



**HAL**  
open science

# Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de transport de composés de type $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$

Christophe Candolfi

► **To cite this version:**

Christophe Candolfi. Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de transport de composés de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL041N . tel-01753022

**HAL Id: tel-01753022**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753022v1>**

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.



## 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](mailto: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.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

**Christophe CANDOLFI**

pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine**

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

---

## **Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de transport de composés de type $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$**

---

Soutenue publiquement le lundi 06 octobre 2008

Membres du jury :

Mr Jean-Marie DUBOIS	Président
Mr Claude GODART	Rapporteur
Mr Antoine MAIGNAN	Rapporteur
Mr Jiri HEJTMANEK	Examinateur
Mr Bernard MALAMAN	Examinateur
Mr Janusz TOBOLA	Examinateur
Mr Bertrand LENOIR	Directeur de thèse
Mme Anne DAUSCHER	Co-directeur de thèse
Mr Michel AMIET	Invité

## **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 (ENSMN). Je remercie vivement les professeurs Michel Piecuch et Hubert Scherrer, directeur du laboratoire lorsque j'ai débuté ma thèse et directeur de l'équipe « Matériaux à propriétés thermoélectriques », de m'avoir accueilli au sein du LPM.*

*C'est un immense honneur et un plaisir que me fait Mr Jean-Marie Dubois, directeur de recherche au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'ENSMN et futur directeur de l'Institut Jean Lamour, en acceptant de présider mon jury de thèse. Je remercie également le réseau d'excellence Complex Metallic Alloys (CMA) dont Mr Dubois est le directeur et qui, en finançant de nombreux déplacements à travers toute l'Europe, m'a permis de mener à bien mes travaux de recherche.*

*Je remercie également Messieurs Claude Godart, directeur de recherche au Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares de Thiais et Antoine Maignan, directeur du Laboratoire CRISMAT de Caen d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ainsi que pour leurs nombreuses et pertinentes remarques.*

*Aucun travail de ce type ne peut être le fruit d'une seule personne et dans cette aventure, je remercie vivement Mr Jiri Hejtmanek, directeur de recherche à l'Institut de Physique de Prague pour les innombrables mesures à basse température, pour son aide lors de l'analyse des résultats et pour son accueil chaleureux à Prague. Je tiens également à remercier Mr Janusz Tobola, professeur à l'Université de Science et Technologie de Cracovie, pour les calculs de structure de bande électronique et pour les nombreuses discussions que nous avons eues au cours de ces trois années. Une grande partie de ce travail n'aurait pu avoir lieu sans l'aide de Mr Bernard Malaman, professeur au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) de l'université Henri Poincaré à Nancy, à qui j'adresse un immense merci pour son aide et pour m'avoir appris l'art de l'affinement des spectres de diffraction. Je remercie grandement ces trois collaborateurs pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude pour mes directeurs de thèse, Mme Anne Dauscher et Mr Bertrand Lenoir, pour leur accueil au sein de leur équipe et pour avoir*

*guidé mes travaux tout au long de ces trois années. Ce fut un réel honneur de pouvoir travailler avec vous dans une ambiance conviviale et dynamique, marque de fabrique de l'équipe !*

*Je remercie la Délégation Générale de l'Armement (DGA) d'avoir financé cette thèse et plus particulièrement Mr Michel Amiet pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.*

*Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes du Laboratoire de Physique des Matériaux ou des laboratoires avec lesquels nous avons collaboré et qui ont contribué à ce travail. Merci à Marie-Cécile De Weerd (LSG2M) pour sa disponibilité et son aide, à Christine Bellouard (LPM) pour toutes les mesures magnétiques et galvanomagnétiques à basse température, à Moukrane Dehmas (LSG2M) pour les mesures de diffusivité thermique, à Emmanuel Guilmeau (CRISMAT) pour les mesures de pouvoir thermoélectrique à haute température, à Eva Santava (Prague) pour les mesures de chaleur spécifique, à Simon J. Clarke et Ron I. Smith (Oxford) pour la diffraction de neutrons, Pierre Delcroix pour les mesures Mössbauer et à Michaël Marek Koza et Marc de Boissieu (ILL) pour la diffusion inélastique des neutrons. Mention spéciale pour les membres de l'équipe et toutes celles et ceux qui se sont succédés au cours de ces trois années : Philippe Masschelein (LPM), grand supporter devant l'éternel de l'OM (ne t'inquiètes pas Philippe, personne n'est parfait...), pour son aide précieuse et sa bonne humeur légendaire, ma fidèle collègue Véronique Da Ros et son non moins fidèle compagnon Xavier Bourgoïn ainsi que la petite dernière, Caroline Chubilleau qui débute sa thèse, pour leur bonne humeur et tous les bons moments que nous avons passés, Juliusz Leszczynski et Kryzstof Mars pour leur précieux conseils, Clément Kouadio et son mentor Olivier Boffoué pour leur gentillesse lors de leurs visites et Sylvain Wéber pour son aide.*

*Un grand merci final à toute l'équipe et à tous nos collaborateurs pour tous les grands moments de convivialité et de fêtes que nous avons pu partager tous ensemble.*

*Bien évidemment, je ne saurais oublier mes parents et toute ma famille qui m'ont toujours soutenu au cours de mes études et à qui je dédie ce manuscrit.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>Chapitre I : Introduction à la thermoélectricité</b>	4
<b>I) LES EFFETS THERMOELECTRIQUES</b>	4
<i>I-1) Aspects historiques</i>	4
<i>I-2) Eléments de thermodynamiques des processus irréversibles (TPI)</i>	5
<i>I-3) Equations fondamentales</i>	6
<b>II) FACTEUR DE MERITE ADIMENSIONNEL</b>	8
<b>III) OPTIMISATION DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES</b>	12
<i>III-1) Sélection des matériaux</i>	12
<i>III-2) La conductivité thermique</i>	16
<b>CONCLUSION</b>	19
<b>Chapitre II : Les matériaux thermoélectriques</b>	20
<b>INTRODUCTION</b>	20
<b>I) MATERIAUX THERMOELECTRIQUES CONVENTIONNELS</b>	21
<b>II) APPROCHES NON CONVENTIONNELLES</b>	22
<i>II-1) Structure de basse dimension</i>	22
<i>II-2) Les nouvelles familles de matériaux</i>	24
1) <i>Les oxydes métalliques</i>	24
2) <i>Les phases semi-Heusler</i>	26
3) <i>Les clathrates</i>	27
4) <i>Les skuttérudites</i>	32
5) <i>Les phases de Zintl</i>	36
6) <i>Les composés de type <math>T_3E_7</math></i>	38
<b>CONCLUSION</b>	45

## **Chapitre III : Synthèse et caractérisation physico-chimique** 47

<b>INTRODUCTION</b>	47
<b>I) SYNTHÈSE DES COMPOSÉS</b>	48
<b>II) CARACTÉRISATION STRUCTURALE : DIFFRACTION DES RAYONS X</b>	52
<b>III) CARACTÉRISATION CHIMIQUE</b>	57
<i>III-1) Microscope électronique à balayage (EDAX)</i>	57
<i>III-2) Microsonde de Castaing</i>	60
<b>IV) DIFFRACTION DES NEUTRONS ET SPECTROSCOPIE MOSSBAUER</b>	63
<i>IV-1) Etude du composé binaire <math>Mo_3Sb_7</math></i>	65
<i>IV-2) Etude des composés du type <math>Mo_3Sb_{7-x}Te_x</math></i>	74
<i>IV-3) Etude des composés du type <math>Mo_{3-y}Ru_ySb_7</math></i>	78
<i>IV-4) Etude des composés du type <math>Mo_{3-z}Fe_zSb_7</math></i>	85
<i>IV-5) Spectroscopie Mössbauer</i>	88
<b>CONCLUSION</b>	91

## **Chapitre IV : Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques, thermodynamiques, magnétiques et galvanomagnétiques** 93

<b>INTRODUCTION</b>	93
<b>I) MESURES THERMOELECTRIQUES A BASSE TEMPERATURE</b>	94
<i>I-1) Principe des mesures</i>	94
1) <i>La résistivité électrique</i>	94
2) <i>La conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique</i>	95
<i>I-2) Dispositif et protocole expérimental</i>	97
<b>II) MESURES DE LA CHALEUR SPECIFIQUE A BASSE TEMPERATURE</b>	99
<b>III) MESURES GALVANOMAGNETIQUES ET MAGNETIQUES A BASSE TEMPERATURE</b>	101
<i>III-1) Mesures de magnétorésistance et d'effet Hall : principe et protocole expérimental</i>	101
<i>III-2) Mesures magnétiques</i>	103
<b>IV) MESURES THERMOELECTRIQUES A HAUTE TEMPERATURE</b>	104
<i>IV-1) La résistivité électrique par la méthode de Van der Pauw</i>	104
<i>IV-2) Le pouvoir thermoélectrique</i>	106
<i>IV-3) La conductivité thermique</i>	107
<b>V) COMPARAISON DES MESURES</b>	111

<b>Chapitre V : Structure de bande et propriétés de transport du composé <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_7</math> et des composés ternaires et quaternaires <math>\text{Mo}_{3-y}\text{T}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> (T = Ru, Fe)</b>	113
<b>INTRODUCTION</b>	114
<b>I) STRUCTURE DE BANDE ELECTRONIQUE ET PROPRIETES DE TRANSPORT DU COMPOSE <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_7</math></b>	115
I-1) <i>Structure de bande électronique</i>	115
I-2) <i>Propriétés de transport du composé <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_7</math> à basse température</i>	121
I-3) <i>Propriétés de transport du composé <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_7</math> à haute température</i>	143
I-4) <i>Propriétés supraconductrices du composé <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_7</math></i>	146
<b>II) STRUCTURE ELECTRONIQUE, PROPRIETES DE TRANSPORT ET PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> ET <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7</math></b>	158
II-1) <i>Structure de bande électronique</i>	158
II-2) <i>Propriétés thermoélectriques des composés <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> et <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7</math> à basse température</i>	168
II-3) <i>Susceptibilité magnétique et chaleur spécifique des composés <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> et <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7</math> à basse température</i>	175
II-4) <i>Propriétés thermiques des composés <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> et <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7</math></i>	180
II-5) <i>Propriétés thermoélectriques des composés <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> et <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7</math> à haute température</i>	184
<b>III) STRUCTURE ELECTRONIQUE, PROPRIETES THERMOELECTRIQUES ET MAGNETIQUES DES COMPOSES <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></b>	189
III-1) <i>Structure de bande des composés <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></i>	189
III-2) <i>Propriétés magnétiques des composés <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></i>	192
III-3) <i>Chaleur spécifique des composés <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></i>	193
III-4) <i>Propriétés thermoélectriques des composés <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></i>	197
<b>IV) PROPRIETES MAGNETIQUES ET THERMOELECTRIQUES DES COMPOSES QUATERNAIRES <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math>, <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> ET <math>\text{Mo}_{3-y-z}\text{Ru}_y\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></b>	204
IV-1) <i>Etude des composés <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math></i>	204
1) <i>Susceptibilité magnétique</i>	204
2) <i>Propriétés thermoélectriques</i>	205
IV-2) <i>Propriétés thermoélectriques des composés <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> et <math>\text{Mo}_{3-y-z}\text{Ru}_y\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></i>	209
<b>CONCLUSION</b>	213
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	215
<b>ANNEXE 1 : DIFFRACTION DES RAYONS X A BASSE TEMPERATURE</b>	218
<b>ANNEXE 2 : DIFFUSION INELASTIQUE DES NEUTRONS</b>	223
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	231

# Introduction générale

La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la thermoélectricité et le développement de matériaux à propriétés thermoélectriques se sont principalement déroulés durant deux périodes d'activité intense. Durant les trois décennies de 1821 à 1851, les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) ont été découverts et compris du point de vue macroscopique. Leurs possibilités d'application à la mesure de température, à la réfrigération et à la génération d'électricité ont également été reconnues. Ensuite, de la fin des années 1930 au début des années 1960 s'est déroulée une période de progrès important, durant laquelle s'est développée une connaissance des phénomènes à l'échelle microscopique et où ont été découverts et optimisés la plupart des matériaux semi-conducteurs utilisés à l'heure actuelle dans les dispositifs thermoélectriques. Ceux-ci présentent de nombreux avantages tels que la fiabilité, l'absence de partie mobile ou de substances dangereuses pour l'environnement telles que les CFC. Malheureusement, leur coût élevé et leurs faibles performances les ont jusqu'à présent cantonnés à des niches technologiques où la fiabilité et la durabilité représentent des critères essentiels. Citons à titre d'exemple la réfrigération de petits volumes (glacières) ou de composants optroniques et la génération d'électricité pour les sondes spatiales. Il est clair que le nombre d'applications pourrait très largement augmenter si des matériaux thermoélectriques à plus haut rendement étaient identifiés. On pourrait, par exemple, envisager de valoriser les énormes quantités de chaleur perdues chaque jour dans notre environnement à partir de cette technologie.

Plus récemment, depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour le développement d'énergies alternatives a vu le jour dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les émissions de gaz à effet de serre et le réchauffement climatique. De nos jours, la volonté de développer ce type de recherche se trouve renforcée par les brusques augmentations du prix des matières premières fossiles. Dans ce contexte, la thermoélectricité représente une des solutions potentielles. Les deux principaux axes de recherche suivis dans ce domaine concernent le développement de matériaux connus sous forme de structures artificielles (puits et fils quantiques) ainsi que l'identification de nouveaux matériaux à structure complexe.

Les travaux présentés dans ce manuscrit et financés par la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) du Ministère de la Défense s'inscrivent dans ce deuxième axe de recherche et concernent des composés appartenant à la classe des phases de Zintl. Ces composés possèdent en effet les propriétés requises pour être intéressants d'un point de vue thermoélectrique. De plus, les résultats expérimentaux récemment parus dans la littérature sur ce type de composés nous ont conforté dans cette voie. Notre étude s'est plus particulièrement focalisée sur l'étude du composé binaire  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  qui cristallise dans une structure de type  $\text{Ir}_3\text{Ge}_7$ . En effet, il a été montré, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental, que la substitution de l'antimoine par du tellure ( $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ , matériaux de type *p*) permettait d'atteindre des performances thermoélectriques excédant celles des matériaux conventionnels Si-Ge de type *p* dans la gamme 800 – 1200 K. Cette spectaculaire augmentation du facteur *ZT* résulte de l'addition d'électrons supplémentaires qui se traduit par une transition progressive d'un état métallique, qui caractérise le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , vers un état semi-conducteur lorsque la teneur en tellure augmente. Les études réalisées sur ces composés binaires et ternaires étant demeurées incomplètes, nous nous sommes par conséquent concentrés non seulement sur l'étude des différentes possibilités de substitution sur le site du molybdène et de l'antimoine ( $\text{Mo}_{3-y}\text{T}_y\text{Sb}_{7-x}\text{P}_x$  avec  $\text{T} = \text{Mn, Re, Fe, Ru}$  et  $\text{P} = \text{Te, Se}$ ) mais également sur l'analyse détaillée des propriétés de transport du composé parent  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et des composés ternaires et quaternaires ainsi synthétisés.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à des rappels succincts de thermoélectricité. Après une brève description des effets thermoélectriques, nous introduirons la notion de facteur de mérite adimensionnel, paramètre essentiel pour permettre une comparaison des différents composés étudiés. Nous terminerons ce chapitre par l'exposé des critères qui ont guidé les recherches en thermoélectricité depuis le début des années 1950 ainsi que les concepts novateurs qui ont revitalisé ce domaine durant les deux dernières décennies.

Toutes ces idées et critères ont conduit à la découverte de nombreuses familles de composés intéressants pour la thermoélectricité. Le deuxième chapitre de ce manuscrit sera ainsi dédié à une revue bibliographique concernant aussi bien les matériaux conventionnels que les dernières avancées de la décennie symbolisées par l'étude des structures artificielles et des composés à structure cristalline complexe et/ou ouverte. Nous concluons ce chapitre par une revue exhaustive des propriétés cristallines des composés de type  $\text{Ir}_3\text{Ge}_7$  et des propriétés de transport des composés binaires  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et ternaires  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ .

Une description détaillée de la méthode de synthèse des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{T}_y\text{Sb}_{7-x}\text{P}_x$  (avec  $\text{T} = \text{Mn, Re, Fe, Ru}$  et  $\text{P} = \text{Te, Se}$ ) ainsi que de leurs caractérisations physico-chimiques (structure cristallographique et composition chimique) réalisées à partir de la diffraction des rayons X, du microscope électronique à balayage, de la microsonde de Castaing et de la diffraction des neutrons seront au cœur du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre décrira les principes et les protocoles expérimentaux des différentes techniques utilisées pour la mesure des propriétés thermoélectriques à basse (2 – 300 K) et à haute température (300 – 800 K). Nous présenterons également les techniques de mesure des propriétés galvanomagnétiques, magnétiques et de la chaleur spécifique à basse température (2 – 300K et jusqu'à 0,5 K pour la chaleur spécifique).

Le cinquième et ultime chapitre regroupera l'ensemble des résultats expérimentaux concernant les propriétés de transport des matériaux synthétisés ainsi que l'analyse des phénomènes microscopiques qui gouvernent leur évolution. Partant du composé binaire  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , nous verrons ensuite comment les propriétés électriques, thermiques, électroniques et magnétiques de ce matériau sont modifiées par des substitutions sur le site du molybdène et/ou de l'antimoine. Ce chapitre nous permettra également de préciser le potentiel de ces nouveaux matériaux pour des applications thermoélectriques en génération d'électricité.

# Chapitre I – Introduction à la thermoélectricité

<b>I) LES EFFETS THERMOELECTRIQUES</b>	4
<i>I-1) Aspects historiques</i>	4
<i>I-2) Eléments de thermodynamiques des processus irréversibles (TPI)</i>	5
<i>I-3) Equations fondamentales</i>	6
<b>II) FACTEUR DE MERITE ADIMENSIONNEL</b>	8
<b>III) OPTIMISATION DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES</b>	12
<i>III-1) Sélection des matériaux</i>	12
<i>III-2) La conductivité thermique</i>	16
<b>CONCLUSION</b>	19

## I) Les effets thermoélectriques

### I-1) Aspects historiques

Le premier effet thermoélectrique a été découvert par Thomas Seebeck en 1821.<sup>1</sup> Il remarqua qu'une aiguille métallique était déviée lorsque celle-ci était placée à proximité d'un circuit fermé réalisé à partir de deux conducteurs de nature différente et reliés entre eux par des jonctions portées à des températures différentes.

Quelques années plus tard, en 1834, l'horloger français Jean-Charles Peltier découvrit l'effet réciproque qui constitue le second effet thermoélectrique : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique.<sup>2</sup> En 1854, Thomson (qui deviendra Lord Kelvin en 1892) postula qu'il devait exister une relation thermodynamique liant les effets Seebeck et Peltier. Reprenant les études réalisées par ces derniers, il obtint dans un premier temps des résultats théoriques en net désaccord avec l'expérience. De cet échec, Thomson aboutit alors à la remarquable conclusion qu'un troisième effet thermoélectrique devait nécessairement intervenir. Cet effet, connu aujourd'hui sous le nom d'effet Thomson, peut s'exprimer ainsi : un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur.<sup>3</sup>

De nos jours, une description rigoureuse des effets thermoélectriques nécessite l'emploi de la thermodynamique des processus irréversibles. Nous nous contenterons dans la suite de ce chapitre de décrire succinctement les principaux éléments de cette théorie permettant

d'aboutir aux relations fondamentales de la thermoélectricité. Le lecteur souhaitant approfondir ces notions pourra se référer à des ouvrages spécialisés.<sup>4,5</sup>

## I-2) Eléments de thermodynamique des processus irréversibles (TPI)

La TPI est une théorie macroscopique qui s'intéresse aux processus hors équilibre thermodynamique généralement induits par un apport extérieur d'énergie ou de matière. Dans cette approche, les flux  $\vec{J}_i$  et les forces généralisées ou affinités  $\vec{X}_i$  sont des quantités fondamentales qui permettent de traiter de façon unifiée les processus de transport dans les milieux continus et les phénomènes de relaxation lors de l'approche de l'équilibre. Ainsi, lorsqu'un système s'écarte de l'équilibre, des variations à l'échelle macroscopique de variables thermodynamiques intensives (température, potentiel électrochimique,...) se produisent. Celles-ci aboutissent à des gradients auxquels sont associés les forces généralisées  $\vec{X}_i$ . Ces dernières génèrent les flux  $\vec{J}_i$  (de chaleur, de charges, de particules...) qui décrivent alors la réponse du système.

Dans les systèmes complexes, plusieurs forces peuvent simultanément être présentes et l'expérience montre que dans ce cas les flux dépendent aussi bien des variables intensives locales que de leurs gradients. Par conséquent, chaque flux doit être relié à l'ensemble de ces forces. Non loin de l'équilibre thermodynamique, il est raisonnable de postuler une dépendance linéaire entre les flux et les affinités :

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{X}_j \quad (\text{I-1})$$

où les coefficients  $L_{ij}$  sont les coefficients cinétiques. Ils sont reliés aux coefficients de transport du système qui sont accessibles expérimentalement. Ainsi, les coefficients diagonaux ( $i = j$ ) caractérisent les effets directs et les coefficients non diagonaux ( $i \neq j$ ) les effets croisés.

De plus, le principe de réciprocité d'Onsager<sup>6,7</sup> souligne que la matrice  $L_{ij}$  est symétrique c'est-à-dire  $L_{ij} = L_{ji}$ . Ces égalités permettent notamment de réduire le nombre d'expériences nécessaires pour mesurer l'ensemble des coefficients de transport.

### I-3) Equations fondamentales

Afin de déterminer les équations qui sont à la base de la thermoélectricité, considérons un solide homogène et isotrope soumis simultanément à un gradient de température  $\vec{\nabla}T$ , et à un gradient de potentiel,  $\vec{\nabla}V$ , générant un champ électrique  $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ . Ces gradients vont conduire à l'apparition d'une densité de courant  $\vec{j}$  et d'un flux de chaleur  $\vec{q}$  au sein du matériau qui, comme on peut le montrer, s'écrivent<sup>8</sup> :

$$\begin{cases} \vec{j} = L_{11} \frac{\vec{E}^*}{T} + L_{12} \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \\ \vec{q} = L_{21} \frac{\vec{E}^*}{T} + L_{22} \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \end{cases} \quad (\text{I-2})$$

où  $\vec{E}^*$  est un champ électrique effectif qui se réduit au champ  $\vec{E}$  en l'absence de gradient de température. De plus, les coefficients  $L_{11}$ ,  $L_{22}$  et  $L_{12} = L_{21}$  qui interviennent dans les relations phénoménologiques (I-2) peuvent être reliées aux propriétés de transport du matériau. En effet, si les conditions expérimentales sont telles que le matériau est isotherme ( $\vec{\nabla}T = 0$ ) et parcouru par un courant ( $\vec{j} \neq \vec{0}$ ), le système (I-2) se réduit alors à :

$$\begin{cases} \vec{j} = L_{11} \frac{\vec{E}}{T} = \sigma \vec{E} \\ \vec{q} = L_{21} \frac{\vec{E}}{T} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \vec{j} = \pi \vec{j} \end{cases} \quad (\text{I-3})$$

La première équation du système (I-3) exprime la loi d'Ohm sous sa forme locale où  $\sigma$  est la conductivité électrique du solide qui est égale à l'inverse de la résistivité électrique  $\rho$ . La seconde équation permet de rendre compte de l'effet Peltier : un flux de chaleur accompagne un courant électrique même en l'absence de gradient de température. Le coefficient de proportionnalité entre  $\vec{q}$  et  $\vec{j}$ ,  $\pi$ , s'appelle le coefficient Peltier.

En revanche, lorsque l'on applique un gradient de température ( $\vec{\nabla}T \neq \vec{0}$ ) à l'échantillon en circuit ouvert ( $\vec{j} = \vec{0}$ ), le système d'équations (I-2) devient :

$$\begin{cases} \vec{q} = \frac{1}{T^2} \left( \frac{L_{12}^2}{L_{11}} - L_{22} \right) \vec{\nabla} T = -\lambda \vec{\nabla} T \\ \vec{E}^* = \frac{L_{12}}{TL_{11}} \vec{\nabla} T = \alpha \vec{\nabla} T \end{cases} \quad (\text{I-4})$$

La première équation du système (I-4) représente la loi de Fourier où  $\lambda$  est la conductivité thermique du matériau alors que la seconde équation traduit l'effet Seebeck : un gradient de température engendre un flux de charges électriques même en l'absence de courant électrique. Cette dernière équation suggère également qu'il est théoriquement possible de mesurer le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique,  $\alpha$ , d'un matériau à partir de la différence de potentiel aux bornes de celui-ci. Cependant, dans la pratique, une telle mesure est très délicate. Il est plus aisé d'utiliser deux matériaux A et B en portant une soudure à la température  $T$  et l'autre à la température  $T + dT$  (cf. figure I-1). En notant  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  le pouvoir thermoélectrique des matériaux A et B, la différence de potentiel  $dV$  s'écrit :

$$dV = (\alpha_A - \alpha_B) dT \quad (\text{I-5})$$

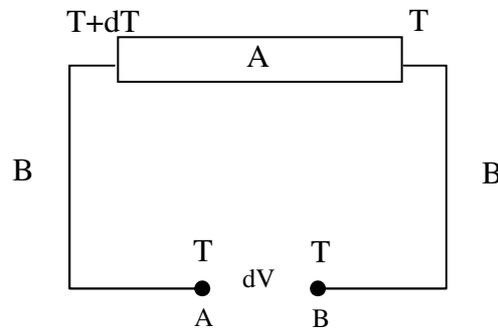


Figure I-1 : Une différence de température entre les deux extrémités d'un conducteur A s'accompagne d'une différence de potentiel  $dV$  entre les points A et B maintenus à la même température : c'est l'effet Seebeck.

Il est essentiel de bien garder à l'esprit qu'aussi bien le pouvoir thermoélectrique que le coefficient Peltier sont des propriétés intrinsèques d'un solide et ne résultent en aucun cas d'un effet dû aux jonctions.

Par ailleurs, les relations de réciprocité d'Onsager  $L_{12} = L_{21}$  et la définition des coefficients Seebeck et Peltier  $\alpha$  et  $\pi$  permettent d'obtenir la deuxième relation de Kelvin :

$$\pi = \alpha T \quad (\text{I-6})$$

Compte tenu des expressions des coefficients de transport du matériau, le système d'équations (I-2) devient finalement :

$$\begin{cases} \vec{q} = \vec{\pi j} + \lambda \vec{\nabla} T \\ \vec{E}^* = \vec{\rho j} + \alpha \vec{\nabla} T \end{cases} \quad (\text{I-7})$$

Ces relations constituent les équations fondamentales de la thermoélectricité. Elles rassemblent les effets directs (Loi d'Ohm et Loi de Fourier) et les effets croisés thermoélectriques (effet Seebeck et effet Peltier).

Enfin, la conservation de l'énergie permet de rendre compte de l'effet Thomson et montre que le coefficient Thomson  $\tau$  est relié au pouvoir thermoélectrique selon la relation :

$$\tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T} \quad (\text{I-8})$$

qui constitue la première relation de Kelvin. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'effet Thomson se manifeste au sein d'un matériau par un échange de chaleur avec le milieu extérieur lorsque celui-ci est parcouru par un courant et soumis à un gradient de température. Toutefois, et par opposition à l'effet Joule, l'effet Thomson dépend du sens du courant électrique et du gradient thermique : il y a par conséquent soit absorption soit dégagement de chaleur.

## II) Facteur de mérite adimensionnel

La figure I-2 représente la structure élémentaire d'un dispositif thermoélectrique (encore appelé thermocouple) constituée de deux branches de matériaux semi-conducteurs, l'un de type  $p$  et l'autre de type  $n$ .<sup>9</sup> Si l'effet Peltier permet d'envisager l'utilisation de ce type de dispositif en tant que pompe à chaleur ou réfrigérateur, l'effet Seebeck offre la possibilité de convertir l'énergie thermique en énergie électrique que l'on pourra exploiter par exemple en alimentant une charge extérieure.

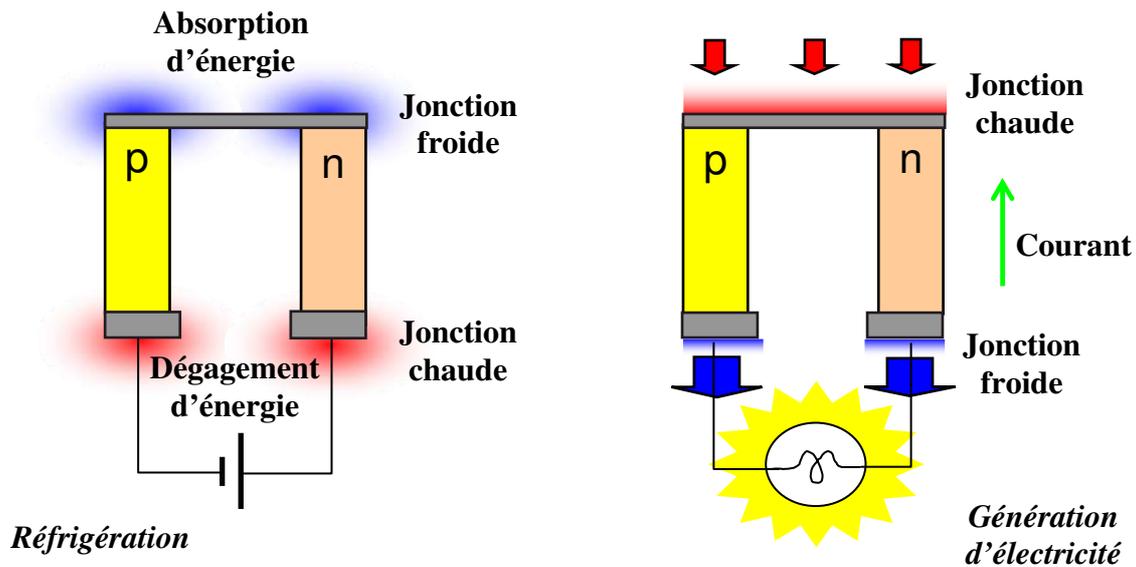


Figure I-2 : Effets Peltier (réfrigération) et Seebeck (génération d'électricité). Le thermocouple est composé de deux branches semi-conductrices  $n$  et  $p$  (nous verrons dans ce chapitre pourquoi ce sont des semi-conducteurs). Un module thermoélectrique est constitué d'un certain nombre de ces thermocouples connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

Les performances d'un dispositif thermoélectrique sont définies de façon identique à celles de machines dithermes. Ainsi, il est possible de définir un coefficient de performance (C.O.P.) et un rendement  $\eta$  lorsque le thermocouple est configuré pour la réfrigération et la génération, respectivement. Le C.O.P. est défini par le rapport entre la quantité de chaleur absorbée côté froid sur la quantité de travail fournie par la source électrique externe alors que le rendement est égal au rapport du travail électrique que l'on peut générer dans la charge externe sur la quantité de chaleur que l'on doit fournir côté chaud. On peut montrer que le C.O.P. et le rendement maximum peuvent s'écrire<sup>10</sup> :

$$C.O.P._{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} + 1} \quad (\text{I-9})$$

$$\eta_{\max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{np} T_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (\text{I-10})$$

où  $T_f$  est la température de la source froide,  $T_c$  la température de la source chaude,  $T_m$  la température moyenne de fonctionnement définie par  $T_m = (T_f + T_c)/2$  et  $Z_{np}$  le facteur de mérite du couple  $(n,p)$  exprimé en  $K^{-1}$ . Ce facteur est uniquement fonction des propriétés de transport des matériaux constituant les deux branches  $n$  et  $p$  :

$$Z_{np} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left[ (\rho_n \lambda_n)^{1/2} + (\rho_p \lambda_p)^{1/2} \right]^2} \quad (\text{I-11})$$

Les expressions du C.O.P. et du rendement maximum montrent que les performances d'un dispositif thermoélectrique sont limitées par celles d'une machine de Carnot (machine idéale réversible) et ce, quelle que soit la configuration employée (réfrigérateur ou générateur). De plus, ces deux coefficients ne dépendent des matériaux utilisés qu'au travers du facteur de mérite  $Z_{np}$ .

