectriques. Les performances maximales atteintes s'élèvent ainsi à ZT ~ 0,3 pour le composé $Nd_{0,052}Co_4Sb_{12}$ à 800 K, ZT ~ 0,9 pour le composé $In_{0,180}Co_4Sb_{12}$ à 710 K et ZT ~ 1 pour le composé $Yb_{0,180}Co_4Sb_{12}$ à 800 K. L'optimisation de ces matériaux a alors été considérée via la substitution partielle du cobalt par du nickel. Nous avons montré que la présence de nickel augmente la concentration de porteurs de charge et modifie les mécanismes de diffusion onde ceux-ci. Dans le cas des composés partiellement remplis au néodyme, son impact sur les propriétés thermoélectriques est très bénéfique. Pour les composés à l'indium et à l'ytterbium, des compensations de l'influence du nickel sur les différents paramètres s'opèrent si bien que les performances thermoélectroniques globales du matériau ne présentent pas d'amélioration significative.

Mots-clés : thermoélectricité, skutterudite, propriétés de transport

Transport properties of thermoelectric skutterudite compounds $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R = Nd, Yb and In)

Abstract

In a context of renewed interest in thermoelectric compounds, skutterudite materials are an interesting target because of their good performances in the temperature range 400-800 K. The study of structural and thermoelectric properties of cobalt triantimonides partially filled with neodymium, ytterbium and indium, and partially substituted with nickel, has been undertaken. Dense and homogeneous samples have been obtained using a powder metallurgy technique. The joint analysis of X-ray diffraction and electroprobe microanalysis led to the determination of the solubility limit of the filler elements: x_{Nd} ~ 0,05 – 0,06, and x_{Yb} ~ x_{In} ~ 0,18. For ytterbium, we were able to prove by powder neutron diffraction technique that the atoms are localized at the centre of the structure and that they have a very high atomic displacement parameter. Electrical properties (electrical resistivity, thermal conductivity, Hall effect) and thermal properties (thermal conductivity) have been investigated on a very large range of temperature (2 to 800K). The exploitation of the measurements showed that the higher the quantity of each insertion element, the greater its beneficial impact on the thermoelectric properties. The best performances have been reached with ZT ~ 0,3 for $Nd_{0,052}Co_4Sb_{12}$ at 800 K, ZT ~ 0,9 in the case of $In_{0,180}Co_4Sb_{12}$ at 710 K and ZT ~ 1 for $Yb_{0,180}Co_4Sb_{12}$ at 800 K. An optimisation was considered using the partial substitution of cobalt by nickel. The impact of nickel on the thermoelectric performances on ternary compounds was very different depending on the element. In the case of neodymium, the presence of nickel modified the diffusion mechanism of the carriers and its impact was very beneficial. For indium and ytterbium, the impact of nickel did not lead to any significant improvement.

Keywords : thermoelectricity, skutterudite, transport properties

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES MATÉRIAUX - UMR 7556
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy
Parc de Saurupt – CS 14234
54042 Nancy Cedex