L'impact du facteur  $Z_{np} T_m$  sur le C.O.P. et le rendement peut être précisé en étudiant les variations de ces deux quantités en fonction du rapport  $T_f / T_c$  (Figure I-3a et I-3b). On constate aisément que pour espérer obtenir une différence de température élevée avec un C.O.P. important, il est essentiel de travailler avec des matériaux présentant de fortes valeurs de  $Z_{np} T_m$ . Pour fixer les idées, un réfrigérateur thermoélectrique qui posséderait une valeur  $Z_{np} T_m \approx 4$  permettrait d'obtenir un C.O.P. de l'ordre de 1,4 pour un rapport  $T_f / T_c \approx 0,8$ , performance atteinte par un réfrigérateur domestique à compression de fréon.

Dans le cas d'un générateur thermoélectrique, atteindre un rendement élevé nécessite aussi bien une importante différence de température  $T_c - T_f$  (ou, ce qui est équivalent, un rapport  $T_f / T_c$  le plus faible possible) qu'un facteur  $Z_{np} T_m$  élevé. Cette constatation reste valable si l'application technologique considérée impose une différence de température fixe : il devient essentiel d'augmenter la valeur du paramètre  $Z_{np} T_m$ . Ainsi, que ce soit pour la génération ou la réfrigération, le facteur de mérite adimensionnel  $Z_{np} T_m$  est le paramètre clé qu'il convient d'optimiser.

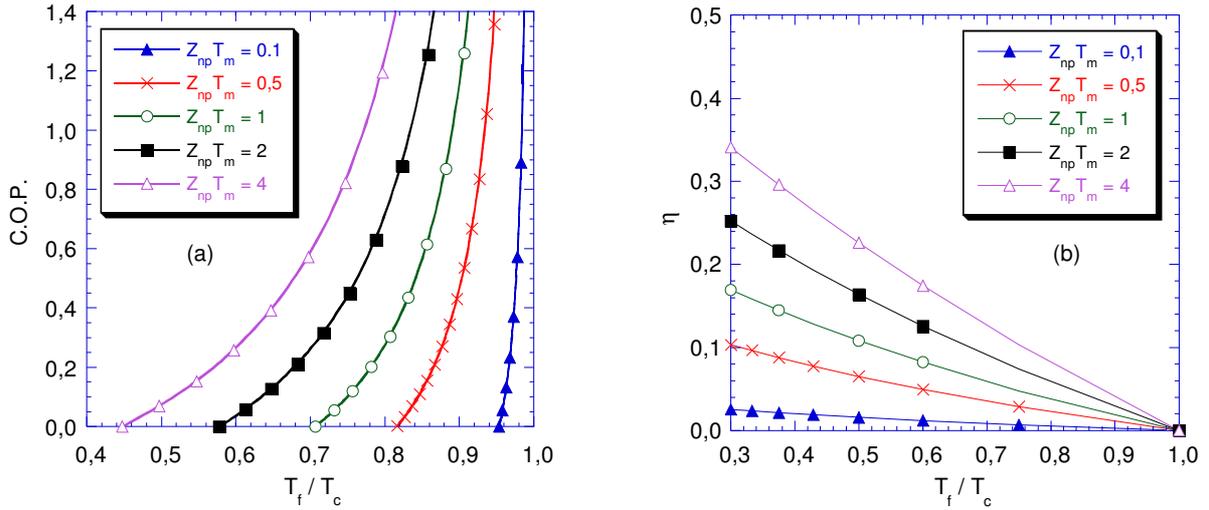


Figure I-3 : (a) Coefficient de performance d'un réfrigérateur thermoélectrique en fonction du rapport  $T_f/T_c$  pour différentes valeurs de  $Z_{np}T_m$ . (b) Rendement d'un générateur thermoélectrique en fonction du rapport  $T_f/T_c$  pour différentes valeurs de  $Z_{np}T_m$ .

Toutefois, dans la pratique, nous sommes amenés à ne travailler qu'avec l'une des deux branches du dispositif alors que les propriétés de transport des deux branches interviennent dans la définition de celui-ci. Par conséquent et par analogie avec l'expression de  $Z_{np}$ , il est possible d'introduire un facteur de mérite adimensionnel à la température  $T$  relatif à une seule des deux branches selon la relation :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} T = \frac{P}{\lambda} T \quad (\text{I-12})$$

où  $P = \alpha^2 / \rho$  est appelé facteur de puissance. Pour deux matériaux  $n$  et  $p$  dont les facteurs de mérite sont similaires, le facteur de mérite du couple est approximativement égal à la moyenne de ces deux facteurs. En revanche, on peut montrer que  $Z_{np} < Z_n$  ou  $Z_{np} < Z_p$  si  $Z_n \gg Z_p$  ou si  $Z_p \gg Z_n$ .

Par conséquent, l'optimisation des performances d'un dispositif thermoélectrique passe par la sélection de matériaux ayant des facteurs de mérite les plus élevés possible pour une température de fonctionnement  $T$  donnée. Enfin, dans le but de minimiser les contraintes mécaniques lors de l'élaboration des thermocouples, il est préférable de travailler avec des matériaux  $n$  et  $p$  ayant des propriétés électriques et thermiques similaires : la géométrie des deux branches sera dans ce cas voisine.

### III) Optimisation des propriétés thermoélectriques

#### III-1) Sélection des matériaux

Nous venons de voir qu'un bon matériau thermoélectrique doit avoir un pouvoir thermoélectrique élevé, une résistivité électrique faible (pour minimiser les pertes par effet Joule) et une conductivité thermique faible (pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes de celui-ci).

Malheureusement, l'expression du facteur de mérite adimensionnel résume à elle seule les difficultés à optimiser les propriétés de transport d'un matériau thermoélectrique. En effet, les trois propriétés de transport intervenant dans la définition du  $ZT$  ne sont pas indépendantes les unes des autres mais dépendent en fait de la concentration de porteurs de charge,  $n$ , comme on peut le visualiser sur la Figure I-4 où sont schématiquement représentées les dépendances de  $\alpha$ ,  $\rho$  et  $\lambda$  en fonction de  $n$  à 300 K. On remarque sur cette figure que les facteurs de mérite les plus intéressants sont atteints dans la région où la concentration de porteurs se situe entre  $10^{18}$  et  $10^{19}$  porteurs/cm<sup>3</sup>. Cette région correspond aux semi-conducteurs fortement dopés.<sup>11,12</sup>

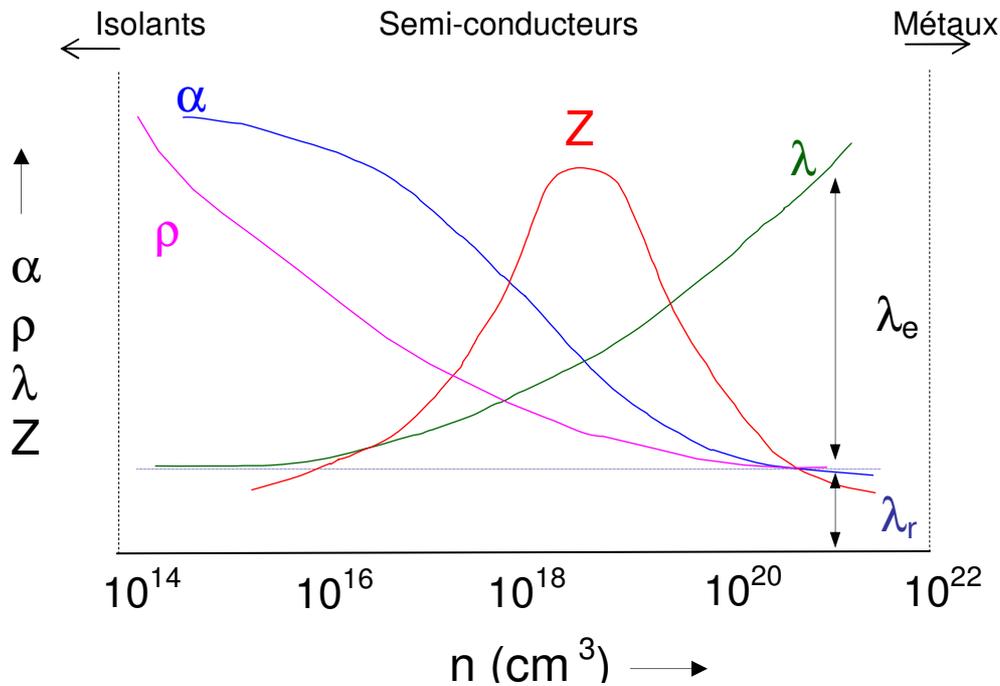


Figure I-4 : Variations à 300 K du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$ , de la résistivité électrique  $\rho$ , des conductivités thermiques totale  $\lambda$ , de réseau  $\lambda_r$  et électronique  $\lambda_e$  ainsi que du facteur de mérite  $Z$  en fonction de la concentration de porteurs  $n$ .

L'analyse mathématique de la variation du facteur  $ZT$  avec la température et la concentration de porteurs est très complexe puisqu'elle requiert en principe la connaissance détaillée des spectres d'énergie des phonons et des porteurs de charges ainsi que leurs mécanismes de diffusion. Néanmoins, des informations intéressantes peuvent être déduites à partir de l'équation de Boltzmann dans le cadre d'un modèle postulant la présence d'une seule bande parabolique et une dépendance polynomiale du temps de relaxation,  $\tau(E)$ , des porteurs de charges en fonction de l'énergie. La résolution de cette équation conduit dans un premier temps à l'expression de la conductivité électrique  $\sigma$ <sup>8,12</sup> :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \propto \int \tau(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) g(E) dE \quad (\text{I-13})$$

où  $E$  est l'énergie définie à partir d'un bord de bande (de conduction ou de valence),  $(\partial f_0 / \partial E)$  la dérivée première de la fonction de distribution de Fermi-Dirac  $f_0$  et  $g(E)$  la densité d'états. Afin de visualiser l'évolution de la conductivité électrique en fonction du niveau de Fermi, nous avons tracé la fonction  $\tau(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) g(E)$  en supposant un temps de relaxation constant (cf. figure I-5a). Nous voyons que plus le niveau de Fermi s'enfonce dans la bande de conduction (ou de valence) plus l'aire sous la courbe augmente (dernier quadrant) ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité électrique. Ces variations sont en fait intimement liées à celles du pouvoir thermoélectrique. En effet, la résolution de l'équation de Boltzmann permet de déterminer l'expression du produit  $\sigma|\alpha|$  :

$$\sigma|\alpha| = \frac{|\alpha|}{\rho} \propto \int E \tau(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (E - \mu) g(E) dE \quad (\text{I-14})$$

où  $\mu$  représente le potentiel chimique. En supposant toujours un temps de relaxation constant, nous avons également tracé la fonction  $E \tau(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (E - \mu) g(E)$  (cf. figure I-5b). L'aire sous-tendue par la courbe (dernier quadrant) est de ce fait, directement proportionnelle à  $\sigma|\alpha|$ . Ainsi, pour le pouvoir thermoélectrique, l'effet observé pour la conductivité électrique est inversé. En effet, lorsque le niveau de Fermi augmente, les aires comptées positivement (les

électrons sont alors qualifiés de « chaud » pour  $E > \mu$  et négativement (électrons dits « froids ») pour  $E < \mu$  tendent à être égales et l'aire totale tend vers 0. Par conséquent, comme la conductivité électrique augmente avec  $\mu$ , le pouvoir thermoélectrique en valeur absolue diminue. En revanche, lorsque  $\mu$  se place au voisinage d'un bord de bande, l'aire augmente. Comme  $\sigma$  diminue lorsque  $\mu$  diminue, il en résulte une augmentation du pouvoir thermoélectrique.

Il est par conséquent important pour obtenir un pouvoir thermoélectrique maximal d'obtenir un niveau de Fermi à quelques  $k_B T$  tout au plus d'un bord de bande (conduction ou valence). Cependant, on remarque que, quelle que soit la position du niveau de Fermi, les électrons (ou trous) froids, c'est-à-dire dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi, auront tendance à diminuer le pouvoir thermoélectrique.

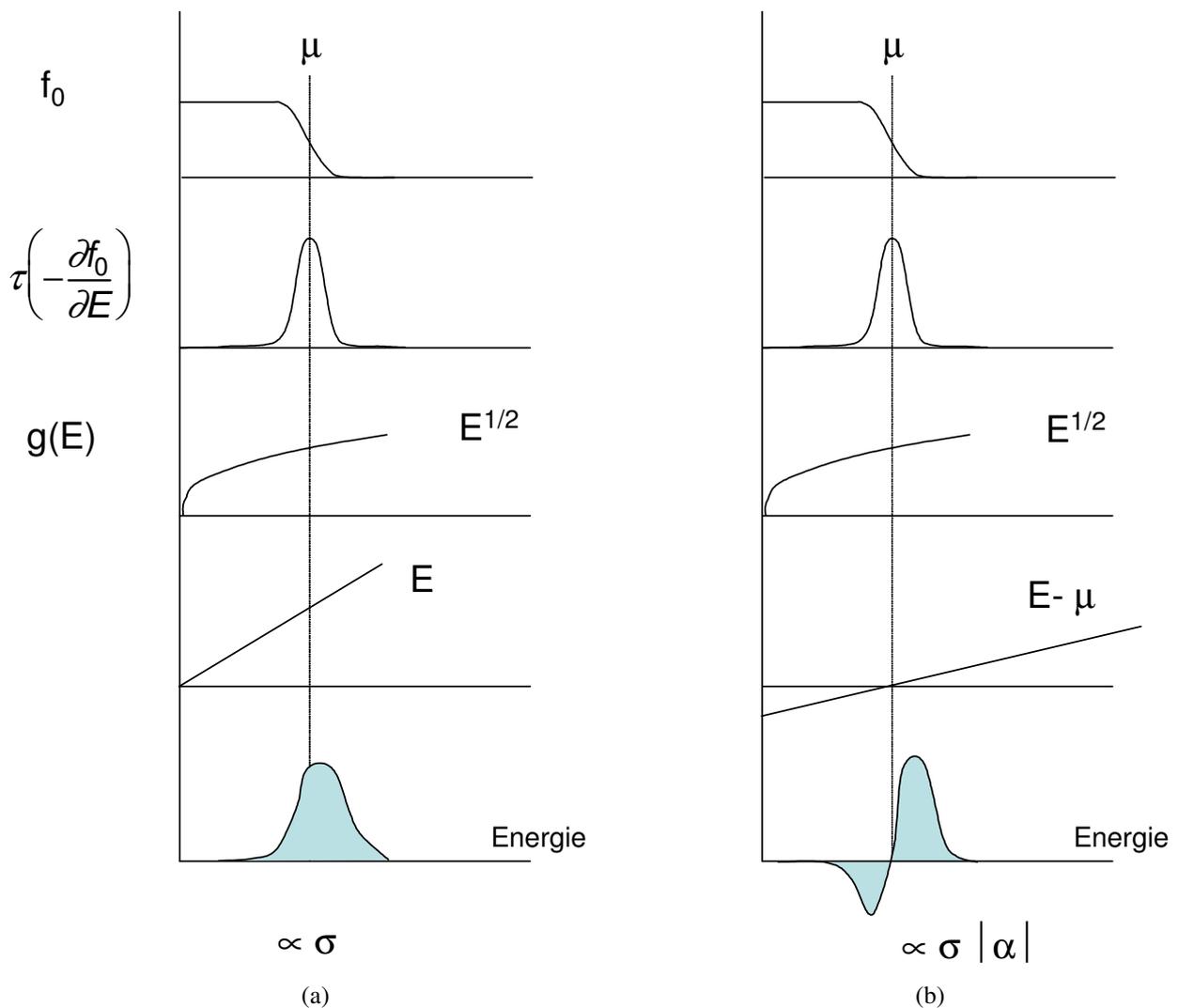


Figure I-5 : Représentations graphiques du calcul de la conductivité électrique  $\sigma$  (a) et du produit  $\sigma|\alpha|$  (b)

dans le cadre du modèle de Boltzmann. Les aires en bleu sont proportionnelles à  $\sigma$  et à  $\sigma|\alpha|$ .

Ce modèle suggère également qu'un  $ZT$  élevé peut être obtenu en optimisant le paramètre  $\beta$  défini par l'expression suivante :

$$Z \propto \beta \propto \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu^*}{\lambda_r} \quad (\text{I-15})$$

où  $m^*$  est la masse effective réduite des électrons ou des trous,  $m_0$  la masse de l'électron dans le vide,  $\mu^*$  la mobilité intrinsèque des porteurs de charge et  $\lambda_r$  la conductivité thermique de réseau. Ainsi, de fortes valeurs de  $\beta$  peuvent potentiellement conduire à des facteurs de mérite élevés. La relation (I-15) montre qu'il est également important d'un point de vue thermoélectrique d'optimiser la mobilité des porteurs de charge et leur masse effective. Malheureusement, ces propriétés tendent à être mutuellement incompatibles (généralement une forte mobilité est associée à une faible masse effective) et il devient alors délicat de retirer de ce modèle des informations supplémentaires pour l'optimisation d'un matériau thermoélectrique.

Face à ce constat, des critères empiriques basés sur quelques considérations physiques simples ont été avancés dans les années 50 afin de guider les recherches menées dans ce domaine.<sup>13,14</sup> Dans un premier temps, considérons l'optimisation des propriétés électriques. Un des premiers critères énoncés concerne la largeur de la bande interdite (ou 'gap') qui doit se situer entre 5 et 10  $k_B T$  où  $T$  représente la température de travail. De faibles largeurs de gap aboutissent à une plus grande mobilité des porteurs de charge. En revanche, une largeur trop faible permettra aux porteurs minoritaires d'être thermiquement excités et de ce fait réduira de façon significative les performances thermoélectriques. En effet, une présence excessive de ces derniers contribuera non seulement à diminuer le pouvoir thermoélectrique (les contributions des électrons et des trous aux coefficients Peltier et Seebeck sont de signe opposé) mais également à augmenter la conductivité thermique électronique (contribution

ambipolaire due à la création de paires électron-trou). De plus, le produit  $\left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \mu^*$  est susceptible d'être plus élevé dans des semi-conducteurs à structure de bande multi-vallée, et ce sans affecter de façon appréciable la mobilité des porteurs de charge. De plus, une mobilité élevée peut être obtenue dans des composés constitués d'atomes ayant une faible différence d'électronégativité. En effet, de grandes différences impliquent un caractère ionique très

marqué des liaisons atomiques et conduisent à une forte diffusion des porteurs par les phonons optiques.

Non seulement l'optimisation des propriétés électriques est essentielle, mais l'obtention d'une très faible conductivité thermique se révèle également fondamentale dans l'espoir d'atteindre des  $ZT$  élevés. Bien que ceci soit évident si l'on se réfère à l'expression du  $ZT$ , cette condition se reflète également dans l'expression du paramètre  $\beta$  où la conductivité thermique de réseau intervient. Plusieurs pistes permettant de diminuer la conductivité thermique, et qui se basent sur les expressions obtenues dans le cadre du modèle de Debye, ont également été suggérées.

### III-2) La conductivité thermique

Dans les semi-conducteurs non magnétiques, la conductivité thermique  $\lambda$  se compose principalement de deux contributions<sup>15</sup> :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_r \quad (\text{I-16})$$

où  $\lambda_e$  est la conductivité thermique électronique due aux porteurs de charge et  $\lambda_r$  la contribution due aux vibrations thermiques du réseau (phonons).

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

$$\lambda_e = LT\sigma \quad (\text{I-17})$$

où  $L$  est le nombre de Lorentz. Pour un gaz d'électrons libres, ce nombre est égal à :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K} \quad (\text{I-18})$$

En revanche, pour les semi-conducteurs généralement étudiés en thermoélectricité,  $L_0$  dépend en toute rigueur des processus de diffusion des porteurs de charge ainsi que du niveau de Fermi.

La conductivité thermique de réseau,  $\lambda_r$ , est usuellement traitée à partir de l'approximation de Debye. Dans ce modèle,  $\lambda_r$  s'exprime par la relation :

$$\lambda_r = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left( \frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{\tau^{-1} (e^x - 1)^2} dx \quad (\text{I-19})$$

où  $x = \hbar\omega/k_B T$  est un paramètre sans dimension,  $\omega$  la pulsation des phonons,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\hbar$  la constante de Planck réduite,  $\theta_D$  la température de Debye,  $v$  la vitesse du son et  $\tau$  le temps de relaxation des phonons. L'expression précédente peut toutefois s'écrire plus simplement pour mettre en évidence les grandeurs essentielles permettant d'étudier ses variations. Ainsi, dans un cristal diélectrique parfait, si l'on suppose que la vitesse du son et le temps de relaxation sont indépendants de la pulsation  $\omega$ , la conductivité thermique est alors fonction de l'évolution de la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$ , du libre parcours moyen des phonons  $l$ , et de la vitesse du son  $v$  :

$$\lambda_r = \frac{1}{3} C_v v l \quad (\text{I-20})$$

Plusieurs pistes peuvent ainsi être envisagées pour réduire la conductivité thermique. Intéressons-nous tout d'abord aux propriétés cristallographiques requises. La première idée repose sur une sélection de matériaux constitués d'atomes de masse atomique élevée.<sup>13</sup> En effet, la présence d'atomes de forte masse molaire conduit à des vitesses du son plus faibles et par conséquent à de faibles valeurs de la conductivité thermique de réseau selon la relation I-20. De façon similaire, il est préférable de s'orienter vers des matériaux présentant une température de Debye  $\theta_D$  faible. En effet, ce paramètre est non seulement directement proportionnel à la vitesse du son mais intervient également dans les processus Umklapp (diffusion phonon-phonon), processus résistifs qui diminuent la conductivité thermique de réseau. Ainsi, une température de Debye inférieure à 300 K pourra être synonyme d'une faible valeur de  $\lambda_r$  à des températures proches de la température ambiante. De plus, l'expérience montre que s'intéresser à des composés possédant une maille cristalline complexe constituée d'un grand nombre d'atomes se révèle fructueux et permet d'atteindre de très faibles valeurs de  $\lambda_r$ . Il est également intéressant de se tourner vers des structures où le

nombre de coordination des atomes est élevé conduisant à la formation de polyèdres complexes. De nouvelles familles de matériaux ont permis de valider ces quelques critères et les plus intéressantes d'entre elles feront l'objet d'une description détaillée dans le prochain chapitre.

Il est également possible de dégager quelques pistes qui permettent de diminuer la conductivité thermique de réseau en agissant sur le libre parcours moyen des phonons via les processus de diffusion. Ainsi, les fluctuations de masse au sein d'une structure cristalline constituent une approche souvent employée dans le domaine de la thermoélectricité. Ceci peut être réalisé par le biais de la formation de solutions solides entre différents matériaux de même type ou par des substitutions isoélectroniques sur un ou plusieurs sites cristallographiques. L'idée sous-jacente à ce critère provient du fait que la longueur d'onde des phonons responsables de la conduction de la chaleur est bien plus courte que celle des électrons. Ces derniers sont donc susceptibles d'être moins affectés que les phonons par l'augmentation du désordre dans la structure cristalline.

Enfin, un nouveau critère a été récemment introduit par Slack<sup>16</sup> postulant que des atomes emprisonnés dans des cavités formées par les atomes de la structure et faiblement liés à ceux-ci pourraient fortement osciller autour de leur position d'équilibre. Une grande amplitude d'oscillation serait alors associée à une diffusion très importante des phonons (diffusion résonante) et conduirait à une nette diminution de la conductivité thermique de réseau. Nous verrons dans le prochain chapitre que l'étude des clathrates et des composés de structure skuttérodite ont permis d'apporter des éléments de réponse quant à la validité de ce critère.

Si nous résumons l'ensemble des critères énoncés précédemment, de nouveaux matériaux doivent présenter les caractéristiques suivantes afin d'être des candidats potentiels pour des applications thermoélectriques :

- avoir une densité de porteurs de charge comprise entre  $10^{18}$  et  $10^{19}$  porteurs/cm<sup>3</sup> à température ambiante (entre  $10^{19}$  et  $10^{21}$  porteurs/cm<sup>3</sup> à plus haute température),
- pour une température de travail  $T$ , posséder une largeur de bande interdite comprise entre  $5$  et  $10k_B T$ ,
- posséder une maille cristalline complexe avec un nombre d'atomes de masse atomique élevée et éventuellement des atomes faiblement liés au réseau afin de minimiser la conductivité thermique de réseau,
- être constitué d'atomes ayant de faibles différences d'électronégativité afin d'augmenter la mobilité des porteurs de charges et de ce fait, de minimiser la

résistivité électrique,

- posséder une structure de bande multi-vallée afin de maximiser le produit  $(m^* / m_0)^{3/2} \mu^*$ ,
- présenter une masse effective des porteurs de charge élevée et une forte variation de la densité d'états au niveau de Fermi pour maximiser le pouvoir thermoélectrique.

## Conclusion

Au cours de ce premier chapitre, nous avons présenté les bases théoriques nécessaires à la compréhension de la problématique de ce domaine de recherche. Bien que celle-ci puisse se résumer à l'optimisation du facteur  $ZT$ , toutes les considérations théoriques que nous avons développées montrent clairement les difficultés rencontrées dans cette thématique. Dans le cadre des concepts de la physique de la matière condensée, ces difficultés se cristallisent au travers de l'interdépendance des trois coefficients de transport qui définissent ce paramètre : une concentration de porteur élevée permettra d'obtenir une résistivité électrique faible mais aura tendance à diminuer le pouvoir thermoélectrique et augmentera la conductivité thermique électronique et par conséquent la conductivité thermique totale. Ceci résume en fait tout l'art de la thermoélectricité : il est essentiel d'obtenir le meilleur compromis possible entre ces trois grandeurs afin d'optimiser le facteur  $ZT$ . Comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, de considérables efforts durant la dernière décennie ont néanmoins permis la découverte de nouvelles familles de matériaux attractives pour la thermoélectricité.

# Chapitre II – Les matériaux thermoélectriques

INTRODUCTION	20
I) MATERIAUX THERMOELECTRIQUES CONVENTIONNELS	21
II) APPROCHES NON CONVENTIONNELLES	22
II-1) Structure de basse dimension	22
II-2) Les nouvelles familles de matériaux	24
1) Les oxydes métalliques	24
2) Les phases semi-Heusler	26
3) Les clathrates	27
4) Les skuttérudites	32
5) Les phases de Zintl	36
6) Les composés de type $T_3E_7$	38
CONCLUSION	45

## Introduction

Depuis les années 1950, de nombreux travaux ont été menés avec l'espoir de découvrir des matériaux présentant des facteurs  $ZT$  élevés. La plupart des matériaux thermoélectriques ayant connus un développement industriel important furent développés avant 1975. Très peu de composés avec un  $ZT$  supérieur à un étaient alors connus et il fallut attendre le début des années 1990 pour que de nouvelles approches théoriques viennent redynamiser ce domaine de recherche. Dès lors, des efforts considérables entrepris à travers le monde ont permis la découverte de nouvelles familles de matériaux qui ont validé les nouveaux concepts. De plus, l'avènement des nanotechnologies a contribué à la recherche et au développement de structures de dimension réduite à base de matériaux conventionnels. Ces systèmes suscitent de nos jours un vif intérêt tant du point de vue expérimental que théorique suite à des travaux qui ont montré que ceux-ci pouvaient présenter des valeurs de  $ZT$  plus élevées que celles d'un matériau massif.

Bien que de très nombreuses publications soient parues ces dernières années sur la recherche et la découverte de nouvelles familles de matériaux potentiellement attractives pour la thermoélectricité, ce chapitre n'a pas pour objectif de présenter de façon exhaustive l'état de l'art des matériaux thermoélectriques. Nous nous focaliserons par conséquent sur les résultats les plus marquants de la décennie concernant les systèmes de basse dimension et les

nouvelles familles de matériaux qui, pour la plupart, présentent des valeurs de  $ZT$  qui excèdent l'unité. Le lecteur souhaitant approfondir ses connaissances concernant les propriétés électriques et thermiques de ces différentes familles de matériaux est invité à consulter les excellentes revues existantes.<sup>1,2</sup>

## I) Matériaux thermoélectriques conventionnels

Avant 1990 et le début d'une vaste campagne de recherche qui allait conduire à la découverte de nouveaux matériaux massifs, peu de matériaux ayant un  $ZT$  supérieur à l'unité étaient connus et ce, quel que soit le type de conduction considéré.<sup>3</sup> Cependant, ces matériaux dits conventionnels constituent encore aujourd'hui la partie active des modules commerciaux. Ce sont des semi-conducteurs à faible gap qui, pour la plupart, possèdent les propriétés requises présentées dans le chapitre I. Comme on peut le remarquer sur la Figure II-1, où les dépendances en température du facteur  $ZT$  des meilleurs matériaux thermoélectriques conventionnels de type  $n$  et  $p$  ont été portées, tous opèrent dans une gamme de température particulière.

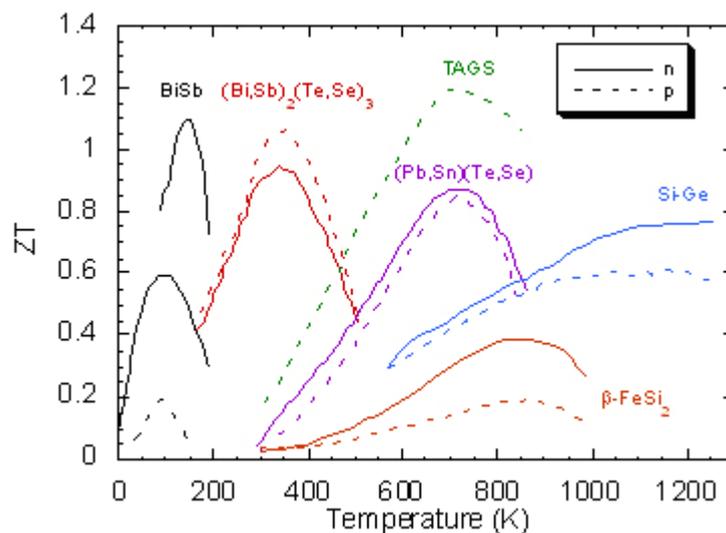


Figure II-1 : Evolution du facteur  $ZT$  en fonction de la température des matériaux conventionnels de type  $n$  et de type  $p$ .

Il est intéressant de constater qu'à basse température, seules les solutions solides Bi-Sb de type  $n$  pourraient être envisagées dans l'élaboration d'un dispositif thermoélectrique. Malheureusement, à l'heure actuelle, aucun matériau thermoélectrique de type  $p$  ne parvient à atteindre des propriétés thermoélectriques similaires dans la même gamme de température et

ceci constitue le principal obstacle au développement de dispositifs thermoélectriques pour des applications au voisinage de la température de l'azote liquide. Dans la gamme de température 200-400 K, et plus particulièrement à température ambiante, les composés à base de tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , ainsi que les composés isomorphes  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , sont les matériaux les plus adaptés pour la réfrigération et la génération d'électricité et constituent toujours, et plus de soixante ans après leur découverte, les branches actives des dispositifs thermoélectriques commerciaux. De plus, à ce jour, ce sont les seuls composés connus qui permettent d'atteindre un  $ZT$  supérieur à l'unité à des températures proches de la température ambiante. Pour des applications au-delà de 450 K, il est nécessaire de se tourner vers les alliages à base de tellure de plomb  $\text{PbTe}$ , les composés à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  n'étant plus stables chimiquement. Ces composés ont été utilisés entre 1962 et 1975 dans des générateurs thermoélectriques pour le domaine spatial aussi bien aux Etats-Unis que dans les pays de l'ex-Union Soviétique. Ce type de dispositifs (appelé RTG, Radioisotope Thermoelectric Generator, la source chaude étant un radioisotope, généralement de l'oxyde de plutonium  $\text{PuO}_2$ ) équipent encore aujourd'hui les sondes spatiales pour des missions au-delà de Mars et permettent de générer la puissance électrique requise pour le bon fonctionnement des appareils de contrôle et de mesure. Toutefois, depuis 1975, la NASA n'emploie plus de composés à base de plomb mais des alliages Si-Ge, ces derniers étant susceptibles d'opérer à des températures bien plus élevées (jusqu'à 1300 K).<sup>4</sup>

## II) Approches non conventionnelles

### II-1) Structures de basse dimension

Les structures de dimension réduites fabriquées à base de matériaux thermoélectriques conventionnels suscitent de nos jours un vif intérêt tant d'un point de vue théorique qu'expérimental.<sup>1,2,3,5-9</sup> De nombreux travaux font état de résultats spectaculaires où des valeurs de  $ZT$  qui excèdent 2 voire 3 sont annoncées. Ces études se basent sur des investigations théoriques datant du début des années 90 et suggérant que des structures idéales 2D à puits quantiques (c'est-à-dire des puits de potentiel infinis) à base de matériaux thermoélectriques conventionnels présenteraient un facteur  $ZT$  plus élevé qu'une structure 3D. Ces prédictions sont encore plus optimistes si l'on considère des structures 1D (fils

quantiques) voire même des structures 0D (boîtes quantiques).<sup>10,11</sup> L'origine physique de ces résultats réside dans une nette augmentation de la densité d'états lorsque les porteurs de charge se retrouvent de plus en plus confinés (cf. figure II-2). Une densité d'états plus élevée conduit alors à une très forte augmentation du pouvoir thermoélectrique et de ce fait, du facteur  $ZT$ .

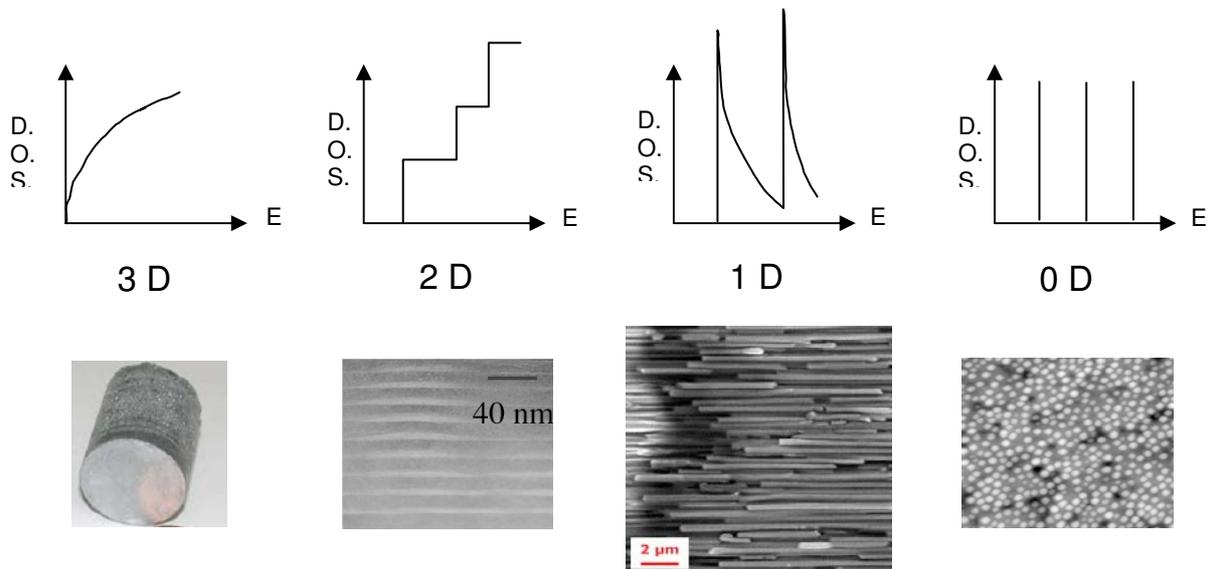


Figure II-2 : Représentation schématique de l'évolution de la densité d'états en fonction de la dimension du système. Les quatre images représentent des exemples de systèmes à 3 (lingot), 2 (super-réseaux), 1 (nanofils) et 0 (plots) dimension.

De nombreuses équipes de recherche se sont efforcées de vérifier ces prévisions et des résultats spectaculaires ont notamment pu être établis dans des hétérostructures PbTe/PbEuTe.<sup>12,13</sup> Ces structures résultent d'une alternance de couches de PbTe et de PbEuTe dont les épaisseurs diffèrent. Le confinement quantique des porteurs de charges dans les couches de PbTe apparaît alors très clairement pour des épaisseurs comprises entre 1,7 et 5,5 nm. Le facteur de puissance obtenu est alors 5 à 7 fois plus élevé que celui du PbTe massif (les valeurs dépendant du type de dopage  $n$  ou  $p$ ). En considérant que la valeur de la conductivité thermique de réseau de ces structures est égale à celle du matériau massif, le facteur  $ZT$  excède la valeur de 1,5 à 300 K (plus précisément 1,5 pour le type  $n$  et 1,7 pour le type  $p$ ) alors qu'elle s'élève à 0,6 dans le matériau massif.

Des résultats équivalents ont également été mentionnés avec des hétérostructures à base de PbSeTe/PbTe.<sup>14</sup> La synthèse de ces structures est néanmoins différente que dans le cas précédent. La croissance de PbSeTe se fait sous forme de boîtes quantiques résultant de la

différence de taille entre les paramètres de maille de PbSeTe et PbTe, ce dernier venant recouvrir les plots de PbSeTe. Le confinement partiel des porteurs de charge dans les plots de PbSeTe conduit alors à des valeurs élevées du pouvoir thermoélectrique. Des valeurs de  $ZT$  proches de 2 à 300 K ont ainsi été annoncées dans ces structures.<sup>14</sup>

Si la synthèse de structures de basse dimension se révèle très intéressante pour augmenter le facteur de puissance, il n'en demeure pas moins que la présence de nombreuses interfaces devrait également conduire à une très forte diffusion des phonons et donc à une nette diminution de la conductivité thermique de réseau. Un tel résultat a été confirmé dans plusieurs études de super-réseaux à base de Si/Ge et de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .<sup>15-17</sup> Dans ces derniers, des valeurs de  $ZT$  proches de 3 à 300 K ont été annoncées.

Le challenge désormais proposé par ces structures de basse dimension réside dans leur intégration au sein de micro-dispositifs thermoélectriques.

Une autre piste qui s'est révélée intéressante concerne l'étude de matériaux conventionnels ou de nouveaux matériaux contenant des nanoparticules. Ces dernières peuvent être préparées par diverses méthodes telles que par chimie douce ou ablation laser par exemple. L'objectif avoué de ce type d'approche réside en une diminution importante de la conductivité thermique via une forte diffusion des phonons aux nombreuses interfaces matrice/nanoparticules. Malheureusement, la résistivité électrique est également affectée et présente généralement des valeurs plus élevées. Néanmoins, des résultats encourageants ont été obtenus avec le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et dans les solutions solides Si-Ge.<sup>18,19</sup>

## **II-2) Les nouvelles familles de matériaux**

### **1) Les oxydes métalliques**

Les oxydes ont toujours suscité un vif intérêt pour des applications en génération d'électricité du fait de leur bonne stabilité chimique à haute température. Ils présentent également l'indéniable avantage d'être constitués d'éléments abondants ce qui conduit à un prix de revient relativement 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 se trouvent localisés ce qui leur confère de faibles mobilités (de l'ordre de  $0,1$  à  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Il en résulte une forte résistivité

qui limite les valeurs du facteur  $ZT$ . Ainsi, le meilleur oxyde conventionnel connu est l'oxyde de zinc ZnO qui présente un  $ZT$  de 0,3 à 1000 K lorsqu'il est dopé à l'aluminium (type  $n$ ).<sup>20</sup> La situation a radicalement changé avec la découverte en 1997 du composé  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ .<sup>21</sup> Ce dernier, qui possède une structure cristalline lamellaire (cf. figure II-2) et une conduction assurée par les trous (type  $p$ ), présente un fort pouvoir thermoélectrique ( $100 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à 300 K) ainsi qu'une faible résistivité électrique ( $200 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à 300 K). De plus, la nature de la structure cristalline où alternent des couches  $\text{CoO}_2$  conductrices de la chaleur et des couches de Na dans lesquelles règnent un désordre élevé implique une faible conductivité thermique ( $\sim 2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 300 K).<sup>22</sup> L'ensemble de ces propriétés a conduit à un facteur  $ZT$  d'environ 0,7-0,8 à 1000 K dans des échantillons monocristallins.<sup>23</sup>

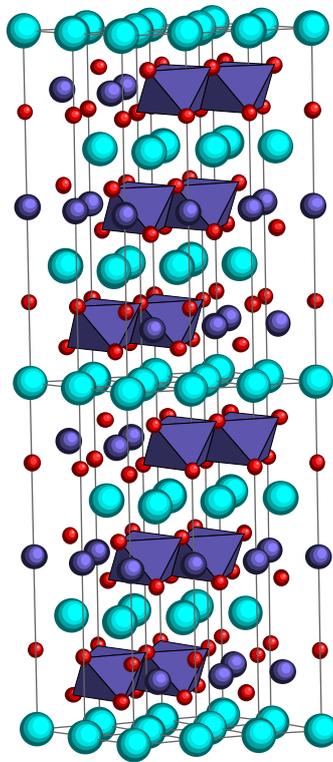


Figure II-2 : Structure cristallographique du composé stoechiométrique  $\text{NaCoO}_2$ . Les atomes de sodium sont représentés en bleu ciel, les atomes de cobalt en violet et les atomes d'oxygène en rouge. Les atomes de cobalt se situent au centre d'octaèdres formés par les atomes d'oxygène. Cette figure permet de souligner le caractère lamellaire de ce composé où alternent des couches de  $\text{CoO}_2$  et de sodium.

Inspiré par cette surprenante découverte, la plupart des études ultérieures se sont tournées vers les oxydes lamellaires à base de cobalt tels que  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ou  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_y$ .<sup>24-26</sup> La physique de ces oxydes métalliques n'est cependant 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 orbitale et de spin (formule de Heikes généralisée). Du reste, l'origine exacte des fortes valeurs du pouvoir thermoélectrique rencontrées ainsi que l'influence des corrélations électroniques sur les propriétés de transport soulèvent encore aujourd'hui de nombreuses interrogations.<sup>27,28</sup> De plus, l'anisotropie prononcée de ces matériaux diminue les performances thermoélectriques lorsque le matériau est synthétisé sous forme polycristalline. Un des défis à relever réside par conséquent dans la synthèse de matériaux denses et parfaitement texturés.<sup>29</sup>

## 2) Les phases semi-Heusler

Les composés semi-Heusler cristallisent dans une structure cubique à face centrée (représentée Figure II-3) appartenant au groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . La formule générale est  $MM'X$  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 ou un métal de transition). Cette structure est intimement liée aux phases métalliques d'Heusler de formule  $MM'_2X$ . Alors que les phases d'Heusler possèdent des propriétés électroniques typiques des métaux, l'absence d'une partie des atomes M' (un atome M' par formule chimique) remplacés par un sous-réseau ordonné de lacunes, modifie grandement les propriétés de transport. Il est ainsi possible d'obtenir des propriétés semi-conductrices voire semi-métalliques.

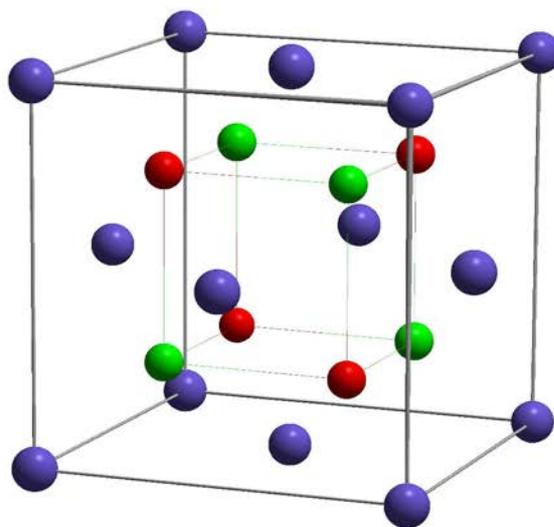


Figure II-3 : Structure cristallographique d'un composé semi-Heusler de type  $MNiSn$  (avec  $M = Zr, Hf$  ou  $Ti$ ).  
En bleu, les atomes  $M$ , en rouge les atomes de nickel et en vert les atomes d'étain.

Parmi tous les composés étudiés jusqu'à présent, les matériaux de type  $MNiSn$  (où  $M = \text{Zr, Hf ou Ti}$ ) sont les plus intéressants d'un point de vue thermoélectrique.<sup>30</sup> La présence d'électrons de forte masse effective permet d'atteindre des valeurs du pouvoir thermoélectrique très élevées ( $\sim -200 \mu\text{V.K}^{-1}$  pour le composé  $\text{ZrNiSn}$  à 300 K)<sup>30,31</sup> tout en maintenant une résistivité électrique relativement faible. Le facteur de puissance qui en résulte ( $2 \mu\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 300 K) fait de ces matériaux des candidats potentiels pour la génération d'électricité. De plus, le nombre considérable de substitutions et/ou de dopages possibles permet de moduler aussi bien les propriétés de transport que le type de conduction électrique.

Cependant, la conductivité thermique de ces composés est trop élevée (de  $\sim 6 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  jusqu'à  $\sim 15 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 300 K, la contribution du réseau étant majoritaire)<sup>31</sup> pour espérer obtenir des  $ZT$  supérieurs à l'unité. Ceci est principalement dû à la faible complexité de la structure cristalline. De nombreux travaux ont alors été entrepris afin de diminuer la conductivité thermique de réseau en augmentant le désordre et les fluctuations de masse par le biais de substitutions sur les différents sites cristallographiques. Cette approche s'est révélée fructueuse dans le cas du composé de type  $n \text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$  dont la conductivité thermique totale atteint  $\sim 3,2 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 800 K. Cette valeur, combinée à un fort pouvoir thermoélectrique ( $\sim -150 \mu\text{V.K}^{-1}$ ) et à une faible résistivité électrique ( $\sim 8 \mu\Omega.\text{m}$ ), a permis d'obtenir un  $ZT$  de 0,7 à 800 K.<sup>32</sup> Notons enfin qu'un résultat très impressionnant, mais qui reste encore à ce jour à confirmer, a été annoncé dans le composé  $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{NiSn}_{0,998}\text{Sb}_{0,002}$  avec une valeur du facteur  $ZT$  atteignant 1,5 à 700 K.<sup>33</sup>

Les composés semi-Heusler continuent d'être l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Nul doute que d'autres matériaux de cette famille pourront se révéler intéressants tant le nombre de substitutions possibles est important. Toutefois, l'optimisation du facteur  $ZT$  dépendra de façon drastique de la possibilité de diminuer davantage la conductivité thermique de réseau.

### 3) Les clathrates

Le terme clathrate désigne un matériau, généralement polyatomique, dont les atomes qui le constituent forment des polyèdres complexes à l'intérieur desquels peuvent se retrouver emprisonnés des atomes ou des molécules (on parle alors de 'cavités' ou encore de 'cages'). Les premiers composés de ce type furent découverts au début du XIX<sup>ème</sup> siècle avec des

molécules de gaz piégées dans de la glace où les cavités sont alors formées par des molécules d'eau.<sup>34-37</sup>

Ces clathrates de glace d'eau peuvent cristalliser dans deux types de structure cubique que l'on nomme usuellement type I et type II. La maille cristalline des composés de type I comporte 46 molécules d'eau formant 8 cavités (M) et est désignée par la formule générale  $8M-46H_2O$ . Les clathrates de type II sont composés de 136 molécules d'eau par maille cristalline. L'arrangement spatial de ces molécules engendre alors 24 cavités permettant de désigner ces matériaux par la formule générale  $24M-136H_2O$ .

De nos jours, de nombreux composés intermétalliques de type I et de type II ont été découverts, que ce soit des composés binaires, ternaires ou quaternaires.<sup>38-41</sup> Les atomes emprisonnés dans les cages peuvent alors être des alcalins (tels que K ou Na), des alcalino-terreux (tels que Sr ou Ba) ou des terre-rares divalentes (Eu et Yb). A l'instar des clathrates formés par des molécules d'eau, les composés intermétalliques ont pour formule générale  $A_8B_{46}$  (ou  $A_8B_{16}E_{30}$  pour des composés ternaires<sup>42</sup>) et  $A_8A'_{16}B_{136}$  pour des matériaux de type I et II, respectivement. Dans ces formules, A et A' désignent un atome présent dans les cavités, et B et E désignent des éléments du réseau tels que Ga, Ge, Si, Sn ou encore Al.<sup>42</sup> Bien que ces matériaux aient conduit à la découverte de nouveaux types de structures cristallines, nous nous limiterons dans cette brève revue aux clathrates de type I et II qui demeurent les composés les plus étudiés d'un point de vue thermoélectrique.<sup>43</sup>

Ainsi, les clathrates possèdent un grand nombre d'atomes par maille et des structures cristallines complexes, chaque type de structure étant composé de polyèdres formés par les atomes B (et E pour les matériaux ternaires de type I). La maille élémentaire des clathrates de type I est formée de deux dodécaèdres pentagonaux et de six tétrakaidécaèdres (polyèdres à 14 faces) construits à partir de 24 et 20 atomes, respectivement. La maille cristalline des clathrates de type II résulte d'un arrangement spatial de seize dodécaèdres pentagonaux et de huit hexakaidécaèdres (polyèdres à 16 faces et comportant 28 atomes). Les atomes A et A' se situent alors au centre de ces trois types de polyèdres (Figure II-4).<sup>43</sup>

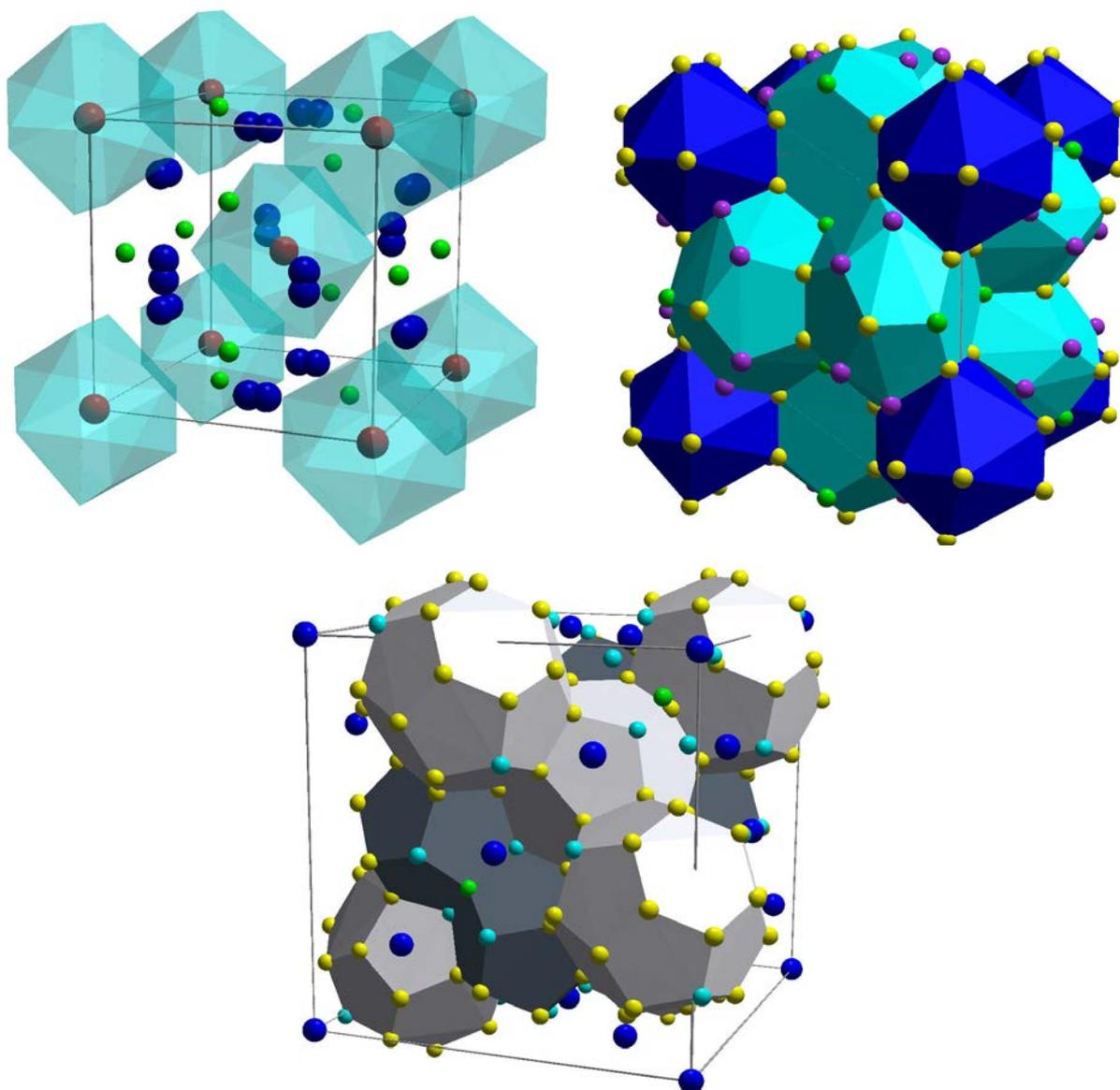


Figure II-4 : Structure cristallographique de clathrate de type I (en haut) et II (en bas). Pour le type I, les atomes A, représentés en rouge et en bleu, se situent au centre des différents polyèdres constitués par les atomes B et E (dans le cas d'une structure ternaire) en vert, en jaune et en violet. Pour le type II, les atomes A sont localisés aux centres des différents polyèdres complexes formés par les atomes B représentés en jaune, en bleu ciel et en vert.

La présence de différentes couleurs pour les atomes B et E (type I) et B (type II) indique des sites cristallographiques distincts pour ces atomes.

La présence d'atomes au centre de ces cavités représente sans conteste la propriété majeure de ces structures. En effet, la taille de ces cages est telle que les atomes insérés sont faiblement liés au réseau et ont donc une plus grande liberté pour osciller autour de leur position d'équilibre. Ces atomes sont alors considérés comme des oscillateurs localisés et de ce fait, comme une source très importante de diffusion des phonons. Il est possible de quantifier ce phénomène de 'rattling' avec la notion de paramètre d'agitation thermique

(Atomic Displacement Parameter, ADP exprimé en  $\text{\AA}^2$ ) qui représente l'écart moyen de déplacement de l'atome autour de sa position d'équilibre. Des valeurs très élevées d'ADP ont, par exemple, été mises en évidence par diffraction des neutrons pour les atomes de strontium dans le composé de type I  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  ( $\sim 0,08 \text{\AA}^2$  pour les atomes Sr2 à 300 K).<sup>44,45</sup>

Du fait des nombreuses possibilités de substitution sur les différents sites cristallographiques qu'offrent les clathrates, une multitude de propriétés électroniques peut être obtenue telles que des propriétés métalliques<sup>43</sup>, semi-conductrices<sup>46</sup> voire semi-métalliques et même supraconductrices.<sup>47,48</sup> De plus, le phénomène de rattling constitue un mécanisme de diffusion des phonons très efficace et a un profond impact sur la conductivité thermique de réseau. En effet, cet effet associé à une structure cristalline complexe engendre une dépendance en température de la conductivité thermique typique des systèmes amorphes (la conductivité thermique diminue avec la température et varie en  $T^2$  à basse température) ainsi que des valeurs qui ne sont guères éloignées de celles de la silice  $\text{SiO}_2$  ou du germanium amorphe.<sup>43</sup> Ces caractéristiques ont été clairement mises en évidence dans les composés polycristallins  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  et  $\text{Sr}_4\text{Eu}_4\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (tous deux de type I) dont la conductivité thermique de réseau atteint 0,9 et 0,6  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 300 K respectivement.<sup>43,45</sup> Ainsi, ces résultats apparaissent se conformer aux prédictions émises par Slack et montrent que la présence d'oscillateurs localisés dans une structure cristalline est un moyen très efficace de réduire de façon substantielle la conductivité thermique de réseau.

Des résultats très prometteurs concernant les propriétés thermoélectriques de ces composés ont également été mentionnés, et ce quel que soit le type de clathrate considéré. De fortes valeurs du pouvoir thermoélectrique ont été mesurées dans les composés de type  $n$   $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (type I) et  $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  (type II) atteignant  $\sim -300 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à 300 K.<sup>43,46</sup> Toutefois, ces valeurs très élevées sont associées à de fortes valeurs de la résistivité électrique et il est par conséquent indispensable de trouver un compromis entre ces deux propriétés. Ceci a pu être expérimentalement réalisé en faisant varier la concentration de gallium et la concentration de sodium. Les formules chimiques deviennent alors  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16+x}\text{Ge}_{30-x}$  et  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ .<sup>46,49,50</sup> Bien que pour chacun de ces matériaux, les valeurs du pouvoir thermoélectrique diminuent en valeur absolue suite à une augmentation de la concentration de porteurs de charge, la résistivité électrique s'en trouve fortement diminuée ( $\sim 20$  à  $30 \mu\Omega\cdot\text{m}$  à 300 K). Si la variation de concentration de gallium implique des valeurs de conductivité thermique similaires, la situation est radicalement différente dans le cas du composé  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  dont l'évolution en

température de la conductivité thermique de réseau est représentée figure II-5 pour deux concentrations ( $x = 1$  et  $x = 8$ ).<sup>51</sup> Comme nous pouvons le constater, la présence d'une forte concentration de sodium a un impact spectaculaire sur la conductivité thermique de réseau symbolisé par l'apparition d'un minimum à basse température due à un phénomène de diffusion résonante.

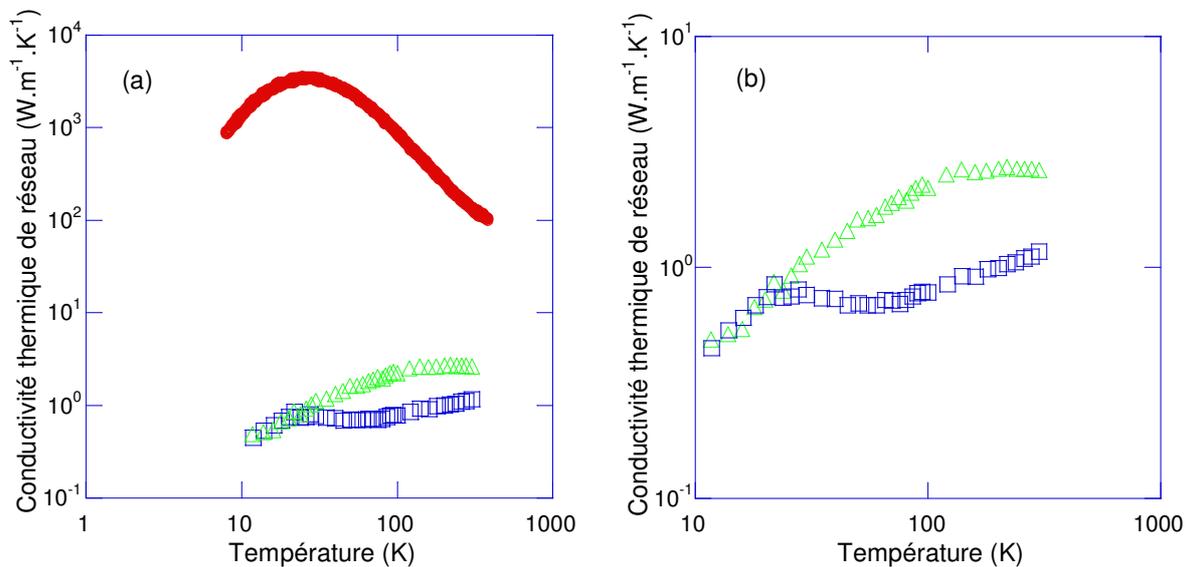


Figure II-5 : (a) Evolution en température de la conductivité thermique de réseau d'un cristal de silicium ( $\circ$ ) et des composés  $\text{Na}_1\text{Si}_{136}$  ( $\Delta$ ) et  $\text{Na}_8\text{Si}_{136}$  ( $\square$ ). (b) Agrandissement de la figure précédente qui permet de mieux discerner le minimum dû à la diffusion résonante des atomes de sodium.

Une telle dépendance en fonction de la teneur en sodium constitue une preuve directe que les atomes hôtes de ces structures possèdent un rôle fondamental dans l'évolution des propriétés thermiques des clathrates de type II. L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer a conduit à la découverte de clathrates de type  $n$  présentant des valeurs de  $ZT$  supérieures à l'unité à haute température.<sup>52,53</sup>

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, obtenir des matériaux de type  $p$  présentant des valeurs de  $ZT$  similaires à celles des matériaux de type  $n$  est également essentiel avant d'envisager un éventuel développement technologique dans des dispositifs thermoélectriques. Au contraire des clathrates de type  $n$  dont de nombreux représentants sont aujourd'hui connus, force est de constater que peu de composés de type  $p$  ont été découverts.<sup>54-57</sup> Du reste, l'ensemble de ces matériaux possède une structure cristallographique de type I. Bien que la plupart de ces derniers présentent des valeurs de  $ZT$  relativement modestes, des résultats encourageants ont été récemment obtenus dans les composés  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  et  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . Si

les variations de concentration en gallium et en germanium dans le composé  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16+x}\text{Ge}_{30-x}$  ne permettent pas d'obtenir une conduction de type  $p$ , cette approche s'est en revanche révélée particulièrement intéressante dans les composés  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16+x}\text{Sn}_{30-x}$  et  $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x}$ .<sup>56</sup> En effet, il a été montré pour le premier que de faibles écarts à la stoechiométrie pouvait faire passer ce matériau d'une conduction assurée par les électrons à une conduction dominée par les trous. Si les performances thermoélectriques des composés de type  $p$   $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16+x}\text{Sn}_{30-x}$  se sont malheureusement révélées très modestes, les résultats obtenus avec les composés  $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x}$  se sont montrés être bien plus probants puisqu'une valeur du facteur  $ZT$  de l'ordre de 1 à haute température a été annoncée dans le composé  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{18}\text{Ge}_{28}$ .<sup>58</sup>

Afin de découvrir d'autres composés de type  $p$ , il semble nécessaire d'envisager de judicieuses substitutions. Cette approche s'est montrée fructueuse dans le cas du composé  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  pour lequel la substitution du germanium par du zinc ou par de l'aluminium a conduit à l'obtention de matériaux de type  $p$ .<sup>55,57</sup> Chacune de ces deux compositions a aboutit à des valeurs très élevées du pouvoir thermoélectrique (comprises entre 250 et 300  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à 700 K selon la concentration de zinc ou d'aluminium) et à l'instar des autres clathrates que nous avons mentionné, à de faibles valeurs de conductivité thermique (comprises entre 1 et 1,3  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 700 K pour les deux systèmes). Cependant, la résistivité électrique demeure trop élevée pour espérer atteindre des  $ZT$  qui excèdent l'unité (de 50 à 100  $\mu\Omega\cdot\text{m}$  à 700 K quel que soit le composé considéré). Néanmoins, bien que les  $ZT$  obtenus soient inférieurs à ceux des composés de type  $n$ , des résultats satisfaisants à haute température ont été mentionnés pour ces deux systèmes (0,4 à 790 K pour le composé  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Zn}_3\text{Ge}_{27}$  et 0,6 à 760 K pour le composé  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Al}_3\text{Ge}_{27}$ ).<sup>55,57</sup>

Tous ces résultats montrent très clairement que les clathrates constituent une famille de matériaux très attractive pour des applications à haute température c'est-à-dire en génération d'électricité.

#### 4) Les skutterudites

Les matériaux de structure cristallographique skutterudite ont été découverts à l'état naturel dans la région de Skutterud en Norvège, dont ils tirent leur nom, en 1845 et redécouverts pour leur potentiel thermoélectrique au début des années 1990.<sup>59</sup>

Les matériaux binaires possèdent une formule générale de la forme  $\text{MX}_3$  où M désigne un métal de transition tels que Co, Rh ou Ir (groupe IX) et X un atome du groupe V appelé

pnicture tels que P, As ou Sb. De plus, de nombreuses substitutions aussi bien sur le site du métal M (Ni, Fe, Pd, Pt ou Ru) que sur le site du picnogène X (Ge, Te ou Sn) associées à la possibilité de synthétiser des composés ternaires avec des atomes du groupe VIII (Fe, Ru et Os) conduisent à une pléthore de propriétés physiques conventionnelles ou exotiques.<sup>60-74</sup> En effet, de nos jours, ces composés sont étudiés non seulement pour leurs propriétés thermoélectriques mais également d'un point de vue fondamental pour leurs propriétés magnétiques et supraconductrices.

Ces matériaux cristallisent dans une structure cubique centrée (groupe d'espace  $Im\bar{3}$ ).<sup>75</sup> Celle-ci peut être décrite en considérant le voisinage immédiat de chaque atome. Ainsi, si l'on considère le composé  $CoSb_3$ , les atomes de cobalt se situent au centre d'octaèdres formés par les atomes d'antimoine. La structure cristalline peut alors être vue comme un arrangement tridimensionnel de ces octaèdres tiltés et reliés par leur sommet (cf. figure II-6). Les atomes d'antimoine forment quant à eux des dodécaèdres dont les centres correspondent au sommet de la maille cubique élémentaire (site (0,0,0)). Ces sites constituent une caractéristique fondamentale de cette structure puisque la présence de ces cavités (ou cages au nombre de deux par maille élémentaire) offre la possibilité d'insérer de nombreux atomes tels que des alcalins (K, Na)<sup>76,77</sup>, des alcalino-terreux (Ca, Ba, Sr)<sup>78-80</sup>, des métaux de transition (In, Tl)<sup>81,82</sup> ou bien encore des terres rares telles que Pr, Yb, Ce, La, Nd ou Eu<sup>83-87</sup> (atomes que l'on nomme généralement 'atome remplisseur'). Les matériaux skuttérudites sont alors plus communément désignés par la formule  $\square M_4 X_{12}$  (qui correspond à une demi maille) où  $\square$  représente la cage vide. Il est possible de distinguer deux grandes sous-familles : les skuttérudites remplies dont la première structure de ce type fut découverte avec le composé  $LaFe_4P_{12}$  où la concentration de l'atome inséré (ici le lanthane) est proche de un<sup>88</sup> et les skuttérudites partiellement remplies tel que le composé  $Ca_xCo_4Sb_{12}$  où existe une limite de solubilité pour l'élément remplisseur (ici le calcium).<sup>89,90</sup> Il est important de souligner que pour des raisons de neutralité électrique, le métal M appartient au groupe VIII (Fe, Ru et Os) dans les skuttérudites remplies.<sup>59</sup> Mentionnons également le fait que la limite de solubilité des éléments insérés dépend fortement des atomes M et X présents dans la structure cristalline.

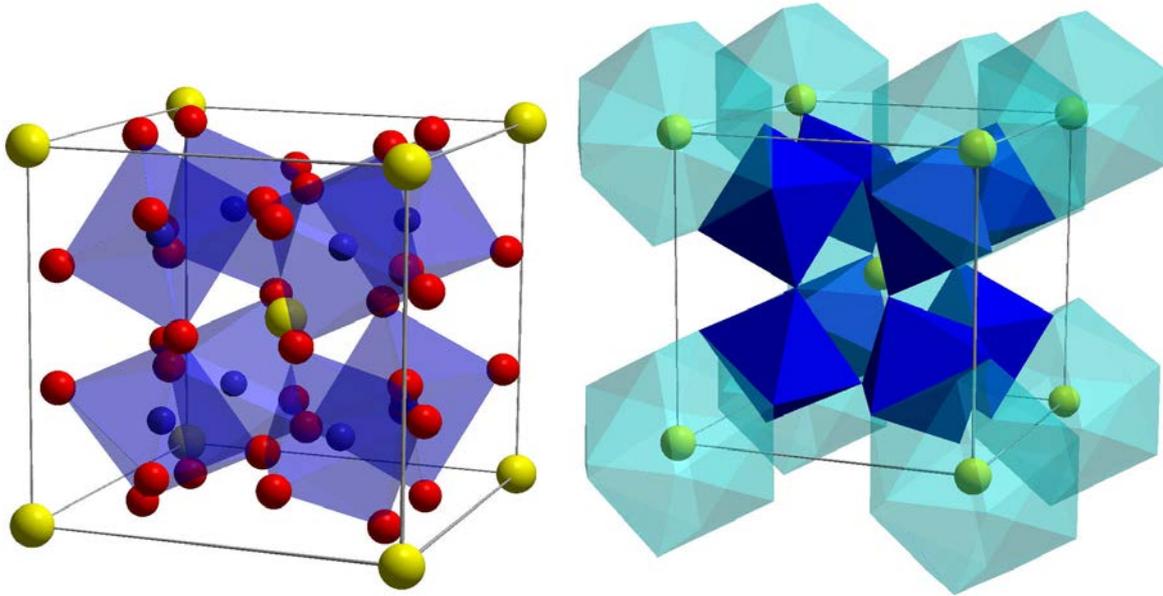


Figure II-6 : Structure cristallographique du composé  $\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , les atomes de calcium sont en jaune, les atomes de cobalt en bleu et les atomes d'antimoine en rouge. A gauche, représentation des octaèdres formés par les atomes d'antimoine au centre desquels se situent les atomes de cobalt. A droite, représentation des dodécaèdres d'antimoine (bleu ciel transparent) au centre desquels s'insèrent les atomes de calcium.

De très nombreux travaux ont été entrepris pour synthétiser et étudier les propriétés thermoélectriques de skuttérudites remplies et partiellement remplies.<sup>59</sup> Le nombre important de substitutions possibles permet non seulement d'obtenir des matériaux de type  $n$  et  $p$  mais autorise également un ajustement fin des propriétés de transport. Parmi tous les composés de structure skuttérudite étudiés, le composé  $\text{CoSb}_3$  et ses dérivés possèdent à ce jour les meilleures performances thermoélectriques.<sup>91,92</sup> Ainsi, le composé binaire  $\text{CoSb}_3$  est un semi-conducteur de type  $p$  à faible gap qui présente une mobilité des porteurs de charge très élevée ( $\sim 600 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 300 K). Malheureusement, il possède une résistivité électrique trop importante ( $\sim 50 \mu\Omega \cdot \text{m}$  à 300 K) dû à une faible concentration de porteurs de charge ( $\sim 1,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à 300 K). De plus, bien que le pouvoir thermoélectrique de ce composé soit élevé ( $\sim 175 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ), il possède une conductivité thermique bien trop forte ( $\sim 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à 300 K) pour être attractif d'un point de vue thermoélectrique.<sup>59</sup> Il est par conséquent nécessaire de considérer des substitutions sur le site du cobalt et/ou de l'antimoine de même que l'insertion d'atomes dans les cavités de la structure cristalline. Il en résulte une augmentation significative de la concentration de porteurs de charge (de  $10^{20}$  à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  à 300 K) et une très forte diminution de la conductivité thermique de réseau ( $\sim 4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à 300 K) pour les composés  $\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  avec  $\text{R} = \text{Yb}$  ou encore  $\text{In}$ ).<sup>81,85</sup> En effet, cette dernière propriété est intimement liée à la possibilité d'insérer des atomes de nature différente dans ces

cages vides. Ces atomes demeurent faiblement liés au réseau conduisant au phénomène de ‘rattling’. Des ADP élevés ont ainsi été obtenus dans de nombreuses skuttérodites remplies et partiellement remplies (de 0,01 à 0,05 Å<sup>2</sup> à 300 K pour des éléments tels Yb, Ca, In ou encore Tl).<sup>78,81,82</sup> Ces valeurs sont toutefois plus faibles que celles obtenues dans les clathrates.<sup>43</sup>

Ces substitutions et/ou insertions conduisent à une nette amélioration des propriétés thermoélectriques et il est alors possible d’atteindre des valeurs de  $ZT$  supérieures à l’unité, que ce soit pour des matériaux de type  $n$  ou de type  $p$ . Le tableau II-1 présente les meilleurs facteurs de mérite adimensionnel des composés de structure skuttérodite connus.

Si la présence d’oscillateurs localisés dans la structure est très efficace pour diminuer la conductivité thermique, ces atomes n’agissent pas sur l’ensemble du spectre de phonons. De ce fait, il est envisageable que l’insertion de plusieurs éléments dans les cages de la structure conduise à diffuser des populations de phonons de différentes longueurs d’onde. Des valeurs de conductivité thermique de réseau encore plus faibles permettraient d’atteindre des  $ZT$  bien plus élevés. Cette approche a récemment été considérée et a d’ores et déjà conduit à des résultats très encourageants :  $ZT \sim 1,35$  à 800 K pour le composé  $Ba_{0,08}Yb_{0,09}Co_4Sb_{12}$ , 1,2 à 850 K pour le composé  $Ba_{0,13}In_{0,14}Co_4Sb_{12}$  et  $\sim 1,7$  à 800 K pour le composé  $InCeCo_4Sb_{12}$ .<sup>99-</sup>  
<sup>101</sup>Cependant, notons que des études réalisées au sein de notre équipe ont montré que cette dernière valeur est en réalité surestimée et se situe en fait entre 0,8 et 1,2 à 800 K.

<i>Composés</i>	<i>Type de conduction</i>	<i>ZT</i>
$La_xFe_{4-y}Co_ySb_{12}$	p	$ZT \sim 1$ à 800 K pour $x \sim 1$ et $y \sim 0,5$ (93)
$Ce_xFe_{4-y}Co_ySb_{12}$	p	$ZT \sim 1,4$ à 900 K pour $x \sim 1$ et $y \sim 0,5$ (94)
$Ba_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$	n	$ZT \sim 1,2$ à 800 K pour $x \sim 0,3$ et $y \sim 0,05$ (95)
$Ca_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$	n	$ZT \sim 1$ à 800 K pour $x \sim 0,18$ et $y \sim 0,03$ (96)
$Eu_xCo_4Sb_{12}$	n	$ZT \sim 0,9$ à 850 K pour $x \sim 0,27$ (97)
$Yb_xCo_4Sb_{12}$	n	$ZT \sim 1$ à 800 K pour $x \sim 0,19$ (98)
$K_xCo_4Sb_{12}$	n	$ZT \sim 1$ à 800 K pour $x \sim 0,38$ (76)

Tableau II-1 : Facteur de mérite adimensionnel de diverses skuttérodites de type  $n$  et  $p$ .

## 5) Les phases de Zintl

Les phases de Zintl sont des composés qui se situent à la frontière entre les intermétalliques et les composés ioniques et possèdent de ce fait, des liaisons atomiques à caractère iono-covalent. Ces phases sont généralement constituées d'atomes des colonnes 1 et 2 (éléments alcalins et alcalino-terreux) et de métaux des colonnes 13 à 16 tels que Zn, Ga, In ou encore Al et Sb. D'un point de vue structural, ces matériaux sont composés de complexes anioniques polyatomiques entourés d'un réseau d'anions, un transfert de charge s'opérant des éléments électropositifs vers les éléments électronégatifs de la structure (concept de Zintl-Klemm). Il est également possible d'étendre ce concept au cas de structures contenant des métaux de transition pour lesquelles de précieuses informations sur leurs propriétés électroniques peuvent ainsi être obtenues.<sup>102</sup>

Bien que ces matériaux possèdent des structures cristallines complexes, une propriété essentielle pour atteindre des  $ZT$  élevés, ce n'est que très récemment qu'a été considéré le potentiel de ces composés pour des applications thermoélectriques. Parmi toutes les phases intermétalliques de Zintl répertoriées, les composés de type  $A_{14}MP_{11}$  méritent une attention particulière. En effet, à l'heure actuelle, ces matériaux constituent une des familles les plus attractives d'un point de vue thermoélectrique.<sup>103-106</sup> Par conséquent, dans cette brève revue, nous nous limiterons à cette famille de matériaux.

Les composés de type  $A_{14}MP_{11}$  (où A représente un élément divalent tel que Ca, Ba, Sr mais également Eu et Yb, M un métal de transition tel que Mn, Zn, In, Al, Ga ou encore Nb et P un picnogène tel que Sb, Bi, As ou P)<sup>107</sup> cristallisent dans une structure tétragonale centrée (groupe d'espace  $I4_1/acd$ ) comprenant 208 atomes. Afin de souligner le concept de Zintl-Klemm, cette structure est usuellement décrite par le biais des complexes anioniques : 14 cations  $A^{2+}$ , des complexes tétraédriques  $MPn_4^{9-}$ , des chaînes linéaires  $Pn_3^{7-}$  et 4 anions  $Pn^{3-}$  (cf. Figure II-7).

Le nombre élevé de compositions et de substitutions potentielles offre la possibilité d'obtenir une grande variété de propriétés électroniques qui ont été intensivement étudiées au cours de ces dernières années. Si certains composés présentent des propriétés semi-conductrices et diamagnétiques, l'addition d'éléments magnétiques tels que Eu ou Yb aboutit à l'apparition de transitions magnétiques (ferromagnétique ou antiferromagnétique) voire de magnétorésistance géante.<sup>108-119</sup>

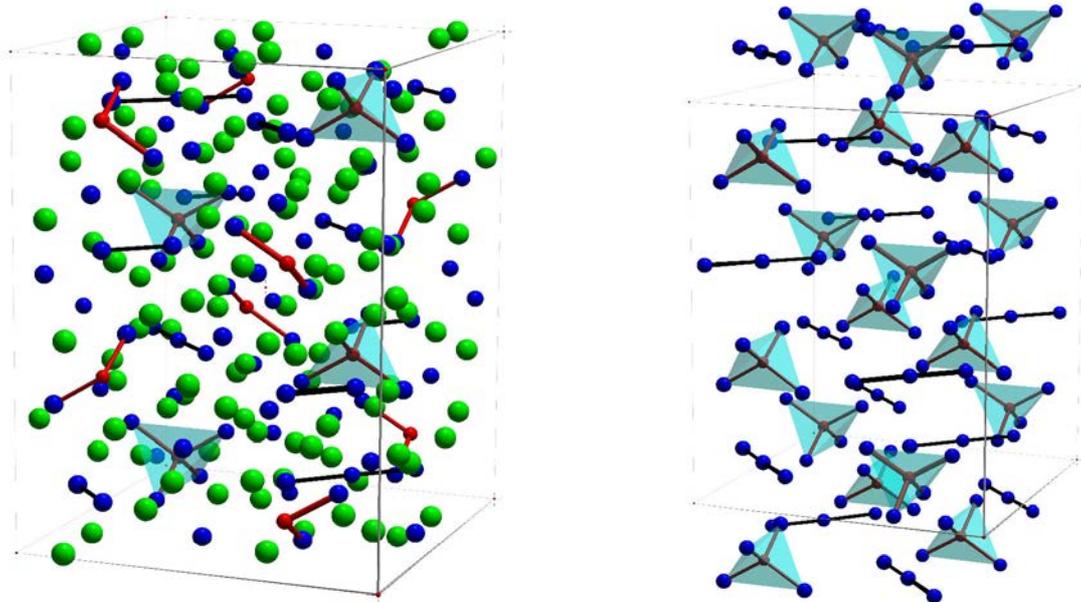


Figure II-7 : Structure cristallographique des composés de type  $A_{14}MP_{11}$  tel que  $Yb_{14}MnSb_{11}$ . Les atomes A, M et P sont en vert, rouge et bleu, respectivement. Les complexes tétraédriques sont en bleu ciel transparent.

La structure cristalline complexe ainsi que les innombrables possibilités de substitutions font également de ces matériaux des candidats potentiels pour des applications thermoélectriques. Malheureusement, la plupart des composés synthétisés possèdent une grande sensibilité à l'air, limitant l'étude de leurs propriétés de transport. Toutefois, le composé  $Yb_{14}MnSb_{11}$  possède des propriétés thermoélectriques très intéressantes qui permettent d'atteindre un  $ZT$  supérieur à l'unité à 1200 K,<sup>103-106</sup> surpassant les propriétés des alliages conventionnels Si-Ge utilisés dans les modules thermoélectriques à cette température. Si les propriétés électriques de ce matériau sont comparables à celles des solutions solides Si-Ge (une résistivité électrique de  $54 \mu\Omega.m$  et un pouvoir thermoélectrique d'environ  $180 \mu V.K^{-1}$  à 1200 K), la très faible valeur de la conductivité thermique ( $0,7 W.m^{-1}.K^{-1}$  à 1200 K, valeur majoritairement due au réseau) constitue la propriété la plus remarquable de ce composé.

Cette famille de matériaux met en valeur le fort potentiel des phases de Zintl pour la thermoélectricité. Ces résultats prometteurs ainsi que la littérature existante nous ont incité à nous intéresser aux composés de type  $T_3E_7$ , une autre famille de phases de Zintl à structure cristalline complexe.

## 6) Les composés de type $T_3E_7$

Les matériaux de type  $T_3E_7$  (où T représente un métal de transition tels que Ir, Mo, Co, Ni, Ru, Os, Nb, Tc, Pt ou Pd et E un métalloïde tels que As, Sb, Sn, Ga, In, ou encore Si)<sup>120</sup>, dont l'archétype est le composé  $Ir_3Ge_7$ , cristallisent dans une structure cubique centrée de groupe d'espace  $Im\bar{3}m$  constituée de 40 atomes. L'une des principales caractéristiques de cette structure cristalline est la présence de deux sites cristallographiques distincts pour les atomes E que nous dénommerons E1 (site  $12d$  ( $1/4, 0, 1/2$ )) et E2 (site  $16f$  ( $x, x, x$ )). Afin de prendre en compte la présence de ces deux sites, la formule chimique peut s'écrire  $T_3(E1)_4(E2)_3$  (les atomes T se situent sur le site  $12e$  ( $x, 0, 0$ )).<sup>121</sup>

Deux approches peuvent être envisagées pour décrire la structure cristallographique de ces composés. Si la première se base sur l'identification des polyèdres complexes de la structure et la façon de les assembler, la deuxième permet de mettre en lumière les deux sous-réseaux formés par les atomes T d'une part et les atomes E1 et E2 d'autre part.

La brique élémentaire permettant d'appréhender la structure cristallographique se compose de huit atomes E (4 atomes E1 et 4 atomes E2) disposés aux sommets d'un cube dont deux faces opposées sont orientées à  $45^\circ$  l'une par rapport à l'autre. Ce polyèdre s'appelle un antiprisme et est représenté Figure II-8a. Les figures II-8b et II-8c représentent l'assemblage de deux antiprismes au centre desquels se situent les atomes T.

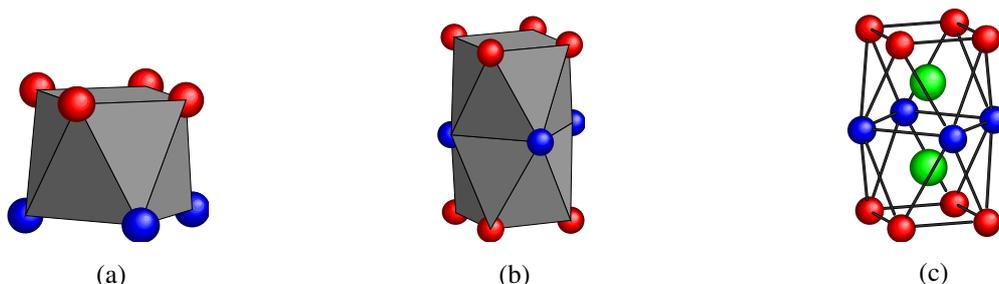


Figure II-8 : (a) Antiprisme formé de 4 atomes E1 (en bleu) et de 4 atomes E2 (en rouge). (b) Structure de base formée de deux antiprismes au centre desquels se situent les atomes T (en vert cf. (c)).

Ces blocs composés de deux antiprismes sont ensuite assemblés afin de former la structure de forme carrée représentée Figure II-9. Il en résulte la formation de quatre cubes d'atomes E2 dont les centres constituent les sommets de la maille cubique élémentaire (site  $2a(0, 0, 0)$ ).

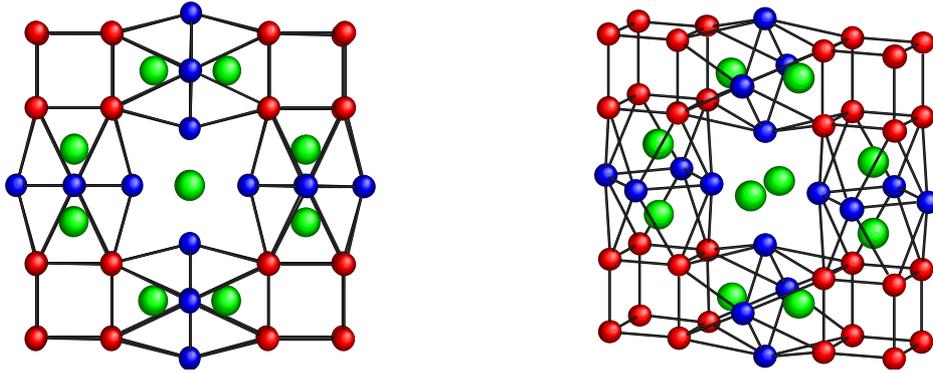


Figure II-9 : Structure issue de l'assemblage de quatre briques élémentaires. Quatre cubes d'atomes E2 sont alors formés.

En disposant ces assemblages sur les faces d'un cube, nous obtenons alors la structure cubique de la Figure II-10. La maille élémentaire s'obtient en ajoutant une structure cruciforme composée de six ensembles, chacun formé par deux antiprismes (Figure II-11), au centre de ce cube. Nous obtenons alors la structure cristallographique du composé binaire  $T_3E_7$  (Figure II-12).

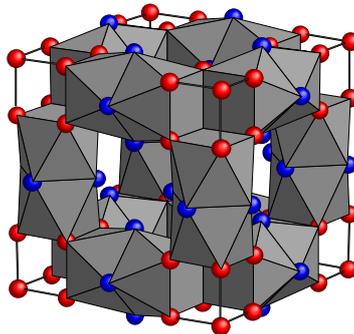


Figure II-10 : Structure cubique obtenue en disposant les structures carrées décrites Figure II-6 sur les six faces d'un cube.

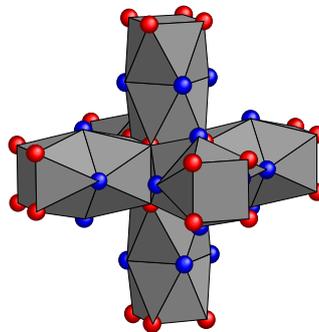


Figure II-11 : Structure cruciforme composée de briques élémentaires. Un cube d'atomes E2 se trouve au centre de la structure.

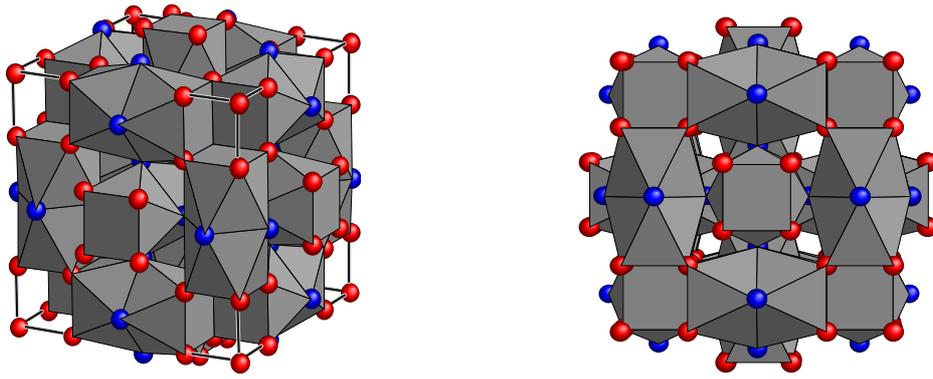


Figure II-12 : Maille cristalline du composé  $T_3E_7$  obtenue en positionnant la structure cruciforme (Figure II-10) au centre de la structure cubique décrite Figure II-7.

De façon équivalente, nous pouvons décrire cette structure par le biais des réseaux engendrés par les atomes T et les atomes E1 et E2. Les atomes T constituent des complexes octaédriques qui se répartissent pour former une sous-structure cubique centrée (cf. figure II-13). Cette structure est alors similaire à celle des composés de type  $LaB_6$  dans lesquels l'octaèdre situé au centre est remplacé par un atome de lanthane.<sup>122</sup>

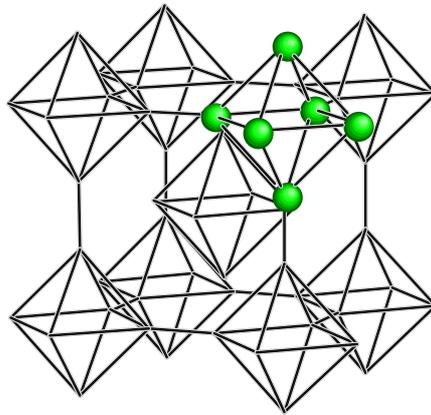


Figure II-13 : Sous-structure cristalline des atomes T.

La structure engendrée par les atomes E1 et E2 est représentée figure II-14a. Les atomes E1 forment un octaèdre tronqué et constitué de six faces carrées et de huit faces hexaédriques. Les atomes E2 sont quant à eux liés par paire dont la représentation graphique s'apparente à des 'haltères'. Chacune d'entre elle est placée perpendiculairement aux centres des faces hexaédriques. Cet ensemble se situe alors au centre de la sous-structure des atomes T et par conséquent englobe l'octaèdre central (cf. figure II-14b).

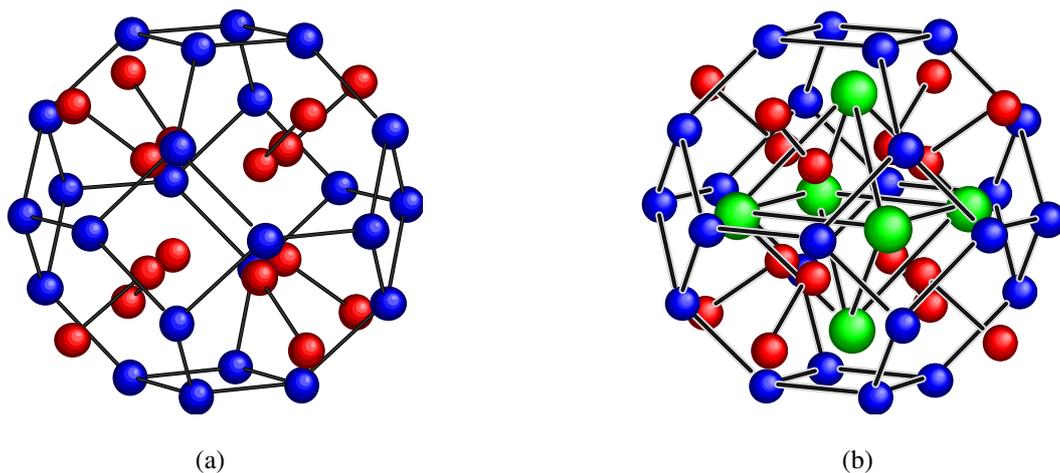


Figure II-14 : (a) Sous-structure cristalline des atomes E1 et E2. (b) L'octaèdre central de la figure II-10 formé par les atomes T se positionne alors au centre de cette structure.

Les positions des atomes au sein de cette structure sont telles que seuls deux paramètres libres liés aux sites  $16f$  et  $12e$  gouvernent les distances interatomiques de la maille cristalline.<sup>120</sup> La variable  $x$  associée au site  $16f$  (notée  $x_{16f}$ ) détermine la taille de la cavité formée par les atomes E2 (centrée sur le site  $2a$ ) et peut théoriquement prendre des valeurs comprises entre 0 et 0,25. Cependant, expérimentalement, ce paramètre balaye une gamme de valeurs plus restreinte qui varie de 0,155 à 0,169. Le second paramètre structural, qui est associé au site  $12e$  (noté  $x_{12e}$ ), détermine non seulement les distances entre deux atomes T mais également celles entre les atomes T et E1. L'expérience montre que seule des valeurs comprises entre 0,334 et 0,353 sont accessibles pour ce paramètre, de larges valeurs impliquant des distances interatomiques d'autant plus faibles entre les atomes T.<sup>120</sup>

Si, de plus, nous postulons que les distances T-E1 et T-E2 sont égales, ces deux variables ne sont alors pas indépendantes l'une de l'autre et satisfont la relation suivante :

$$x_{12e} = \frac{3x_{16f}^2 - \frac{5}{16}}{2x_{16f} - 1} \quad (\text{II-1})$$

Les données cristallographiques des composés cristallisant dans cette structure sont en très bon accord avec cette équation indiquant de très faibles écarts entre ces deux distances interatomiques.<sup>120</sup>

Le tableau II-2 dresse l'état de l'art de cette famille de matériaux pour laquelle 25 composés sont connus. Nous donnons également le nombre d'électrons de valence (VEC) de chaque matériau qui se révélera un paramètre fondamental dans l'étude de leurs propriétés

électroniques. Celui-ci est susceptible de varier de 51 à 56 électrons par formule unitaire.<sup>120</sup> Comme l'atteste le tableau II-2, peu de ces matériaux ont fait l'objet d'une étude détaillée de leurs caractéristiques cristallographiques ou de leurs propriétés de transport.<sup>123-133</sup> Bien que la plupart d'entre eux présentent des propriétés métalliques, un comportement semi-conducteur a été mentionné pour le composé  $\text{Nb}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .<sup>134</sup> Ce résultat n'est toutefois pas un hasard. En effet, Häussermann et coll.<sup>120</sup> ont pu corrélérer les propriétés électroniques de ces matériaux avec leur VEC. Ces auteurs ont ainsi montré qu'un VEC de 55 électrons associé à une forte hybridation des orbitales *d* et *p* des atomes de la structure cristalline représentaient des conditions favorisant l'ouverture d'un gap dans la densité d'états au niveau de Fermi. Par conséquent, la position de ce dernier implique des propriétés semi-conductrices plus favorables d'un point de vue thermoélectrique que des propriétés métalliques.

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

				$\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$ (52)* $\text{Co}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_5$ (53)*	$\text{Ni}_3\text{Ga}_7$ (51)* $\text{Ni}_3\text{In}_7$ (51)* $\text{Ni}_3\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{5,5}$ (52,5)*
$\text{Nb}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (55) **	$\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ (53) **	$\text{Tc}_3\text{As}_7$ (56)**	$\text{Ru}_3\text{Sn}_7$ (52) **		$\text{Pd}_3\text{Ga}_7$ (51)* $\text{Pd}_3\text{In}_7$ (51)*
		$\text{Re}_3\text{As}_7$ (56) **	$\text{Os}_3\text{Sn}_7$ (52)* $\text{OsIr}_2\text{Sn}_7$ (54)*	$\text{Ir}_3\text{Ge}_7$ (55) ** $\text{Ir}_3\text{Sn}_7$ (55)* $\text{Ir}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_4$ (52)* $\text{Ir}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_4$ (52)* $\text{Ir}_3\text{In}_3\text{Sn}_4$ (52)* $\text{Ir}_3\text{In}_3\text{Ge}_4$ (52)* $\text{Ir}_3\text{Sn}_3\text{In}_4$ (51)* $\text{Ir}_3\text{Ge}_3\text{Ga}_4$ (51)*	$\text{Pt}_3\text{Ga}_7$ (51)* $\text{Pt}_3\text{In}_7$ (51)* $\text{Pt}_3\text{PbTl}_6$ (52)*

Tableau II-2 : Etat de l'art des matériaux de type  $\text{Ir}_3\text{Ge}_7$ . Les VEC sont indiqués entre parenthèses. Une étoile indique que seules les propriétés cristallographiques du composé sont connues alors que la connaissance des propriétés de transport est marquée par une deuxième étoile.

Ces considérations théoriques sont d'une importance considérable. Nous pouvons en effet raisonnablement supposer que de judicieuses substitutions sur les différents sites cristallographiques devraient permettre de moduler le VEC à notre convenance afin d'atteindre un état semi-conducteur. Ces hypothèses ont effectivement pu être validées par l'expérience dans les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et  $\text{Re}_3\text{As}_7$  pour lesquels des substitutions de l'antimoine par du tellure et de l'arsenic par du germanium se sont révélées fructueuses.<sup>133-136</sup> Parmi tous les matériaux de type  $\text{Ir}_3\text{Ge}_7$ , ces derniers méritent une attention particulière pour leurs propriétés de transport qui font de ces matériaux de sérieux candidats pour des applications thermoélectriques. Par conséquent, nous nous focaliserons sur les études réalisées sur ces deux composés dans la suite de notre exposé.

Le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  a été le premier représentant de cette famille à faire l'objet d'une étude détaillée des possibilités de transiter d'un état métallique vers un état semi-conducteur.<sup>135,136</sup> Des mesures réalisées sur des échantillons monocristallins ont montré que ce matériau présente des propriétés métalliques, caractérisées par une faible résistivité électrique qui augmente avec la température ainsi qu'un magnétisme dû aux électrons de conduction (paramagnétisme de Pauli), qui laissent place à des propriétés supraconductrices en dessous de 2,2 K.<sup>123</sup> Malheureusement, à ce jour, aucune mesure des propriétés thermoélectriques (conductivité thermique et pouvoir thermoélectrique) n'a été reportée dans la littérature sur des échantillons synthétisés sous forme monocristalline ou polycristalline.

D'un point de vue théorique, la structure de bande électronique de ce matériau, calculée à partir de la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital)<sup>120,137</sup>, met en lumière la forte hybridation entre les orbitales  $d$  du molybdène et  $p$  de l'antimoine. De plus, la présence d'un gap dans la densité d'états apporte une preuve supplémentaire en faveur de l'existence d'un lien étroit entre ces deux propriétés. La proximité de ce dernier avec le niveau de Fermi semble ainsi offrir l'opportunité d'atteindre un état semi-conducteur. Or, le niveau de Fermi se situant dans la bande de valence, suggérant une conduction lacunaire (type  $p$ ), il est nécessaire d'apporter des électrons supplémentaires à la structure. Dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , le VEC est égal à 53 et par conséquent, deux électrons par formule chimique doivent être ajoutés.

Cette approche a été étudiée par Dashjav et coll.<sup>136</sup> qui ont prédit un comportement semi-conducteur pour le composé de type  $p$   $\text{Mo}_3\text{Sb}_5\text{Te}_2$  à partir de calculs de structure électronique. Si la substitution de l'antimoine par du tellure a pu être expérimentalement démontrée par plusieurs auteurs, il subsiste des zones d'ombre quant à sa limite de solubilité.

Alors que Dashjav et coll.<sup>136</sup> ont obtenu une limite équivalente à  $x = 2,2$ , les travaux de Gascoin et coll.<sup>135</sup> semblent indiquer une valeur limite de 1,7 suggérant que les propriétés des composés obtenus s'apparentent à celles de semi-conducteurs fortement dopés. En revanche, ces deux études s'accordent sur l'effet bénéfique de la présence de tellure sur les propriétés thermoélectriques à haute température. Ainsi, aussi bien les valeurs du coefficient Seebeck que celles de la résistivité électrique augmentent avec la température et la concentration de tellure pour atteindre respectivement  $160 \mu\text{V.K}^{-1}$  et  $14 \mu\Omega.\text{m}$  à 1000 K.<sup>135</sup> De plus, la structure cristalline complexe conduit à de très faibles valeurs de la conductivité thermique de réseau à haute température ( $0,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 1000 K). Le facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  se trouve alors fortement augmenté et dépasse les meilleurs  $ZT$  connus (solutions solides Si-Ge de type  $p$   $ZT \sim 0,6$ ) dans cette gamme de température ( $ZT \sim 0,8$  à 1050 K).<sup>135</sup> Malheureusement, aucune étude détaillée des propriétés thermoélectriques à basse température n'a été réalisée jusqu'à présent. Bien que ces composés devraient très probablement posséder de faibles  $ZT$  en dessous de 300 K, cette gamme de température offre l'indéniable avantage de mieux cerner les phénomènes à l'origine des propriétés électroniques de ces matériaux.

Les caractéristiques cristallographiques de ces composés peuvent également inciter à s'interroger sur la possibilité d'insérer des atomes dans les cavités cubiques formées par les atomes Sb2. Si tel était le cas, ceci ouvrirait de nouvelles perspectives pour davantage diminuer la conductivité thermique de réseau via un possible phénomène de 'rattling'. Soheilnia et coll.<sup>137</sup> ont exploré cette piste et suggéré que l'insertion d'une faible concentration de métaux de transition tels que Co, Ni ou encore Fe dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  était possible. Cependant, aucune analyse cristallographique détaillée n'a été effectuée sur ces composés et par conséquent, ces résultats restent à confirmer.

Très récemment, Soheilnia et coll.<sup>138</sup> ont appliqué une approche similaire au composé  $\text{Re}_3\text{As}_7$ . Cependant, une différence notable existe entre ce matériau et le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . En effet, des calculs de structure de bande électronique ont indiqué que le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction (conduction de type  $n$ ), résultat en très bon accord avec les mesures réalisées sur des échantillons polycristallins (pouvoir thermoélectrique négatif). De plus, le VEC de ce matériau étant égal à 56, cette étude semble suggérer que des composés présentant un VEC supérieur à 55 devraient être le siège d'une conduction électronique. De ce fait, atteindre un état semi-conducteur nécessite l'apport d'un trou par formule chimique via une substitution par un élément moins riche en électron, que ce soit sur le site du rhénium ou

de l'arsenic. Ces auteurs ont ainsi pu démontrer que la substitution de l'arsenic par du germanium aboutit à une amélioration substantielle des propriétés thermoélectriques ( $ZT \sim 0,3$  à 600 K).<sup>138</sup> Mentionnons le fait que d'un point de vue cristallographique, des analyses par diffraction des neutrons ont montré que les atomes de germanium se substituent préférentiellement aux atomes d'arsenic localisés sur le site As2. En revanche, aucune preuve expérimentale n'est venue démontrer si une telle préférence de site existe également dans les composés de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ .

Tous ces résultats prometteurs nous ont conduit à orienter nos travaux sur les composés de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et sur d'autres possibilités de substitution sur les sites de l'antimoine et du molybdène. Dans un premier temps, nous avons entrepris une étude approfondie, aussi bien expérimentale que théorique, des propriétés de transport du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , matériau référence de notre étude. Ensuite, l'exploration des propriétés de transport des composés de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  à basse température nous a permis de mieux comprendre l'effet d'une telle substitution sur ces dernières. Enfin, parmi d'autres éléments susceptibles d'apporter un, voire deux électrons supplémentaires et de se substituer à l'antimoine ou au molybdène, plusieurs possibilités s'offrent à nous. Nous pouvons en effet envisager la substitution de l'antimoine par du sélénium, ou du molybdène par un métal de transition des colonnes VII et VIII tels que le manganèse, le rhénium, le fer ou encore le ruthénium. Des calculs préliminaires de structure électronique, réalisés en collaboration avec le Pr J. Tobola et que nous détaillerons dans le chapitre V, nous ont confortés dans cette voie.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit de façon non exhaustive l'état de l'art des meilleures familles de matériaux thermoélectriques connues à ce jour. Si la plupart des composés dits conventionnels n'atteignent que très rarement un  $ZT$  supérieur à l'unité, la découverte de nouvelles familles de matériaux a conduit à un regain d'intérêt pour cette discipline. Cette dernière décennie a également été le théâtre de considérables efforts dans le domaine des structures de dimension réduite, des résultats expérimentaux probants ayant démontré la véracité des théories développées dans cette nouvelle branche de la thermoélectricité. De plus, si le potentiel des clathrates et des skuttérudites pour des applications thermoélectriques en génération d'électricité n'est plus à démontrer, les phases de Zintl, récemment apparues dans

le paysage de la thermoélectricité, suscitent à l'heure actuelle un vif intérêt. Leur structure cristalline complexe et la liberté d'ajuster finement les propriétés électriques par le biais de nombreuses substitutions constituent des caractéristiques essentielles en vue d'atteindre des  $ZT$  élevés. Dans notre quête d'identifier de nouvelles familles attractives, nous avons décidé d'explorer les propriétés électroniques d'une autre famille de phases de Zintl : les composés de type  $\text{Ir}_3\text{Ge}_7$ . Parmi tous les composés qui appartiennent à cette famille, le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , et plus précisément les composés substitués au tellure  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ , se sont révélés être de sérieux candidats pour des applications thermoélectriques à haute température. Pour cette raison, nous avons concentré nos efforts sur la synthèse, la caractérisation physico-chimique et les mesures des propriétés de transport de ces matériaux dans une large gamme de température ainsi que sur les possibilités de substitution sur le site du molybdène ou de l'antimoine.

# Chapitre III – Synthèse et caractérisation physico-chimique

INTRODUCTION	47
I) SYNTHÈSE DES COMPOSÉS	48
II) CARACTÉRISATION STRUCTURALE : DIFFRACTION DES RAYONS X	52
III) CARACTÉRISATION CHIMIQUE	57
III-1) Microscopie électronique à balayage (EDAX)	57
III-2) Microsonde de Castaing	60
IV) DIFFRACTION DES NEUTRONS ET SPECTROSCOPIE MOSSBAUER	63
IV-1) Etude du composé binaire $Mo_3Sb_7$	65
IV-2) Etude des composés du type $Mo_3Sb_{7-x}Te_x$	74
IV-3) Etude des composés du type $Mo_{3-y}Ru_ySb_7$	78
IV-4) Etude des composés du type $Mo_{3-z}Fe_zSb_7$	85
IV-5) Spectroscopie Mössbauer	88
CONCLUSION	91

## Introduction

Le bref état de l'art des matériaux thermoélectriques que nous avons présenté dans le chapitre précédent a permis de mettre en lumière le potentiel d'une nouvelle classe de matériaux : les phases de Zintl. Les composés cristallisant dans une structure de type  $Ir_3Ge_7$  figurent notamment parmi celles-ci. Si la plupart des matériaux appartenant à cette famille possèdent des propriétés métalliques, la présence d'une bande interdite à proximité du niveau de Fermi de certains de ces composés offre l'espoir de pouvoir transiter vers un état semi-conducteur et par conséquent d'atteindre des performances thermoélectriques élevées. Le succès de cette approche dans le composé binaire  $Mo_3Sb_7$  a conduit à la découverte de matériaux très prometteurs ( $Mo_3Sb_{7-x}Te_x$ ) pour des applications en génération d'électricité. Ces résultats nous ont incité à explorer en détail les propriétés de transport de ces derniers ainsi que d'autres possibilités de substitutions sur le site du molybdène ou de l'antimoine. Notre étude a par conséquent porté sur des composés de type  $Mo_{3-y}T_ySb_{7-x}P_x$  où  $T$  représente les métaux de transition Mn, Re, Fe et Ru et  $P$  les métalloïdes Se et Te.

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur la synthèse du composé  $Mo_3Sb_7$  afin de valider notre technique d'élaboration empruntée à la littérature. Il était en effet

essentiel de pouvoir obtenir à partir d'éléments de haute pureté un matériau bien cristallisé, homogène et dense servant de référence à toute notre étude. Cette méthode a ensuite été appliquée pour synthétiser l'ensemble de nos matériaux. La caractérisation physico-chimique de nos composés a porté sur l'analyse de leur structure cristallographique, de leur homogénéité chimique et de la limite de solubilité des éléments en substitution à l'aide de la diffraction des rayons X, de la microsonde de Castaing et du microscope électronique à balayage. L'ensemble de ces résultats ainsi que la description détaillée de la méthode d'élaboration que nous avons utilisée feront l'objet des trois premières parties de ce chapitre.

Les calculs de structure de bande électroniques que nous présenterons dans le chapitre V sont susceptibles d'apporter des informations importantes pour la compréhension des phénomènes physiques qui gouvernent les propriétés de transport de nos matériaux. Ces calculs théoriques nécessitent une parfaite connaissance des différents paramètres de la structure cristallographique que sont le paramètre de maille et les positions atomiques des atomes au sein de la maille cristalline. Dans cette optique, la diffraction des neutrons et la spectroscopie Mössbauer se sont montrés être des techniques particulièrement fines et complémentaires de la diffraction des rayons X. Ces études nous ont permis de déterminer l'ensemble de ces paramètres et de répondre à des interrogations restées jusqu'alors sans réponse. La présentation détaillée de ces analyses sera au cœur de la quatrième et dernière partie de ce chapitre.

## **I) Synthèse des composés**

La synthèse du composé polycristallin  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  nécessite la connaissance du diagramme de phase binaire Mo-Sb (cf. figure III-1) décrivant les équilibres thermodynamiques entre les différentes phases possible de ce système.<sup>1</sup> On constate qu'un seul composé défini stable peut être formé par réaction péritectique à  $780^\circ\text{C}$  ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ) à partir de molybdène solide et d'antimoine liquide : le composé binaire  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . En raison de la température de fusion très élevée du molybdène ( $2600^\circ\text{C}$ ) et de la forte pression de vapeur saturante de l'antimoine,<sup>2</sup> la synthèse du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  par une technique de chauffage inductif ou de fusion par arc pourrait s'avérer une tâche ardue. Nous avons par conséquent opté pour une méthode d'élaboration qui limite la température à  $750^\circ\text{C}$ .

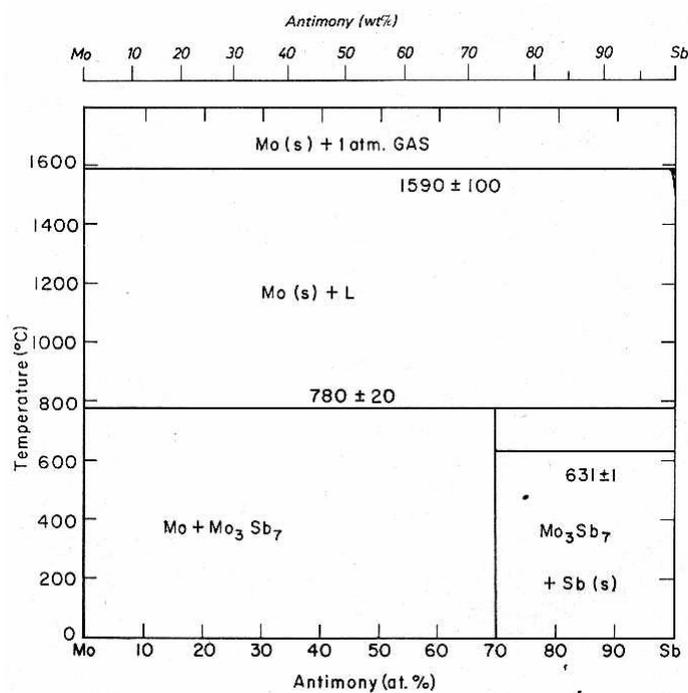


Figure III-1 : Diagramme de phase binaire du système Mo-Sb.

Le protocole expérimental que nous avons suivi a initialement été développé par Dashjav et coll.<sup>3</sup> pour la synthèse de composés de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ , et repose sur les séquences suivantes : réaction liquide-solide, broyage du matériau obtenu et pressage à chaud de la poudre obtenue. Le processus d'élaboration ainsi développé a ensuite été étendu avec succès à la synthèse des composés substitués. Les paragraphes suivants développent en détail et étape par étape la méthode de synthèse employée.

Les éléments de base de haute pureté utilisés (molybdène (CERAC, 99,999%), antimoine (5N+, 99,999%), tellure (5N+, 99,999%), ruthénium (Alfa Aesar, 99,99%), fer (Alfa Aesar, 99,998%), manganèse (Alfa Aesar, 99,99%), rhénium (Alfa Aesar, 99,95%) et sélénium (5N+, 99,999%)) se présentent sous forme de granules (ensuite réduit en poudre) ou forme pulvérulente. La pesée des éléments en quantités stoechiométriques (pour une masse totale d'environ 12g) a été effectuée en boîte à gant sous atmosphère contrôlée d'argon. L'ensemble de la poudre est ensuite placé à l'intérieur d'un tube de quartz. Les tubes de quartz utilisés sont systématiquement traités chimiquement dans des bains successifs d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique, puis rincés à l'eau distillée. Ils sont alors stockés dans de l'éthanol avant de subir un dégazage de 12 heures à 900°C avant leur utilisation.

L'ampoule, munie d'un petit tube en quartz qui servira de bouchon lors du scellage, est ensuite installée sur un dispositif de pompage équipé d'une pompe primaire et d'une pompe à

diffusion d'huile permettant d'atteindre un vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar). Après un dégazage sous vide primaire d'une dizaine de minutes, l'ensemble est maintenu sous vide secondaire durant deux heures. Un mélange gazeux réducteur de  $H_2/He$  (5/95) en légère dépression ( $\sim 400$  mbar) est introduit dans l'ampoule avant que celle-ci ne soit scellée au niveau du bouchon à l'aide d'un chalumeau.

Le tube de quartz scellé est alors mis en place dans un four vertical. Le mélange de poudre est chauffé à  $750^\circ C$  avec une montée en température de  $5^\circ C/min$ . A cette température, qui est juste inférieure à la température du péritectique ( $\sim 780^\circ C$ ), le molybdène solide se dissout lentement dans l'antimoine liquide. Après 15 jours à  $750^\circ C$ , l'ampoule est rapidement plongée dans un bac d'eau à température ambiante. Afin d'obtenir un composé présentant une excellente homogénéité chimique, une série de deux broyages, tamisages, pastillages et recuits a souvent été nécessaire. L'opération de broyage est effectuée sous boîte à gants dans un mortier en agate. La poudre résultante est tamisée ( $\sim 100 \mu m$ ) puis compactée à froid par l'intermédiaire d'une matrice en acier inoxydable et d'une presse hydraulique manuelle (presse JASCO E-Z). Les pastilles (de diamètre  $\sim 13$  mm et d'épaisseur 4-5 mm) sont alors introduites dans une ampoule en quartz scellée sous atmosphère protectrice ( $H_2/He$ ) et recuites à  $750^\circ C$  pendant 7 jours (soit 15 jours après les deux opérations). A l'issue du dernier recuit, le matériau est réduit en poudre et tamisé ( $\sim 25 \mu m$ ) sous boîte à gants. La densification de cette poudre est obtenue par pressage uniaxial à chaud. Une matrice en graphite percée de part en part par un trou de 15 mm de diamètre a pour ce faire été utilisée. La poudre se situe entre deux pistons en graphite séparés de celle-ci par une feuille en graphite de 0,2 mm d'épaisseur. L'ensemble (piston+poudre) qui est également entouré d'une feuille de graphite est alors introduit dans la matrice. La densification est réalisée à l'aide d'une presse (ECM) uniaxiale équipée d'un four résistif dans lequel est placée la matrice. Cette mise en forme s'effectue à chaud ( $650^\circ C$ ) et sous une pression de 51 MPa pendant 2 heures. Toutes les densifications ont été réalisées au Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy (ENSMN) et également au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) de l'université Henri Poincaré.

La régulation de la température et la contrainte uniaxiale appliquée sont commandées par une unité de puissance pilotée par un régulateur-programmateur « Eurotherm ». Les profils de température du four et de pression appliquée sont suivis en cours d'expérience. La Figure III-2 représente le cycle de chauffage, de pression ainsi que l'atmosphère durant le cycle. Avant le début du traitement thermique, l'installation est purgée jusqu'à atteindre (au

minimum) un vide secondaire de  $10^{-4}$  mbar. Ces conditions sont maintenues durant les 55 premières minutes du cycle pour s'assurer que le maximum de gaz piégé dans la poudre a été évacué. Les paliers intermédiaires permettent au système, du fait d'une inertie plus grande, de rattraper la température de consigne. Après la fin du cycle de chauffe, la matrice est laissée dans le four le temps nécessaire pour atteindre une température inférieure à  $60^{\circ}\text{C}$  ( $\sim 3$  heures). Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, les paramètres retenus pour ce cycle de frittage ont permis d'atteindre des densités élevées.

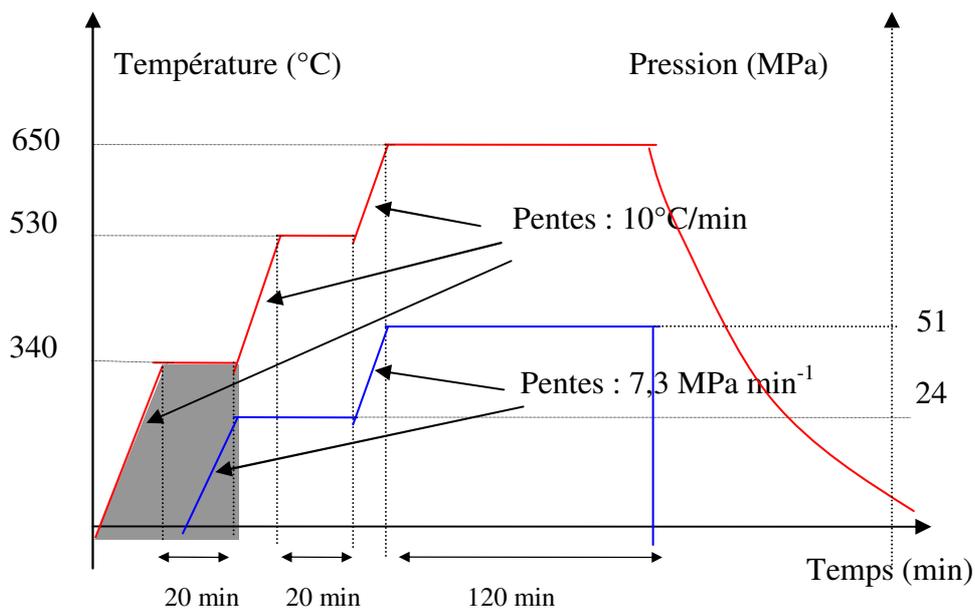


Figure III-2 : Représentation schématique du cycle de frittage comprenant le cycle en température (en rouge) et le cycle en pression (en bleu). La partie grisée indique la mise sous vide, le reste du cycle s'effectuant sous atmosphère d'argon.

Le lingot obtenu se présente sous la forme d'un cylindre d'environ 15 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. Il est alors soigneusement poli afin d'enlever l'enveloppe de graphite qui le recouvre.

Afin de déterminer la structure cristalline des échantillons synthétisés et de détecter la présence d'éventuelles phases secondaires, une petite quantité de poudre est prélevée après la première réaction ainsi qu'après chaque étape de recuit et analysée par diffraction des rayons X.

## II) Caractérisation structurale : diffraction des rayons X

Les propriétés structurales (structure cristallographique, qualité cristalline et paramètre de maille) de tous les composés synthésés ont été déterminées par diffraction des rayons X. Ceci permet de détecter (dans la limite de détection) la présence d'éventuelles phases secondaires et de contrôler leur évolution après les étapes de recuits. Les analyses ont été menées au LSG2M sur un diffractomètre Siemens D500 qui utilise la raie  $K\alpha_1$  du cobalt pour générer un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ . L'appareil est également équipé d'un monochromateur courbe ainsi que d'un détecteur linéaire. Toutes les acquisitions ont été effectuées à température ambiante pendant 2h en mode  $2\theta$ . Le domaine angulaire d'exploitation varie de  $20^\circ$  à  $110^\circ$  et correspond à un pas de comptage de  $0,032^\circ$ . La poudre prélevée est dispersée sur un adhésif double face ne présentant aucun pic de diffraction dans le domaine angulaire considéré et collé sur une plaquette de verre. Quelques diffractogrammes types obtenus à l'issue des deux recuits sont représentés Figure III-3.

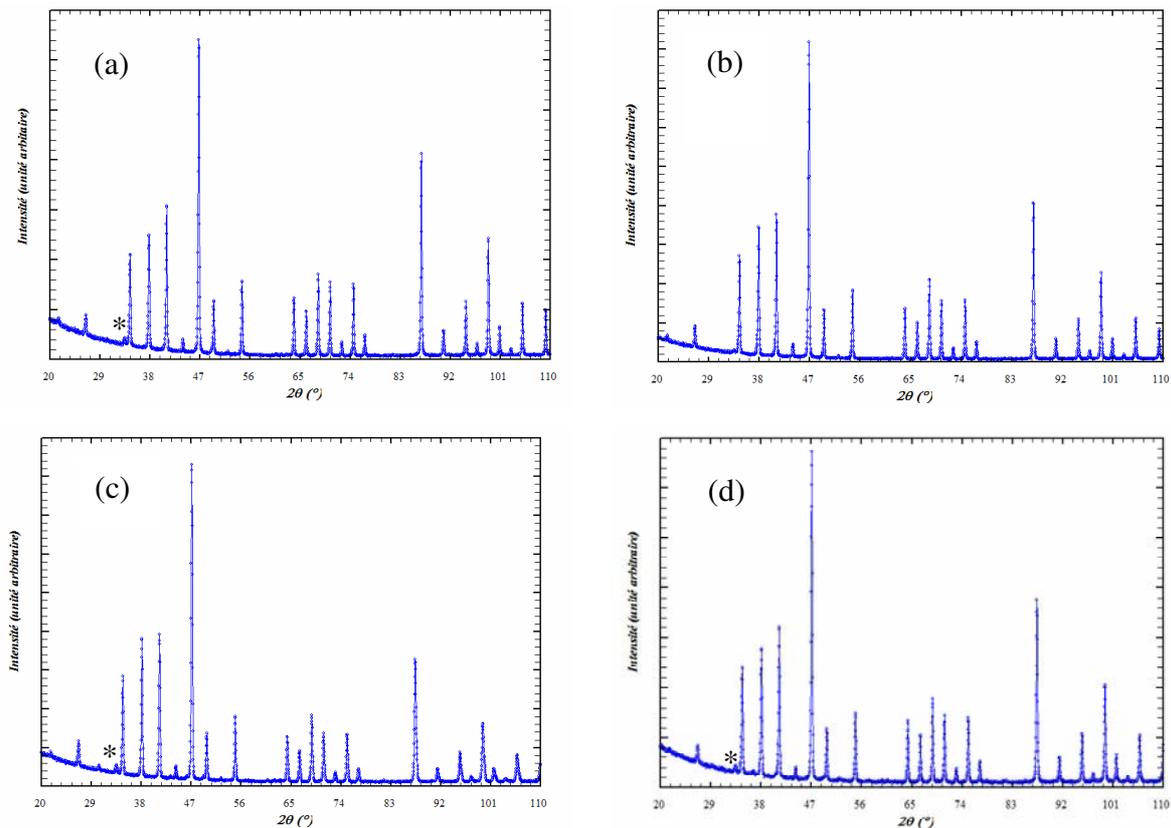


Figure III-3 : Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X pour les composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , (b)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$ , (c)  $\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_7$  et (d)  $\text{Mo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_7$ . Ces analyses attestent que la phase principale est isostructurale au composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et montrent la quasi-absence de phase secondaire (seul de l'antimoine résiduel est détecté, indiqué par une étoile).

On constate que la méthode de synthèse décrite précédemment permet d'obtenir des composés polycristallins bien cristallisés dont la structure cristallographique s'apparente à celle du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  dans le cas des composés substitués au fer, au ruthénium et au tellure. Par conséquent, la très faible concentration voire l'absence quasi-totale de phases secondaires indique très clairement que ces trois éléments s'insèrent avec succès dans la structure cristalline du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . En revanche, la substitution de l'antimoine par du sélénium et du molybdène par du manganèse ou du rhénium a systématiquement conduit à un composé multiphasé suggérant que ces éléments ne sont pas susceptibles de s'insérer dans cette structure. Une analyse quantitative détaillée de chacun de nos matériaux par microsonde de Castaing viendra corroborer l'ensemble de ces conclusions.

Toutefois, la substitution de l'antimoine par du tellure et du molybdène par du fer soulève quelques interrogations. Dans le premier cas, il semble en effet naturel de s'interroger sur la répartition des atomes de tellure dans la structure : sont-ils situés sur les sites Sb1 et Sb2 ou existe-t-il une préférence de ces derniers pour l'un de ces deux sites ? Nous verrons que la diffraction des neutrons permet de répondre sans ambiguïté à cette question. Dans le cas du fer, Soheilnia et coll.<sup>4</sup> ont suggéré que les atomes de fer se localisent au centre des cavités cubiques formées par les atomes Sb2 avec une solubilité maximale de 2%. Un tout autre scénario semble émerger de nos résultats puisqu'une concentration en fer presque dix fois plus élevée a pu être insérée dans la structure. A ce stade de notre étude, bien qu'il semble évident que les atomes de fer se substituent majoritairement au molybdène, nous ne pouvons pas exclure la possibilité qu'une faible concentration de fer ne se situe sur ce site alternatif. Nous montrerons dans les paragraphes suivants que la diffraction des neutrons combinée à la spectroscopie Mössbauer permet de préciser définitivement la position des atomes de fer dans la structure cristalline.

Les données collectées sur les échantillons qui présentent les concentrations nominales en élément de substitution les plus élevées (correspondant à un VEC théorique de 55 électrons) révèlent la présence systématique de phases secondaires en faible quantité (cf. Figure III-4 et Tableau III-1). Ceci semble suggérer une différence notable entre les compositions nominale et réelle de ces matériaux et laisse, de plus, présager de l'existence d'une limite de solubilité de ces différents éléments. Insistons sur le fait que des étapes supplémentaires de broyage et de recuit n'ont pas modifié les diffractogrammes de rayons X.

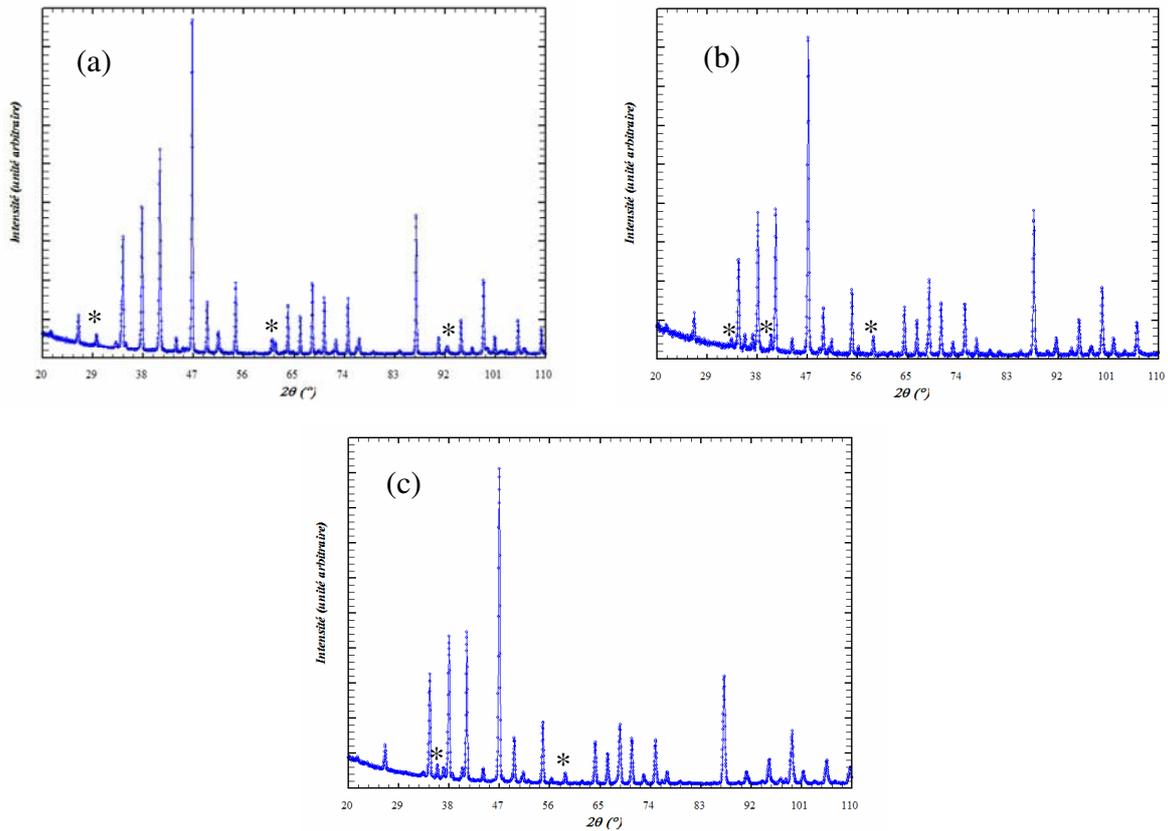


Figure III-4 : Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X pour les échantillons de composition nominale (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{4,8}\text{Te}_{2,2}$ , (b)  $\text{Mo}_2\text{RuSb}_7$  et (c)  $\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_6\text{Te}$ . Ces analyses indiquent la présence de phases secondaires en faible quantité. Les pics relatifs à ces phases sont mentionnés par une étoile.

Une preuve supplémentaire de la présence de ruthénium, de fer et de tellure dans la structure cristalline peut être obtenue au travers du paramètre de maille. En effet, la différence de taille entre les atomes insérés et les atomes de la structure hôte devrait entraîner une légère modification de celui-ci.

Le paramètre de maille de chaque composé synthétisé a été déterminé en réalisant un diffractogramme de rayons X sur de la poudre à laquelle a été ajoutée un étalon interne (du silicium de haute pureté dont le paramètre de maille est parfaitement connu  $a_0 = 5,43088 \text{ \AA}$ ). L'acquisition s'effectue pendant 12h sur le même domaine angulaire que précédemment. L'analyse de ces données a été réalisée à l'aide des programmes Peakoc et U-fit.<sup>5,6</sup> Le programme Peakoc permet de modéliser les pics de diffraction par une fonction intermédiaire entre une gaussienne et une lorentzienne (Pearson VII) qui possède plusieurs paramètres ajustables. Cette modélisation fournit les positions angulaires expérimentales exactes de chaque pic. Le programme U-fit a ensuite été utilisé afin d'indexer chaque pic à un plan (hkl)

de la structure de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Dans un premier temps, seuls les pics relatif au silicium ont été considérés. Cette sélection permet de minimiser l'écart entre les positions angulaires expérimentales et théoriques, ces dernières étant calculées à partir du paramètre de maille  $a_0$  et de paramètres expérimentaux variables permettant de corriger les erreurs expérimentales. Ensuite, les valeurs de ces paramètres variables sont utilisées afin de minimiser l'écart entre les positions expérimentales des pics de la structure de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et les positions théoriques calculées en utilisant un paramètre de maille variable. Le paramètre de maille est alors obtenu lorsque l'écart entre théorie et expérience est minimal.

Le tableau III-1 résume les principales données concernant chaque échantillon c'est-à-dire la composition nominale, le paramètre de maille à 300 K, la densité relative définie par le rapport entre la masse volumique théorique et la masse volumique mesurée (calculée à partir d'une mesure de la masse sèche du lingot fritté et de ses dimensions géométriques) ainsi que la nature des éventuelles phases secondaires.

Composition nominale	Paramètre de maille (Å)	Densité relative (%)	Nature des phases secondaires identifiées
$\text{Mo}_3\text{Sb}_7$	9,5688	93 %	Sb (< 0,7 % vol.)
$\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$	9,5654	96 %	/
$\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$	9,5648	90 %	/
$\text{Mo}_3\text{Sb}_{4,8}\text{Te}_{2,2}$	9,5634	97 %	$\text{MoTe}_2$ (< 4% vol.)
$\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$	9,5504	98 %	/
$\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_7$	9,5249	99 %	/
$\text{Mo}_2\text{RuSb}_7$	9,5008	88 %	$\text{RuSb}_2$ (< 4% vol.)
$\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_{6,75}\text{Te}_{0,25}$	9,5219	95 %	/
$\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{0,5}$	9,5247	91 %	/
$\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_6\text{Te}$	9,5425	93 %	Ru+Mo (<4 % vol.)
$\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$	9,5443	98 %	/
$\text{Mo}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_7$	9,5272	99 %	Fe + $\text{FeSb}_2$ + Mo
$\text{Mo}_{2,5}\text{Fe}_{0,25}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$	9,5234	97 %	/

$\text{Mo}_{2,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_7$	9,5077	98 %	Fe + FeSb <sub>2</sub> + Mo
$\text{Mo}_2\text{Fe}_{0,25}\text{Ru}_{0,75}\text{Sb}_7$	9,5001	95 %	Fe + FeSb <sub>2</sub> + Mo
$\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{0,5}$	9.5451	99 %	/
$\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_6\text{Te}$	9.5566	99 %	Fe + FeSb <sub>2</sub> + Mo
$\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_{5,5}\text{Te}_{1,5}$	9.5624	93 %	Fe + FeSb <sub>2</sub> + Mo

Tableau III-1 : Résumé des résultats de calcul de paramètre de maille et de mesure de densité.

Le paramètre de maille de nos matériaux diminue fortement en présence de ruthénium ou de fer, l'effet étant nettement moins marqué lorsque l'on substitue de l'antimoine par du tellure. Cette diminution est principalement liée à la différence entre les rayons atomiques du fer et du ruthénium et celui du molybdène, ce dernier étant plus élevé. Une étude détaillée des distances interatomiques de ces composés se révélera très utile pour déterminer les modifications structurales qu'engendrent ces diminutions. Des résultats similaires ont également été révélés lors de l'étude des composés  $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_{11}$  lorsque la fraction en zinc  $x$  augmente (pour ces derniers, les deux paramètres de maille  $a$  et  $c$  diminuent linéairement en fonction de  $x$ ).<sup>7</sup> Notons que le comportement inverse a également été mis en évidence dans les composés skuttéridites  $\text{Ca}_x\text{Co}_{4-y}\text{Ni}_y\text{Sb}_{12}$  : une augmentation du paramètre de maille lorsque la concentration de nickel  $y$  augmente bien que le rayon atomique de ce dernier soit inférieur à celui du cobalt.<sup>8</sup>

En analysant plus précisément ces résultats, nous pouvons constater que le paramètre de maille des composés ternaires diminue linéairement en suivant une loi de Végard lorsque la concentration de l'élément en substitution augmente (Te, Ru ou Fe, cf. Figure III-5). En revanche, la situation est différente dans le cas des composés quaternaires où le paramètre de maille augmente lorsque la concentration en tellure augmente (pour les composés  $\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ ). Cette tendance semble indiquer l'existence d'une 'compétition' entre les deux éléments en substitution et de ce fait, une diminution de la concentration de ruthénium et de fer lorsque la teneur en tellure augmente. La microsonde de Castaing nous fournira de précieuses informations qui nous permettront d'étayer ou de réfuter cette hypothèse.

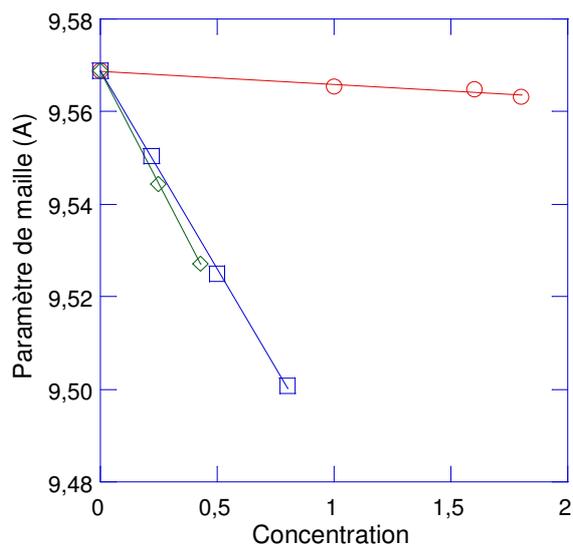


Figure III-5 : Variation du paramètre de maille en fonction de la quantité de tellure (○), de ruthénium (□) et de fer (◇) dans les composés ternaires  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ ,  $\text{Mo}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_7$ .

### III) Caractérisation chimique

#### III-1) Microscope électronique à balayage (EDAX)

La microscopie électronique à balayage est une méthode non destructive qui permet de visualiser la morphologie d'une surface et la présence de phases parasites (électrons rétrodiffusés) par analyse des électrons secondaires émis lors de l'interaction entre des électrons incidents et les électrons libres de la matière. Le tableau III-2 regroupe les raies caractéristiques des différents éléments.

Mo	Ru	Fe	Sb	Te
$L\alpha$	$L\alpha$	$K\alpha$	$L\alpha$ et $L\beta$	$L\alpha$

Tableau III-2 : Raies caractéristiques des éléments étudiés. La raie  $L\beta$  de l'antimoine a été prise en compte lors de l'analyse des échantillons contenant du tellure afin d'éviter tout recouvrement avec la raie  $L\alpha$  de ce dernier.

Le microscope utilisé est un JEOL (JSM-820) dont la résolution est de l'ordre de 100 nm, disponible au service commun de microscopie du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) de l'ENSMN. De plus, le module Electron Dispersive Spectroscopy (EDS) permet de réaliser une étude qualitative en effectuant une cartographie d'une zone de la surface, très représentative de l'homogénéité en composition de nos échantillons.

Les cartographies en Mo et Sb réalisées sur le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  montrent sans ambiguïté que la répartition de ces deux éléments est parfaitement homogène (cf. Figure III-6). Les mêmes analyses ont été menées avec les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ ,  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7$  (cf. Figure III-7 et III-8). Les cartographies en Mo, Sb ainsi qu'en Te et Fe, données à titre d'exemple pour les composés  $x = 1$  et  $z = 0,25$ , révèlent également une répartition très homogène de chacun de ces éléments. En revanche, il n'en est pas de même pour les teneurs nominales en Te, Ru et Fe de 2,2, 1 et 0,5 respectivement. En effet, les résultats obtenus montrent la présence de phases plus riches en éléments de substitution. Ces analyses sont par conséquent en parfait accord avec l'étude de diffraction des rayons X suggérant l'existence d'une limite de solubilité de ces éléments dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

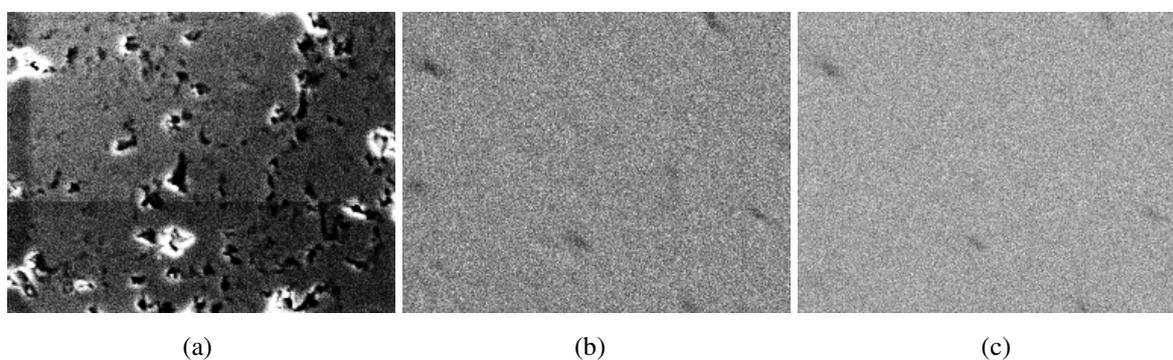


Figure III-6 : Cartographie réalisée sur le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  montrant la répartition homogène du molybdène (b) et de l'antimoine (c). L'image de la surface analysée ( $\sim 40 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ ) (a) présente des aspérités qui résultent des difficultés de parfaitement polir les matériaux possédant une densité relative inférieure à 95 %. Les zones sombres visibles sur les images (b) et (c) représentent des trous à la surface de l'échantillon.

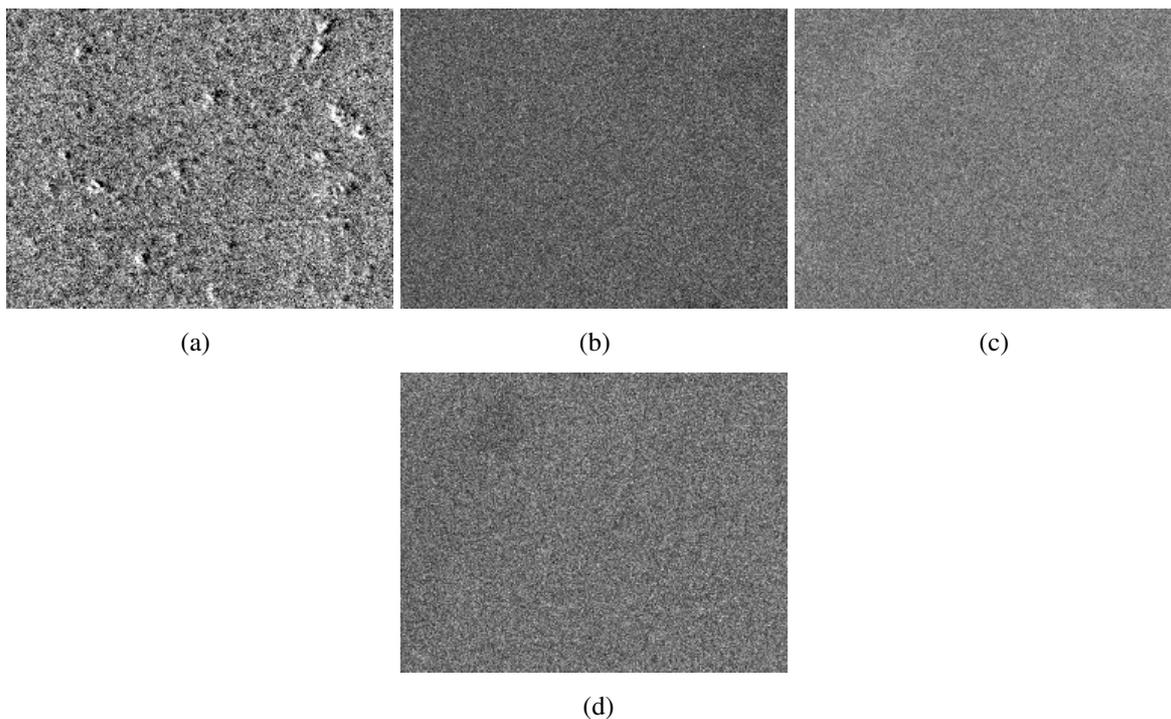


Figure III-7 : Cartographie réalisée sur le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$  (a) montrant la répartition homogène du molybdène (b), de l'antimoine (c) et du tellure (d). Seule de faibles inhomogénéités locales peuvent être distinguées (image (c)).

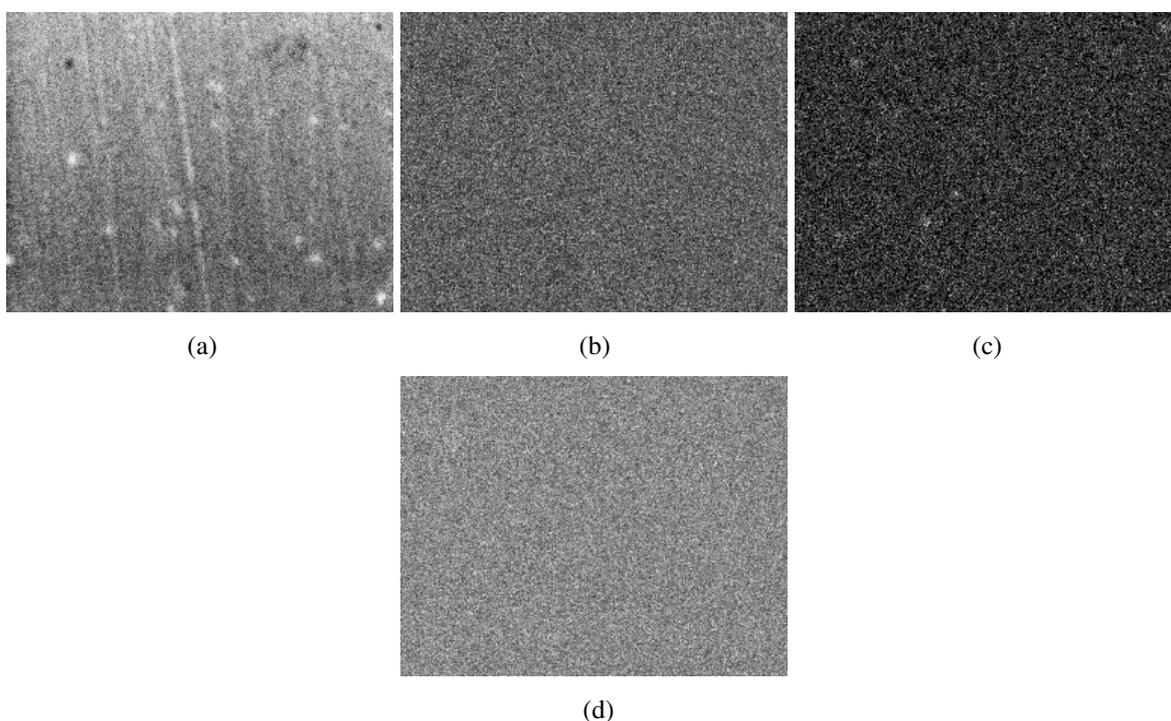


Figure III-8 : Cartographie réalisée sur le composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  (a) montrant la répartition très homogène du molybdène (b), du fer (c) et de l'antimoine (d).

A l'instar des études de diffraction des rayons X et de neutron avec lesquelles ils sont en excellent accord, ces résultats plaident en faveur de l'existence d'une limite de solubilité de

chacun de ces éléments dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . De plus, ces analyses corroborent également nos conclusions concernant les substitutions de l'antimoine par du sélénium ou du molybdène par du manganèse ou du rhénium : ces éléments ne s'insèrent pas dans la structure cristalline du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Afin de déterminer le plus précisément possible la composition de chacun de nos matériaux, nous avons eu recours à des analyses par microsonde de Castaing.

### III-2) Microsonde de Castaing

La composition chimique de chaque composé synthétisé a été déterminée par microsonde de Castaing. Ces analyses ont été réalisées avec une machine CAMECA SX-50 ou CAMECA SX-100 au Service Commun de Microanalyse de l'université Henri Poincaré. Cette technique d'analyse a pour principal avantage d'être non destructive et consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau focalisé d'électrons (dont l'énergie est de l'ordre de 10 à 40 keV). Les instruments analysent alors le spectre d'émission de l'échantillon émis sous cette sollicitation. En effet, certains des électrons du faisceau cèdent une partie de leur énergie aux atomes qui se désexcitent en émettant un photon. Du fait des énergies de transition mises en jeu, le photon émis appartient au domaine des rayons X. Ceux-ci sont alors mesurés à l'aide de différents spectromètres en mode de dispersion de longueur d'onde qui utilisent des cristaux amplificateurs (TAP thallium acid phtalate  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Tl}$ , PET pentoérythritol  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$  et  $\text{LiF}$  fluorure de lithium). L'émission se produisant dans une poire d'analyse dont le volume est de l'ordre du micromètre cube, il est essentiel que chaque échantillon soit préalablement poli afin de s'affranchir au maximum des erreurs dues à des défauts de surface. Chaque polissage s'effectue à l'aide de disque de polissage de différente granulométrie puis d'un polissage final à l'aide d'un feutre sur lequel est disposé de la poudre d'alumine dont la granulométrie est de  $1\mu\text{m}$ .

De plus, cette technique permet de réaliser une analyse quantitative des différents éléments présents dans l'échantillon en étalonnant les détecteurs avec des composés témoins pour chaque élément à doser. Ces témoins, dont la concentration de l'élément en cours d'analyse est parfaitement connue, induisent une intensité d'émission qui est comparée à celle provoquée par la concentration de l'élément à quantifier dans l'échantillon. Chaque échantillon a été analysé quantitativement sur 30 points sélectionnés sur différentes zones de la surface. Lors du traitement des données, nous avons décidé de ne conserver que les points

pour lesquels la somme des concentrations massiques de chaque élément est comprise entre 99 et 101 %. Par conséquent, la statistique a été réalisée sur environ 25 points d'analyse.

Les compositions nominales ainsi que les compositions réelles sont regroupées dans le tableau III-3. La composition réelle des composés ternaires a été normalisée par rapport au site du molybdène en fixant  $x_{Mo} = 3$  dans le cas du tellure et par rapport au site de l'antimoine ( $x_{Sb} = 7$ ) pour le ruthénium et le fer. Cette convention a également été employée lors de l'analyse des composés quaternaires Fe-Ru. En revanche, pour les composés doublement substitués Ru-Te et Fe-Te, les résultats obtenus ont montré que la concentration réelle en tellure correspondait à la concentration nominale. Par conséquent, nous avons décidé de normaliser les compositions de ces matériaux en fixant la concentration du tellure à sa valeur nominale.

Composition nominale	Composition réelle
$Mo_3Sb_7$	$Mo_3Sb_{6,95}$
$Mo_3Sb_6Te$	$Mo_3Sb_6Te$
$Mo_3Sb_{5,4}Te_{1,6}$	$Mo_3Sb_{5,4}Te_{1,6}$
$Mo_3Sb_{4,8}Te_{2,2}$	$Mo_3Sb_{5,2}Te_{1,8}$
$Mo_{2,75}Ru_{0,25}Sb_7$	$Mo_{2,75}Ru_{0,22}Sb_7$
$Mo_{2,5}Ru_{0,5}Sb_7$	$Mo_{2,5}Ru_{0,5}Sb_7$
$Mo_2RuSb_7$	$Mo_{2,2}Ru_{0,8}Sb_7$
$Mo_{2,5}Ru_{0,5}Sb_{6,75}Te_{0,25}$	$Mo_{2,5}Ru_{0,5}Sb_{6,75}Te_{0,25}$
$Mo_{2,5}Ru_{0,5}Sb_{6,5}Te_{0,5}$	$Mo_{2,5}Ru_{0,5}Sb_{6,5}Te_{0,5}$
$Mo_{2,5}Ru_{0,5}Sb_6Te$	$Mo_{2,5}Ru_{0,3}Sb_6Te$
$Mo_{2,75}Fe_{0,25}Sb_7$	$Mo_{2,75}Fe_{0,25}Sb_7$
$Mo_{2,5}Fe_{0,5}Sb_7$	$Mo_{2,57}Fe_{0,43}Sb_7$
$Mo_{2,5}Fe_{0,25}Ru_{0,25}Sb_7$	$Mo_{2,5}Fe_{0,25}Ru_{0,25}Sb_7$
$Mo_{2,25}Fe_{0,25}Ru_{0,5}Sb_7$	$Mo_{2,34}Fe_{0,16}Ru_{0,5}Sb_7$
$Mo_2Fe_{0,25}Ru_{0,75}Sb_7$	$Mo_{2,2}Fe_{0,1}Ru_{0,7}Sb_7$
$Mo_{2,75}Fe_{0,25}Sb_{6,5}Te_{0,5}$	$Mo_{2,75}Fe_{0,25}Sb_{6,5}Te_{0,5}$
$Mo_{2,75}Fe_{0,25}Sb_6Te$	$Mo_{2,87}Fe_{0,13}Sb_6Te$
$Mo_{2,75}Fe_{0,25}Sb_{5,5}Te_{1,5}$	$Mo_{2,93}Fe_{0,07}Sb_{5,5}Te_{1,5}$

Tableau III-3 : Compositions nominale et réelle déterminée par Microsonde de Castaing.

Si nous nous intéressons tout d'abord au cas du composé binaire, nous avons obtenu une composition réelle équivalente à  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{6,95}$ . Deux hypothèses sont possibles afin d'expliquer ce résultat. Le très faible écart entre la composition nominale et la composition réelle pourrait ainsi être liée à la présence d'une très faible quantité d'antimoine résiduel révélée par la diffraction des rayons X. Cependant, ces résultats sont entachés d'une erreur expérimentale qui ne saurait être négligée. Bien qu'il soit envisageable que ce composé défini puisse exister sur une certaine gamme de compositions, nous penchons plutôt pour la deuxième hypothèse. Par conséquent, dans la suite de notre exposé, nous considérerons que le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  présente une composition réelle parfaitement stoechiométrique.

En ce qui concerne les matériaux substitués, plusieurs remarques fondamentales pour l'étude des propriétés de transport de ces matériaux s'imposent. Tout d'abord, l'ensemble de ces résultats démontre sans ambiguïté qu'il existe une limite de solubilité pour chacun des éléments en substitution. Dans le cas du tellure, nous ne sommes pas parvenu à reproduire les résultats de Dashjav et coll.<sup>3</sup> qui avaient annoncé une limite de solubilité voisine de 2,2. Nos résultats sont en revanche en excellent accord avec ceux de Gascoin et coll.<sup>9</sup> qui font état d'une limite de 1,7. Toutefois, signalons que les compositions mentionnées par Dashjav et coll.<sup>3</sup> font référence à la composition nominale, des analyses quantitatives pour déterminer la composition réelle n'ayant pas été effectuées. Ainsi, il semble qu'il ne soit pas possible d'atteindre une concentration en tellure égale à 2 caractérisant un état semi-conducteur. Cette conclusion est aussi valable pour les deux autres éléments Ru et Fe : une concentration correspondant à l'ajout de deux électrons par formule chimique n'a jamais pu être atteinte (c'est-à-dire une concentration  $x = 2$  pour le tellure et  $y = z = 1$  pour le ruthénium et le fer). Nous verrons dans le chapitre V que ceci est corroboré par l'étude des propriétés de transport de ces composés.

Les composés doublement substitués que nous avons étudiés révèlent également une caractéristique intéressante de cette famille de matériaux. En effet, les doubles substitutions du type Fe-Te montrent que la composition réelle en tellure correspond à la composition nominale et entraînent une diminution de la concentration en ruthénium ou en fer pour lequel l'effet est plus marqué. Cette remarque est par ailleurs valable dans le cas des composés de type Fe-Ru où une concentration élevée en ruthénium est liée à une faible quantité de fer. Du reste, la concentration de fer évolue linéairement en fonction de la teneur en tellure ou en ruthénium comme l'atteste la figure III- 9.

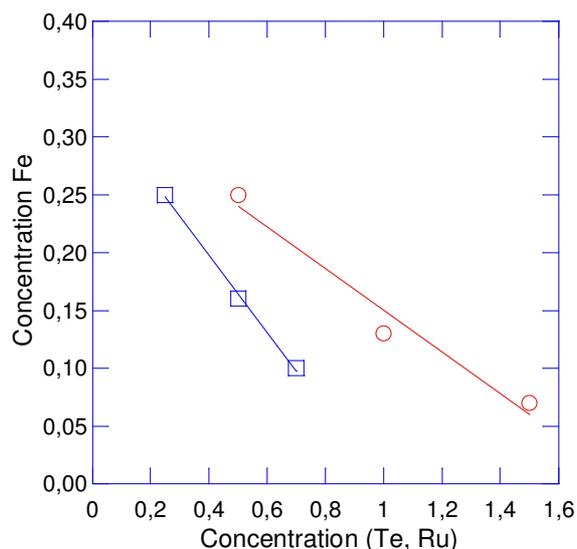


Figure III-9 : Variation de la concentration de fer en fonction de la teneur en tellure (○) et en ruthénium (□) dans les composés quaternaires  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-z-y}\text{Fe}_z\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ .

Ces résultats semblent donc souligner l'existence d'une 'compétition' entre ces éléments : la substitution de l'antimoine par du tellure ou du molybdène par du ruthénium en présence de fer tendent à être énergétiquement plus favorable. Ce comportement est au détriment de notre objectif initial : l'addition de deux électrons supplémentaires par formule chimique. Par conséquent, ces doubles substitutions ne devraient pas permettre d'atteindre un état semi-conducteur, hypothèse qui sera confirmée par l'étude des propriétés de transport de ces matériaux.

#### IV) Diffraction des neutrons et spectroscopie Mössbauer

A ce stade de notre étude et bien qu'il soit en principe possible d'extraire de diffractogrammes de rayons X suffisamment bien définis et résolus des informations détaillées sur la position des éléments dans la structure, ce type d'analyse s'est avérée inadaptée pour déterminer avec certitude sur quel site cristallographique se situent les atomes de tellure et de fer. En effet, d'un point de vue théorique, les positions atomiques ainsi que les facteurs de diffusion de chaque élément sont les principales caractéristiques qui modulent l'intensité des pics de diffraction observés. Malheureusement, dans notre cas, les différences engendrées par la présence du tellure ou du fer sont bien trop faibles. Alors que ceci semble évident dans le cas du tellure dont la masse et le rayon atomique sont très proches de ceux de

l'antimoine, c'est la très faible concentration éventuelle en atomes de fer sur le site de la lacune ( $< 2\%$ )<sup>9</sup> qui constitue le principal obstacle. De plus, déterminer avec précision la position de ces éléments peut se révéler d'un intérêt fondamental dans l'optique des calculs de structure de bande. Nous allons voir dans les paragraphes suivants que la diffraction des neutrons s'est avérée être une technique très sensible et complémentaire pour approfondir notre étude.

Les études de diffraction des neutrons sur les composés  $\text{Mo}_{3-x}\text{T}_x\text{Sb}_{7-y}\text{Te}_y$  (avec  $\text{T} = \text{Ru}$  et  $\text{Fe}$ ) ont été réalisées sur le diffractomètre POLARIS de la ligne ISIS au laboratoire Rutherford Appleton à Oxford (Grande-Bretagne) en collaboration avec le Dr S.J. Clarke du laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université d'Oxford. La présence simultanée d'un fort flux de neutrons générés par spallation et de nombreux détecteurs couvrant un large domaine angulaire permet la mesure de distances inter-réticulaires dans la gamme 0,2 - 8,15 Å. Quatre batteries de détecteur sont ainsi disponibles :

- aux très petits angles (80 détecteurs à scintillation ZnS ;  $2\theta = 13-15^\circ$  ; résolution de  $3 \cdot 10^{-2}$  ;  $0,5 < d < 21$  Å),
- aux petits angles (80 détecteurs à gaz  $^3\text{He}$  ;  $2\theta = 85-95^\circ$  ; résolution de  $1 \cdot 10^{-2}$  ;  $0,5 < d < 8,15$  Å),
- à  $90^\circ$  (216 détecteurs à scintillation ZnS ;  $2\theta = 13-15^\circ$  ; résolution de  $7 \cdot 10^{-3}$  ;  $0,3 < d < 4,1$  Å),
- aux angles rétro-diffusés (58 détecteurs à gaz  $^3\text{He}$  ;  $2\theta = 130-160^\circ$  ; résolution de  $5 \cdot 10^{-3}$  ;  $0,2 < d < 3,2$  Å).

Ces batteries de détecteurs seront nommées B, A, E et C respectivement. Toutefois, seuls les détecteurs A, E et C ont été utilisés au cours de nos mesures. Les données cristallographiques exposées dans ce paragraphe ont été obtenues à partir des diffractogrammes obtenus à l'aide du détecteur C. En effet, ce dernier est celui qui fournit la mesure des distances inter-réticulaires les plus petites avec la meilleure résolution.

Chaque échantillon étudié se présente sous la forme de poudres prélevées avant l'étape finale de frittage. Environ 3 g de poudre sont alors disposés dans un creuset en vanadium de 11 mm de hauteur. Les acquisitions ont été effectuées à température ambiante sauf dans le cas des composés binaires  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et substitué au ruthénium  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  pour lesquels des mesures à basse température ont été réalisées (par l'intermédiaire d'un cryostat qui permet d'atteindre 2 K). Précisons que dans le cas des composés substitués au tellure et au fer, un

seul composé synthétisé par famille à été analysé, le principal but poursuivi étant de dégager les caractéristiques cristallographiques essentielles de ces différentes sous-familles.

Les diffractogrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés en temps de vol. Cette technique consiste à mesurer le temps mis par les neutrons pour parcourir la distance entre l'échantillon et le détecteur. Il est alors possible d'accéder à la vitesse et donc à l'énergie cinétique des neutrons. Connaissant l'énergie des neutrons incidents, l'énergie échangée avec l'échantillon peut ainsi être calculée.

Dans le cas de la diffraction des neutrons, l'intensité des pics est fonction des longueurs de Fermi,  $b$ , caractéristiques de chaque élément (Mo :  $b = 6,715$  fm, Ru :  $b = 7,03$  fm, Fe :  $b = 9,45$  fm, Sb :  $b = 5,57$  fm, Te :  $b = 5,80$  fm). Bien que les longueurs de Fermi de l'antimoine et du tellure soient très proches, la haute résolution des détecteurs d'ISIS nous a tout de même permis de différencier ces deux éléments. Les données cristallographiques relatives à chaque échantillon analysé ont été obtenues à partir de l'affinement des données en utilisant le programme Fullprof dans lequel la méthode de Rietveld est implémentée.<sup>10,11</sup>

#### **IV-1) Etude du composé binaire Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub>**

Notre étude de diffraction des neutrons a commencé par une analyse détaillée du composé de référence Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub> sur la gamme de température 4-300 K. Tout d'abord, considérons les résultats obtenus à température ambiante. Tous les pics de diffraction observés et provenant des trois détecteurs A, C et E s'indexent en considérant uniquement la présence de la phase binaire cubique centrée ( $Im\bar{3}m$ ). La présence d'antimoine n'est révélée que par deux pics dont l'intensité est négligeable par rapport aux pics de la phase principale et par conséquent n'a pas été prise en considération lors de l'affinement (un affinement prenant en compte l'antimoine ne conduit à aucune modification des paramètres cristallographiques). Ce résultat est en très bon accord avec la diffraction des rayons X décrite précédemment.

De plus, les trois détecteurs d'ISIS ont conduit à des résultats équivalents lors de l'affinement des données de diffraction des neutrons par la méthode de Rietveld. La figure III-10 représente la différence entre le diffractogramme théorique et expérimental obtenus avec le détecteur C (qui est, rappelons-le, le détecteur qui présente la meilleure résolution). Cette figure montre très clairement l'accord entre la théorie et l'expérience au travers de la courbe de différence. De façon quantitative, cet accord se reflète au niveau des facteurs de confiance issus de l'affinement qui sont reportés dans le tableau III-4.

Facteurs de confiance pour Mo <sub>3</sub> Sb <sub>7</sub>	
$R_p$	2,78
$R_{wp}$	2,17
$R_{exp}$	1,29
$\chi^2$	2,90

Tableau III-4 : Facteurs de confiance issus de l'affinement de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons à 300 K du composé Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub>, le bruit de fond étant soustrait.

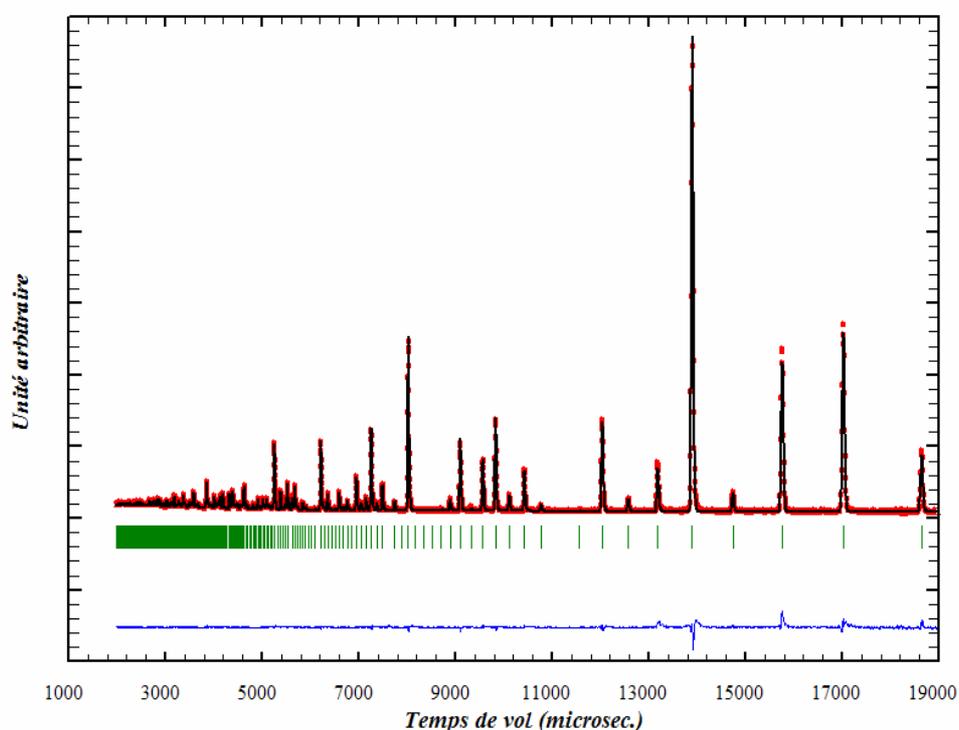


Figure III-10 : Affinement par la méthode de Rietveld du spectre de diffraction des neutrons du composé Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub> à 300 K obtenu avec le détecteur C. Les positions des pics de diffraction sont en vert, la courbe en bleu représentant la différence entre théorie et expérience.

Les positions atomiques obtenues pour le molybdène et l'antimoine (Sb2) sont en excellent accord avec les données existantes sur ce composé.<sup>12</sup> De plus, en utilisant la valeur du paramètre  $x_{16f}$  et l'équation II-1, nous obtenons une valeur de 0,3457 pour le paramètre  $x_{12e}$ , en bon accord avec la valeur expérimentale affinée par la méthode de Rietveld (cf. Tableau III-3).

Le paramètre de maille déterminé par cet affinement est également en excellent accord avec celui obtenu par diffraction des rayons X (la différence n'excède pas 0,005 %, cf. Tableau III-5).

Mo ( $x_{12e}$ )	0,3437(0)
Sb2 ( $x_{16f}$ )	0,1623(5)
Paramètre de maille (Å)	9,569(2)
ADP ou $B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo	0,30(5)
Sb1	0,46(1)
Sb2	0,45(5)
Paramètres d'agitation thermique anisotropes $U_{ii}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0052(3), 0,0033(1)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0
Sb1 $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0038(8), 0,0069(1)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0
Sb2 $U_{11} = U_{22} = U_{33}$	0,0057(7)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0

Tableau III-5 : Paramètres cristallographiques du composé  $Mo_3Sb_7$  à 300 K.

La diffraction des neutrons permet également d'accéder aux facteurs de température (encore appelé paramètre d'agitation thermique isotrope équivalent ou ADP) de chacun des atomes de la structure (dans notre cas, le molybdène et l'antimoine Sb1 et Sb2). Ce paramètre est important en thermoélectricité puisqu'un ADP élevé peut révéler la présence d'un atome faiblement lié au réseau pouvant être à l'origine du phénomène de 'rattling' évoqué dans le chapitre II. Les ADP que nous avons obtenu sont résumés dans le tableau III-5. Dans le cas des atomes Sb1 et Sb2, ces valeurs sont en bon accord avec celles que l'on rencontre généralement pour les atomes du réseau cristallin dans les clathrates ou les skuttérudites.<sup>13,14</sup> En revanche, la valeur associée aux atomes de molybdène est plus faible et est très probablement liée à leur position au sein de la structure cristalline. En effet, ces derniers étant localisés au centre des antiprismes, il est envisageable que les liaisons unissant les atomes de molybdène aux atomes d'antimoine Sb1 et Sb2 n'autorisent pas une amplitude de vibration plus élevée.

Notons que le programme Fullprof fournit le facteur  $B_{iso}$  et non le facteur  $U_{iso}$  qui est généralement mentionné dans la littérature. Il est néanmoins possible de passer de l'un à l'autre grâce à la relation  $B_{iso} = 8\pi^2 U_{iso}$ . Les facteurs de température anisotropes  $U_{ii}$  ont également été affinés pour les atomes de molybdène et d'antimoine sur le site Sb1, le déplacement des atomes d'antimoine situés sur le site Sb2 étant considéré comme isotrope.

Pour rendre compte de façon plus réaliste du déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre, il est possible de visualiser la structure en considérant les facteurs de température anisotropes. Chaque atome est alors représenté par une ellipsoïde définissant une région de l'espace dans laquelle l'atome se situe avec une probabilité de 90%. A l'aide du logiciel ORTEP,<sup>15</sup> la figure III-11 peut ainsi être obtenue. Par souci de clarté, nous avons uniquement dessiné la brique élémentaire de la maille cristalline composée de deux antiprismes.

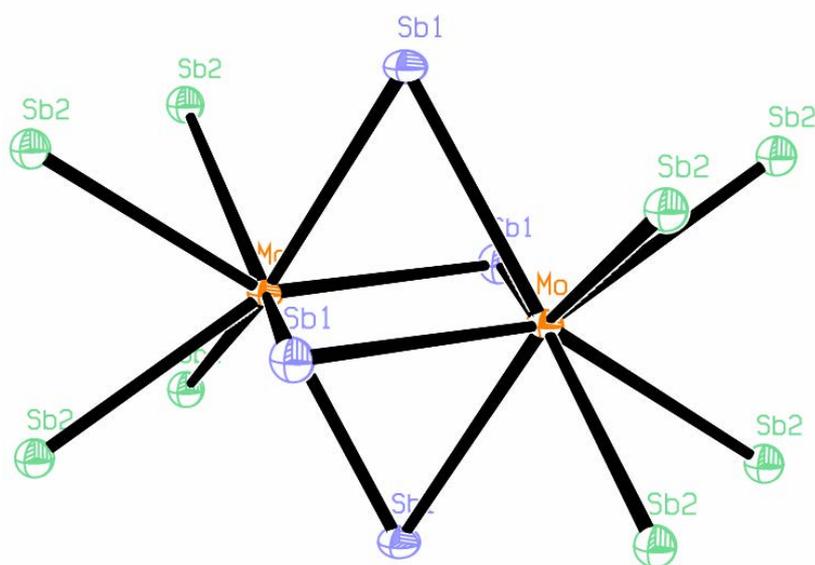


Figure III-11 : Représentation des ellipsoïdes des atomes de molybdène, d'antimoine Sb1 et Sb2.

Enfin, la méthode de Rietveld permet aussi de déterminer les distances interatomiques et les différents angles caractérisants la structure cristalline. Ces données sont regroupées dans le tableau III-6. Remarquons la faible différence entre les distances Mo-Sb1 et Mo-Sb2, résultat attendu compte tenu de la quasi exactitude de la relation II-1. Il est également important de souligner que Fullprof ne permet pas d'accéder aux angles du type Mo-Mo-Mo. Par conséquent, tous les angles présentés correspondent à la représentation de la structure sous forme d'antiprismes (cf. figure III-11 et II-5).

Distances (Å)		multiplicité
Mo-Mo	2,990(4)	x1
Mo-Sb1	2,821(1)	x4
Mo-Sb2	2,800(3)	x4
Sb2-Sb2	2,904(2)	x1
Sb2-Sb2	3,107(9)	x3
Sb1-Sb1	3,383(2)	x4
Sb1-Sb2	3,681(7)	x8
Angles (°)		
Mo-Sb1-Mo	64,2(0)	x2
Sb1-Mo-Sb2	81,8(7)	x8
Sb2-Mo-Sb2	67,4(6)	x4
Sb2-Mo-Sb2	103,4(9)	x3

Tableau III-6 : Résumés des distances interatomiques et des angles de la structure du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  à 300 K.

Afin d'approfondir notre étude, des mesures de diffraction des neutrons ont également été réalisées à basse température (à 220 K, 150 K, 80 K et 4 K). Quelle que soit la température, les données collectées ont été analysées en prenant les valeurs des paramètres cristallographiques (positions et paramètre de maille) de la phase cubique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  déterminées à température ambiante comme paramètres de départ (cf. Annexe 1). Les résultats obtenus pour chaque température sont résumés dans le tableau III-7.

T = 220 K		T = 150 K	
Mo (x)	0,3435(3)	Mo (x)	0,3434(2)
Sb2 (x)	0,1623(7)	Sb2 (x)	0,1623(2)
Paramètre de maille (Å)	9,564(7)	Paramètre de maille (Å)	9,559(5)
ADP ou $B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )		ADP ou $B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo	0,24(8)	Mo	0,20(2)
Sb1	0,34(7)	Sb1	0,26(5)
Sb2	0,35(2)	Sb2	0,25(9)
Paramètres d'agitation thermique anisotropes $U_{ii}$ (Å <sup>2</sup> )		Paramètres d'agitation thermique anisotropes $U_{ii}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0051(4), 0,0025(6)	Mo $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0050(8), 0,0019(1)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0	$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0
Sb1 $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0029(4), 0,0054(4)	Sb1 $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0025(8), 0,0042(0)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0	$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0
Sb2 $U_{11} = U_{22} = U_{33}$	0,0043(6)	Sb2 $U_{11} = U_{22} = U_{33}$	0,0030(5)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0	$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0

T = 80 K		T = 4 K	
Mo (x)	0,3426(6)	Mo (x)	0,3431(8)
Sb2 (x)	0,1616(0)	Sb2 (x)	0,1622(6)
Paramètre de maille (Å)	9,555(7)	Paramètre de maille (Å)	9,554(6)
ADP ou B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )		ADP ou B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	
Mo	0,16(6)	Mo	0,15(1)
Sb1	0,18(9)	Sb1	0,15(2)
Sb2	0,17(3)	Sb2	0,11(9)
Paramètres d'agitation thermique anisotropes U <sub>ii</sub> (Å <sup>2</sup> )		Paramètres d'agitation thermique anisotropes U <sub>ii</sub> (Å <sup>2</sup> )	
Mo U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0054(0), 0,0012(6)	Mo U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0053(4), 0,0010(4)
U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0	U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0
Sb1 U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0018(0), 0,0032(6)	Sb1 U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0016(1), 0,0027(3)
U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0	U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0
Sb2 U <sub>11</sub> = U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0018(3)	Sb2 U <sub>11</sub> = U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0010(8)
U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0	U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0

Tableau III-7 : Paramètres cristallographiques du composé Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub> à 220 K, 150K, 80K et 4K.

Des informations très intéressantes peuvent être déduites de l'ensemble de ces résultats. Tout d'abord, le paramètre de maille de la structure cristalline diminue avec la température (cf. figure III-12). Cette diminution provient des variations que subissent les distances interatomiques et les angles de la structure. Si nous regardons avec attention les données issues des différents affinements, les distances Mo-Sb2 et Sb2-Sb2 et dans une moindre mesure les distances Sb1-Sb1 et Sb1-Sb2 sont les distances qui présentent les plus grandes variations (de l'ordre de 0,27% et 0,16% pour chaque couple respectivement). Celles-ci traduisent à la fois une contraction de la cavité cubique formée par les atomes Sb2 et une déformation des antiprismes, déformation qui se reflète également dans les variations que subissent les principaux angles de la structure. Nous verrons que ces déformations structurales surviennent également lorsque du ruthénium ou du fer sont en substitution sur le site du molybdène.

L'évolution du paramètre de maille en fonction de la température nous permet également d'accéder au coefficient de dilatation thermique volumique  $\alpha_T$  qui est défini par la relation suivante :

$$\alpha_T = \left( \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{3}{a} \frac{\partial a}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III-1})$$

où  $a$  est le paramètre de maille pour une température  $T$  donnée. La figure III-12 montre clairement deux régions distinctes : une première région où le paramètre de maille varie linéairement avec la température (de 300 K à 150 K environ) et une seconde région en dessous de 150 K où la contraction de la structure cristalline tend à saturer. Le coefficient de dilatation thermique volumique s'élève à  $25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à 300 K, valeur proche de celles obtenues dans d'autres matériaux thermoélectriques tels que les skuttérudites par exemple.<sup>16,17</sup>

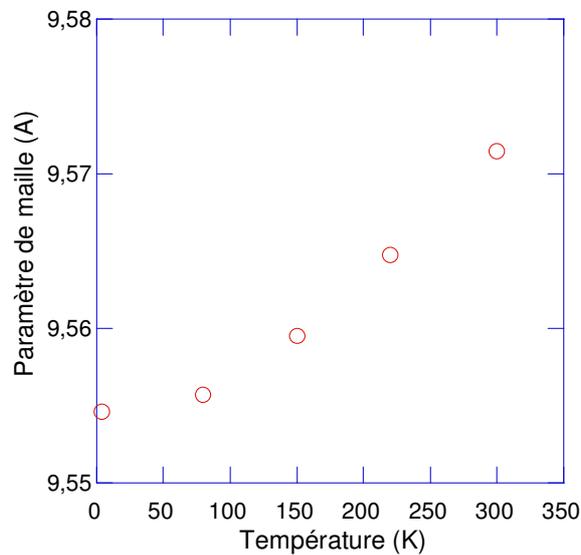


Figure III-12 : Evolution du paramètre de maille du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  en fonction de la température.

Intéressons-nous à présent aux paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes. Si les ADP de chaque atome diminuent de façon évidente avec la température, la situation est quelque peu différente dans le cas des facteurs anisotropes liés aux atomes de molybdène. En effet, pour ces derniers, nous pouvons constater une nette diminution de la composante  $U_{22}$  alors que la composante  $U_{11}$  ne varie quasiment pas avec la température.

La dépendance en température des paramètres d'agitation thermique isotrope de chaque élément offre la possibilité d'estimer la température de Debye  $\theta_D$  de notre matériau, paramètre qui se révélera essentiel lors de l'étude des propriétés de transport de ce composé (cf. chapitre V). En considérant le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  comme un solide où chaque atome correspond à un oscillateur de Debye, il est possible de relier  $\theta_D$  au facteur d'agitation

thermique moyen  $B_{iso}^{moy}$  des atomes de molybdène et d'antimoine en suivant le formalisme développé par Willis.<sup>18</sup> Dans cette approche :

$$B_{iso}^{moy} = \frac{6nh^2}{Mk_B\theta_D} \left[ \frac{\Phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right)}{\frac{\theta_D}{T}} + \frac{1}{4} \right] \quad (\text{III-2})$$

$$\text{où } \Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y}{e^y - 1} dy \quad (\text{III-3})$$

où  $M$  est la masse molaire du composé,  $n$  le nombre d'atomes par maille,  $h$  la constante de Planck et  $k_B$  la constante de Boltzmann. A partir des données cristallographiques du tableau III-7, les équations (III-2) et (III-3) conduisent à  $\theta_D \sim 275$  K. Cette estimation est en excellent accord avec la température de Debye déterminée à partir de la mesure des vitesses de propagation longitudinale et transversale d'une onde ultrasonore. Cette technique de mesure est très certainement l'une des méthodes les plus fiables pour obtenir non seulement la température de Debye d'un matériau mais également ses constantes élastiques. Cette mesure a été réalisée à l'Ecole Européenne en Ingénierie et Génie des Matériaux à Nancy en collaboration avec le Dr. S. Testud de notre laboratoire. Le dispositif expérimental est constitué d'un ordinateur comprenant une carte électronique générant une onde ultrasonore (800 kHz), une carte d'acquisition des données et un logiciel informatique qui offre la possibilité de visualiser l'onde émise sous forme d'échos. Le transfert de l'onde ultrasonore vers le matériau ainsi que l'acquisition du signal reçu sont assurés par des transducteurs piézoélectriques placés au contact de l'échantillon (le contact est amélioré par l'application de miel). Deux transducteurs sont utilisés dans ce dispositif : un transducteur émettant des ondes longitudinales et un transducteur émettant des ondes transversales. Alors que le premier sollicite l'échantillon perpendiculairement à la surface de contact (compression), le deuxième soumet le matériau à une sollicitation parallèle à la surface (cisaillement). La mesure consiste à déterminer l'intervalle de temps,  $\Delta T$ , nécessaire à l'onde pour parcourir deux fois l'épaisseur,  $e$ , de l'échantillon (c'est-à-dire un aller-retour). Les vitesses de propagation longitudinale  $V_l$  et transversale  $V_t$  sont alors simplement données par la relation :

$$V_{l,t} = \frac{2e}{\Delta T} \quad (\text{III-4})$$

Cette relation montre clairement l'intérêt et la grande précision de cette technique de mesure. En effet, le logiciel informatique permet de déterminer très finement l'intervalle  $\Delta T$  (de l'ordre de quelques  $\mu s$ ). La principale source d'erreur est alors seulement liée à la mesure de l'épaisseur de l'échantillon.

La connaissance de ces deux vitesses caractéristiques et de la masse volumique  $\rho$  du matériau suffit pour déterminer les modules d'élasticité que sont le module d'Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de compression  $B$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ <sup>19,20</sup> :

$$\begin{aligned} E &= \rho V_t^2 \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \\ G &= \rho V_t^2 \\ B &= \rho \left( V_l^2 - \frac{4}{3} V_t^2 \right) \\ \nu &= \frac{1}{2} \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \end{aligned} \quad \text{(III-5)}$$

La température de Debye est quant à elle calculée selon le formalisme développé par Anderson<sup>19</sup> :

$$\frac{3}{V_m^3} = \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \quad \text{(III-6)}$$

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3N_A n \rho}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3}} V_m \quad \text{(III-7)}$$

où  $V_m$  est une vitesse de propagation moyenne et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

Pour le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , les valeurs expérimentales sont  $V_l = 4013 \text{ m.s}^{-1}$  et  $V_t = 2413 \text{ m.s}^{-1}$ . Les modules élastiques ainsi calculés valent 122 GPa, 50 GPa, 72 GPa et 0,22 pour  $E$ ,  $G$ ,  $B$  et  $\nu$  respectivement, valeurs qui correspondent à celles généralement rencontrées dans des alliages métalliques.<sup>2</sup> A partir de ces équations, la température de Debye vaut 285 K.

A partir des valeurs du module de compression isotherme  $B_T$  et du coefficient de dilatation thermique  $\alpha_T$ , la constante de Grüneisen  $\gamma$  peut être calculée à partir de la formule suivante<sup>21</sup> :

$$\gamma = \frac{3\alpha_T B_T V_m}{C_v} \quad (\text{III-8})$$

où  $V_m$  est le volume molaire du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et  $C_v$  la chaleur spécifique à volume constant exprimée en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Dans notre cas, à 300 K nous avons  $B_T = 72 \text{ GPa}$ ,  $3\alpha_T = 25.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $V_m \approx 132 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$  et  $C_v \approx 250 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Nous obtenons alors une valeur de  $\gamma$  égale à 0,95. De manière générale,  $\gamma$  est sensible au nombre de coordination moyen des atomes de la structure, un nombre élevé étant généralement synonyme d'une valeur de  $\gamma$  élevée.<sup>21</sup> Ainsi, dans le cas du composé  $\text{InSb}$ <sup>22</sup>, chaque atome possède 4 plus proches voisins et présente une valeur de  $\gamma$  voisine de 0,58 alors que le composé  $\text{SrTiO}_3$  qui possède une structure plus complexe (un atome de strontium a 12 voisins et un atome de titane ou d'oxygène 6 voisins) présente une constante de Grüneisen égale à 1,72.<sup>23</sup> Ainsi, le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  semble ne pas déroger à cette règle.

#### IV-2) Etude des composés du type $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$

La diffraction des neutrons a été réalisée sur le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ . Cette étude avait un double objectif : il s'agissait tout d'abord de préciser les caractéristiques cristallographiques de ces composés et ensuite de déterminer précisément sur quel site se positionnaient les atomes de tellure (Sb1, Sb2 ou bien sur les deux).

Les données fournies par le détecteur C ont été affinées à partir des données cristallographiques du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Notons que toute tentative d'affinement avec les atomes de tellure situés sur le site du molybdène s'est traduite par un échec. Ceci indique très clairement que les atomes de tellure se substituent exclusivement aux atomes d'antimoine. Afin de déterminer la position exacte du tellure dans la structure, différents modèles ont été comparés : un premier modèle dans lequel les atomes de tellure sont uniquement situés sur le site Sb1 (modèle I), un deuxième prenant uniquement en compte le site Sb2 (modèle II) et enfin un troisième dans lequel les atomes de tellure se situent sur les deux sites Sb1 et Sb2 (modèle III). Dans les deux premiers modèles, la concentration en tellure a été fixée à la valeur déterminée par la microsonde de Castaing. En revanche, dans le troisième modèle,

nous avons décidé de répartir les atomes de tellure de façon identique sur les deux sites cristallographiques (50 % des atomes sur le site Sb1 et 50 % sur le site Sb2). Notons que tout autre choix conduirait aux mêmes conclusions. Les facteurs de confiance obtenus pour les trois modèles sont reportés dans le tableau III-8.

Facteurs de confiance	Modèle I	Modèle II	Modèle III
$R_p$	2,31	2,44	2,40
$R_{wp}$	1,82	1,91	1,89
$R_{exp}$	1,20	1,20	1,20
$\chi^2$	2,38	2,59	2,54

Tableau III-8 : Facteurs de confiance issus de l'affinement de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons à 300 K du composé  $Mo_3Sb_{5,4}Te_{1,6}$  pour les trois modèles considérés, le bruit de fond étant soustrait.

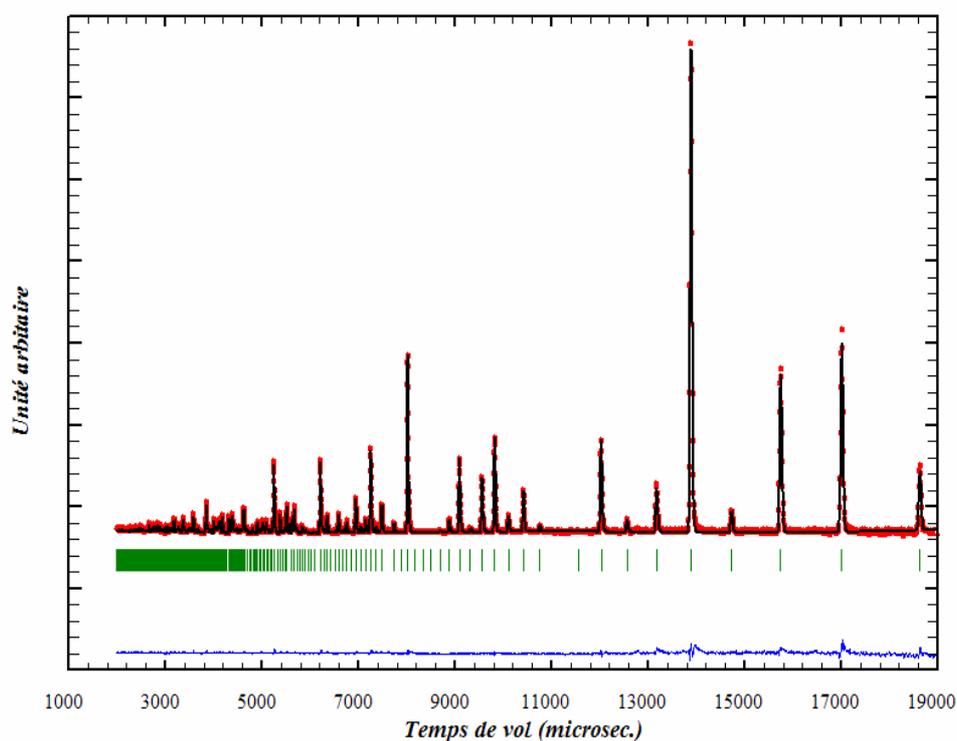


Figure III-13 : Affinement par la méthode de Rietveld du spectre de diffraction des neutrons du composé  $Mo_3Sb_{5,4}Te_{1,6}$  à 300 K en considérant le modèle I.

Bien que les différents modèles convergent vers des facteurs de confiance satisfaisants, les meilleurs facteurs sont obtenus avec le premier modèle. Si les écarts entre ces facteurs sont relativement faibles, ceux-ci sont néanmoins significatifs et tendent à prouver que le tellure se situe uniquement sur le site Sb1. Gardons bien à l'esprit que l'antimoine et le tellure possèdent des longueurs de Fermi très similaires ce qui rend difficile une nette différenciation de ces éléments lors d'un affinement.

Ce résultat semble donc confirmer la proposition avancée par Dashjav et coll.<sup>3</sup> qui ont postulé, à partir d'une analyse de l'électronégativité des sites Sb1 et Sb2, une très probable préférence du tellure pour le site Sb1 (12*d*). Toutefois, aucune preuve expérimentale n'était venue étayer cette hypothèse. Il est intéressant de noter que cette préférence n'est pas unique dans cette famille de matériaux et peut tout aussi bien concerner le site Sb2 (16*f*). Ainsi, les mêmes auteurs ont clairement montré par diffraction des neutrons que ce phénomène est présent dans le composé  $\text{Re}_3\text{As}_6\text{Ge}$  dans lequel les atomes de germanium se situent uniquement sur le site As2 (16*f*).<sup>24</sup> Nous verrons dans le chapitre V qu'il est possible de rendre compte de cette préférence de site d'un point de vue théorique en s'intéressant aux énergies des sites Sb1 et Sb2.

D'un point de vue cristallographique, cette analyse confirme la valeur du paramètre de maille obtenu par diffraction des rayons X. De plus, la faible diminution de celui-ci semble se traduire par une légère déformation des antiprismes qui engendre une diminution des distances interatomiques Mo-Mo, Mo-Sb1 et Sb1-Sb2 et de ce fait des dimensions de la cavité cubique formée par les atomes Sb2 (cf. Tableau III-9). L'évolution des angles de la structure est cohérente avec la diminution de ces différentes distances, notamment en ce qui concerne les angles Mo-Sb1-Mo et Sb1-Mo-Sb2, la tendance étant moins évidente dans le cas des angles Sb2-Mo-Sb2. Nous verrons dans les prochains paragraphes que ce phénomène est aussi présent lors de la substitution du molybdène par du fer ou par du ruthénium et ne dépend donc pas du site sur lequel s'effectue la substitution. De plus, au regard de ces résultats, l'insertion d'atomes dans les cavités cubiques suggérée par Soheilnia et coll.<sup>4</sup> semble difficilement réalisable dans les composés contenant du tellure, du ruthénium ou du fer. En effet, la contraction de la cavité cubique et donc la réduction de l'espace libre pourrait constituer un sérieux obstacle si de telles insertions se révélaient toutefois possible. Mentionnons encore le fait que les composés  $\text{Re}_3\text{As}_{7-x}\text{Ge}_x$  présentent le phénomène inverse : la substitution progressive de l'arsenic par du germanium induit une augmentation du paramètre de maille.<sup>24</sup>

Distances (Å)		multiplicité
Mo-Mo	2,988(9)	x1
Mo-Sb1	2,819(5)	x4
Mo-Sb2	2,800(6)	x4
Sb2-Sb2	2,886(5)	x1
Sb2-Sb2	3,115(1)	x3
Sb1-Sb1	3,381(1)	x4
Sb1-Sb2	3,676(3)	x8
Angles (°)		
Mo-Sb1-Mo	64,0(5)	x2
Sb1-Mo-Sb2	81,7(1)	x8
Sb2-Mo-Sb2	67,5(9)	x4
Sb2-Mo-Sb2	103,7(4)	x3

Tableau III-9 : Résumés des distances interatomiques et des angles de la structure du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  à 300 K. Les atomes Te1 sont équivalents aux atomes Sb1.

Mo (x)	0,3436(4)
Sb2 (x)	0,1628(6)
Paramètre de maille (Å)	9,563(2)
ADP ou $B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo	0,22(8)
Sb1-Te1	0,35(5)
Sb2	0,38(3)
Paramètres d'agitation thermique anisotropes $U_{ii}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0038(4), 0,0028(4)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0
Sb1-Te1 $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0041(0), 0,0060(1)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0
Sb2 $U_{11} = U_{22} = U_{33}$	0,0043(9)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0

Tableau III-10 : Paramètres cristallographiques du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  à 300 K.

Les données cristallographiques résumées dans le tableau III-10 montrent que la diminution du paramètre de maille à une influence directe sur les valeurs des facteurs d'agitation thermique. Nous pouvons aisément constater une nette diminution de ces derniers, l'effet étant très marqué pour les atomes de molybdène. Comme nous l'avions suggéré lors de l'étude du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , la valeur nettement plus faible de l'ADP des atomes de molybdène semble bel et bien liée à leur présence aux centres des antiprismes. La faible

déformation de ces derniers induite par la présence de tellure réduit par conséquent leur taille et de ce fait l'amplitude de vibration des atomes de molybdène.

### IV-3) Etude des composés du type $\text{Mo}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_7$

L'étude de diffraction des neutrons a été réalisée sur le composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$ . Les résultats fournis par le détecteur C ont été affinés à partir des données cristallographiques (position atomique, paramètre de maille et ADP) obtenues pour le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . L'affinement converge alors rapidement vers de faibles valeurs des facteurs de confiance (cf. tableau III-11). Le diagramme de diffraction des neutrons est représenté Figure III-14.

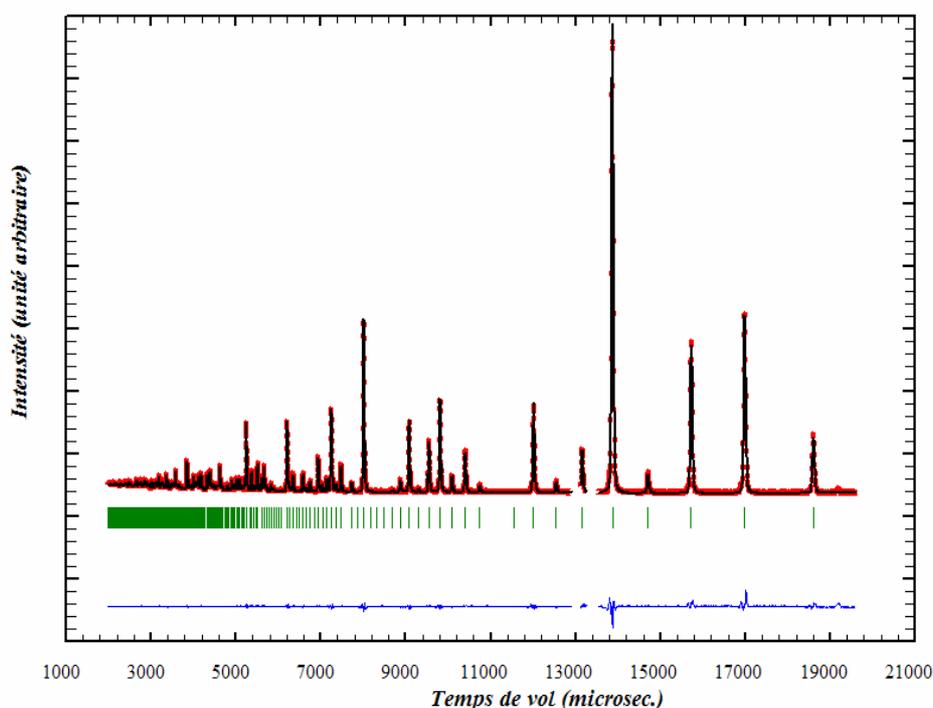


Figure III-14 : Affinement par la méthode de Rietveld du spectre de diffraction des neutrons du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$  à 300 K. L'absence de données autour du pic situé vers 13000  $\mu\text{s}$  correspond à la suppression d'une contribution parasite provenant du cylindre en vanadium utilisé pour la mesure.

L'analyse des données montre très clairement que le ruthénium se substitue sur le site du molybdène, résultat corroboré par l'impossibilité de faire converger un modèle avec du ruthénium sur l'un des deux sites d'antimoine.

Facteurs de confiance	
$R_p$	3,01
$R_{wp}$	2,86
$R_{exp}$	1,24
$\chi^2$	5,34

Tableau III-11 : Facteurs de confiance issus de l'affinement de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons à 300 K du composé  $Mo_{2,75}Ru_{0,25}Sb_7$ , le bruit de fond étant soustrait.

Les données cristallographiques obtenues sont résumées dans le tableau III-12. Encore une fois, le paramètre de maille affiné est en bon accord avec celui obtenu par diffraction des rayons X.

Mo (x)	0,3433(6)
Sb2 (x)	0,1624(1)
Paramètre de maille (Å)	9,548(3)
ADP ou $B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo-Ru	0,26(2)
Sb1	0,44(6)
Sb2	0,45(1)
Paramètres d'agitation thermique anisotropes $U_{ii}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo-Ru $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0043(8), 0,0032(7)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0
Sb1 $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0033(9), 0,0064(6)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0
Sb2 $U_{11} = U_{22} = U_{33}$	0,0054(8)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0

Tableau III-12 : Paramètres cristallographiques du composé  $Mo_{2,75}Ru_{0,25}Sb_7$  à 300 K.

La forte contraction de la structure cristalline provoquée par la substitution du molybdène par du ruthénium est également révélée par l'évolution des distances interatomiques et des angles qui sont explicités dans le tableau III-13. A l'instar du composé  $Mo_3Sb_{5,4}Te_{1,6}$ , l'importante diminution du paramètre de maille se traduit par une déformation des antiprismes (diminution des distances Mo-Sb1 et Mo-Sb2) qui elle-même implique une diminution des distances Sb2-Sb2 caractérisant la cavité cubique.

Distances (Å)		multiplicité
Mo-Mo	2,991(4)	x1
Mo-Sb1	2,816(9)	x4
Mo-Sb2	2,792(1)	x4
Sb2-Sb2	2,895(5)	x1
Sb2-Sb2	3,102(4)	x3
Sb1-Sb1	3,375(8)	x4
Sb1-Sb2	3,673(2)	x8
Angles (°)		
Mo-Sb1-Mo	64,1(4)	x2
Sb1-Mo-Sb2	81,8(2)	x8
Sb2-Mo-Sb2	67,5(0)	x4
Sb2-Mo-Sb2	103,5(7)	x3

Tableau III-13 : Résumés des distances interatomiques et des angles de la structure cristalline du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$  à 300 K.

Comme nous venons de le mentionner, la présence de ruthénium dans la structure est synonyme d'une très forte diminution du paramètre de maille. Si l'on se réfère au paragraphe consacré à la diffraction des rayons X, les plus faibles valeurs de ce paramètre que nous ayons obtenu sont précisément celles relatives aux composés contenant du ruthénium. Les résultats obtenus par microsonde de Castaing ont montré l'existence d'une limite de solubilité du ruthénium dans cette structure égale à 0,8. Ces constatations nous ont amenés à nous interroger sur un possible lien entre cette limite et la contraction de la structure cristalline. Afin de tenter d'apporter des éléments de réponse, nous avons réalisé une étude de diffraction des neutrons en fonction de la température sur le composé  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$ . Le tableau III-14 regroupe les facteurs de confiance obtenus pour chaque température investiguée. A titre d'exemple, le diffractogramme obtenu à 4 K est représenté figure III-15. Mentionnons le fait que lors des différents affinements, la concentration en ruthénium a été fixée à 0,8.

Facteurs de confiance	300 K	220 K	150 K	80 K	4 K
$R_p$	1,55	1,62	1,65	1,72	1,71
$R_{wp}$	1,14	1,17	1,23	1,23	1,27
$R_{exp}$	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
$\chi^2$	1,88	1,98	2,20	2,18	2,31

Tableau III-14 : Facteurs de confiance issus de l'affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons en fonction de la température du composé  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$ , le bruit de fond étant soustrait.

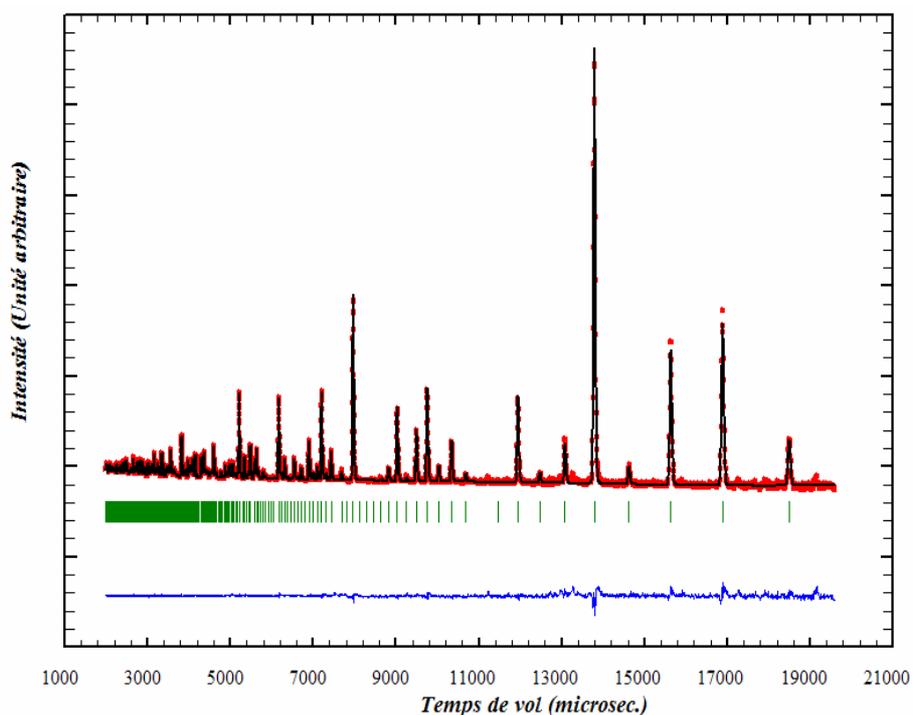


Figure III-15 : Affinement par la méthode de Rietveld du spectre de diffraction des neutrons du composé  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  à 4 K.

Les paramètres cristallographiques obtenus à température ambiante sont regroupés dans le tableau III-15. Au contraire des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ , nous pouvons noter un écart plus important entre le paramètre de maille issu de l'affinement du diffractogramme neutronique et celui obtenu par diffraction des rayons X pour le composé qui présente une teneur nominale en ruthénium  $y = 1$ . Cet écart pourrait être dû à l'erreur expérimentale de la microsonde de Castaing. Ceci impliquerait alors une limite de solubilité du ruthénium légèrement plus élevée que 0,8. Si nous nous référons à la loi de Végard valable dans le cas de ces composés (cf. figure III-5), nous pouvons alors estimer cette limite à 0,85. Les valeurs des paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont plus faibles que celles rencontrées dans le composé binaire  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et sensiblement identiques à celles obtenues dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ . Encore une fois, cette diminution engendre des modifications des dimensions géométriques de la maille cristalline. Ces modifications entraînent notamment une réduction des distances interatomiques caractérisant l'environnement des atomes Sb1 et Sb2. Les distances interatomiques ainsi que les angles de la structure à température ambiante sont explicités dans le tableau III-16.

Mo-Ru (x)	0,3423(2)
Sb2 (x)	0,1628(4)
Paramètre de maille (Å)	9,507(3)
ADP ou B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	
Mo-Ru	0,27(3)
Sb1	0,35(8)
Sb2	0,36(2)
Paramètres d'agitation thermique anisotropes U <sub>ii</sub> (Å <sup>2</sup> )	
Mo-Ru U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0035(1), 0,0034(7)
U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0
Sb1 U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0026(4), 0,0054(9)
U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0
Sb2 U <sub>11</sub> = U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0045(8)
U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0

Tableau III-15 : Paramètres cristallographiques du composé Mo<sub>2,2</sub>Ru<sub>0,8</sub>Sb<sub>7</sub> à 300 K. Les atomes de molybdène et de ruthénium ont été considérés comme équivalents lors des affinements.

Distances (Å)		multiplicité
Mo-Mo	2,991(4)	x1
Mo-Sb1	2,816(9)	x4
Mo-Sb2	2,792(1)	x4
Sb2-Sb2	2,895(5)	x1
Sb2-Sb2	3,102(4)	x3
Sb1-Sb1	3,375(8)	x4
Sb1-Sb2	3,673(2)	x8
Angles (°)		
Mo-Sb1-Mo	64,4(8)	x2
Sb1-Mo-Sb2	81,7(4)	x8
Sb2-Mo-Sb2	67,7(9)	x4
Sb2-Mo-Sb2	104,1(2)	x3

Tableau III-16 : Résumés des distances interatomiques et des angles de la structure cristalline du composé Mo<sub>2,2</sub>Ru<sub>0,8</sub>Sb<sub>7</sub> à 300 K.

Le tableau III-17 présentent les paramètres cristallographiques du composé Mo<sub>2,2</sub>Ru<sub>0,8</sub>Sb<sub>7</sub> en fonction de la température. La variation du paramètre de maille est similaire à celle du composé Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub> comme nous pouvons le voir sur la figure III-16.

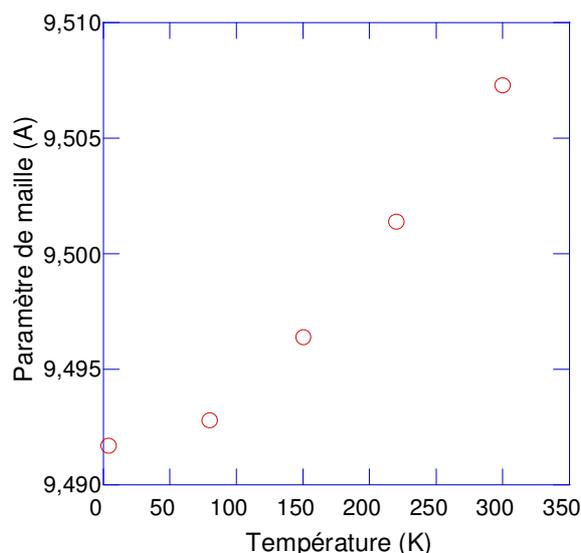


Figure III-16 : Evolution du paramètre de maille du composé  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  en fonction de la température.

Si nous considérons la partie linéaire de la courbe (au-delà de 150 K), nous pouvons alors en déduire le coefficient de dilatation thermique volumique  $\alpha_T$ . A 300 K, ce dernier vaut environ  $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . La dépendance en température des paramètres d'agitation thermique conduit de plus, à une température de Debye de 280 K. Ces valeurs sont très peu différentes de celles estimées pour le composé parent  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , résultat attendu compte tenu de la faible différence de masse et de rayon atomique entre les atomes de molybdène et de ruthénium.

T = 220 K		T = 150 K	
Mo-Ru (x)	0,3423(2)	Mo-Ru (x)	0,3422(8)
Sb2 (x)	0,1628(4)	Sb2 (x)	0,1628(4)
Paramètre de maille (Å)	9,501(4)	Paramètre de maille (Å)	9,496(4)
ADP ou $B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )		ADP ou $B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo-Ru	0,20(4)	Mo-Ru	0,15(6)
Sb1	0,26(8)	Sb1	0,19(6)
Sb2	0,27(2)	Sb2	0,18(8)
Paramètres d'agitation thermique anisotropes $U_{ii}$ (Å <sup>2</sup> )		Paramètres d'agitation thermique anisotropes $U_{ii}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo-Ru $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0024(0), 0,0027(3)	Mo-Ru $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0021(3), 0,0019(4)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0	$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0
Sb1 $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0015(4), 0,0042(8)	Sb1 $U_{11}, U_{22} = U_{33}$	0,0009(9), 0,0031(8)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0	$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0
Sb2 $U_{11} = U_{22} = U_{33}$	0,0034(4)	Sb2 $U_{11} = U_{22} = U_{33}$	0,0023(7)
$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0	$U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0, 0, 0

T = 80 K		T = 4 K	
Mo-Ru (x)	0,3421(3)	Mo-Ru (x)	0,3420(7)
Sb2 (x)	0,1627(7)	Sb2 (x)	0,1627(7)
Paramètre de maille (Å)	9,492(8)	Paramètre de maille (Å)	9,491(7)
ADP ou B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )		ADP ou B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	
Mo-Ru	0,12(6)	Mo-Ru	0,11(3)
Sb1	0,12(7)	Sb1	0,09(6)
Sb2	0,12(2)	Sb2	0,09(5)
Paramètres d'agitation thermique anisotropes U <sub>ii</sub> (Å <sup>2</sup> )		Paramètres d'agitation thermique anisotropes U <sub>ii</sub> (Å <sup>2</sup> )	
Mo-Ru U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0017(1), 0,0015(8)	Mo-Ru U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0015(3), 0,0013(9)
U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0	U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0
Sb1 U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0004(4), 0,0021(6)	Sb1 U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0001(3), 0,0017(3)
U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0	U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0
Sb2 U <sub>11</sub> = U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0015(4)	Sb2 U <sub>11</sub> = U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub>	0,0012(1)
U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0	U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>	0, 0, 0

Tableau III-17 : Paramètres cristallographiques du composé Mo<sub>2,2</sub>Ru<sub>0,8</sub>Sb<sub>7</sub> à 220 K (en haut à gauche), 150 K (en haut à droite), 80 K (en bas à gauche) et 4 K (en bas à droite).

La forte dépendance en température du paramètre de maille montre que la structure cristalline continue à se contracter au fur et à mesure que la température diminue. Il est par conséquent difficile de relier la limite de solubilité du ruthénium dans le composé Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub> à la très forte diminution de ce paramètre. Toutefois, cette possibilité reposait sur l'hypothèse selon laquelle la variation du paramètre de maille provenait uniquement des modifications de la géométrie de la maille cristalline. Ne perdons pas de vue que la présence de ruthénium implique également une évolution de la structure de bande du composé au travers de l'augmentation du VEC. Cette augmentation est susceptible d'engendrer des variations des densités électroniques présentes autour des atomes et par conséquent aboutit à des modifications des liaisons interatomiques. Il est ainsi probable que de tels changements puissent être à l'origine de la diminution du paramètre de maille dans ces composés.

#### IV-4) Etude des composés du type $\text{Mo}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_7$

Pour les composés contenant du fer, nous avons eu l'opportunité de réaliser un spectre de diffraction des neutrons sur le composé  $\text{Mo}_{2,65}\text{Fe}_{0,35}\text{Sb}_7$  (dont nous ne présenterons pas les propriétés de transport) à l'Institut Laue Langevin à Grenoble en collaboration avec le Pr. B. Malaman du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de la faculté des Sciences de l'Université Henri Poincaré à Nancy. Le faisceau de neutron (généralisé par un réacteur nucléaire) diffracté par l'échantillon à température ambiante a été analysé par le détecteur D1B dans le domaine angulaire  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . Notre étude de diffraction des neutrons a également été menée sur le composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  à partir des données collectées par le détecteur C de ISIS. Notons que les affinements des deux diffractogrammes ont conduit à des paramètres cristallographiques comparables. Par conséquent, nous n'explicitons que les paramètres affinés à partir du détecteur C de ISIS. Les diffractogrammes sont représentés Figure III-17 et III-18.

Lors de l'analyse des résultats, nous avons confronté deux modèles cristallographiques : un premier modèle avec le fer uniquement positionné sur le site du molybdène (modèle I où la concentration a été fixée à partir des données fournies par la microsonde de Castaing afin d'affiner les ADP) et un deuxième (modèle II) avec une faible concentration de fer (fixée à 5%) sur le site correspondant au centre de la cavité (site  $2a$  (0, 0, 0)).

Facteurs de confiance	Modèle I	Modèle II
$R_p$	2,58	2,64
$R_{wp}$	2,30	2,37
$R_{exp}$	0,78	0,79
$\chi^2$	8,68	9,04

Tableau III-18 : Facteurs de confiance issus de l'affinement de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons à 300 K du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$ , le bruit de fond étant soustrait.

Les résultats obtenus (cf. tableau III-18) montrent que le modèle où le fer se situe uniquement sur le site du molybdène conduit à de meilleurs facteurs de confiance. De plus, toute tentative d'affinement de la concentration de fer du site  $2a$  a systématiquement conduit vers une valeur nulle. Ainsi, cette analyse, qui tend à prouver l'absence de fer sur le site  $2a$ , est en désaccord avec les travaux de Soheilnia et coll.<sup>4</sup>

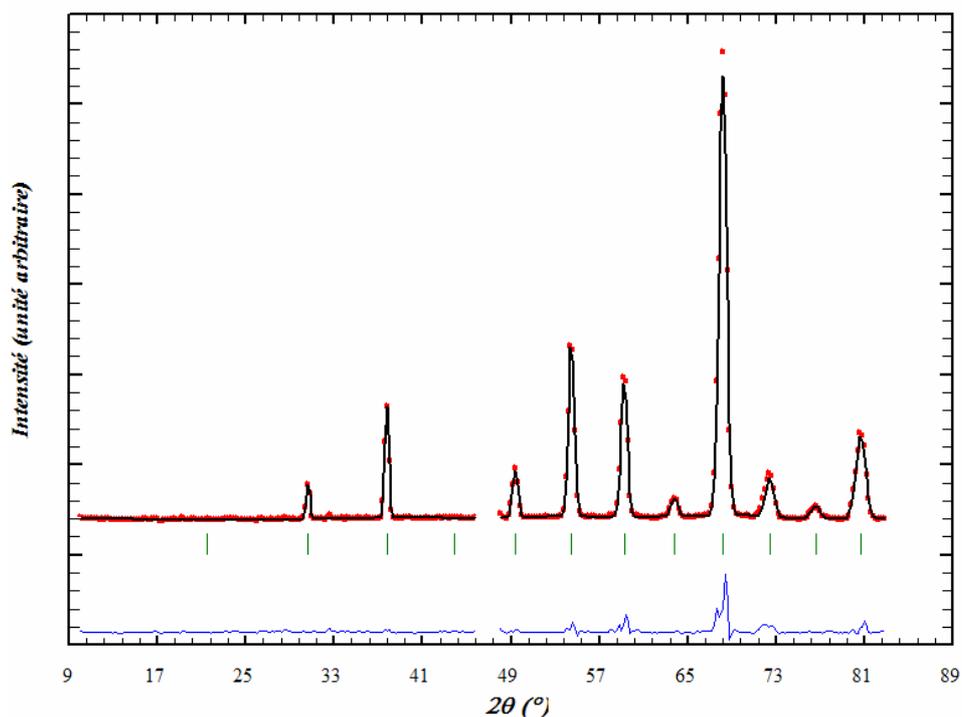


Figure III-17 : Affinement par la méthode de Rietveld du spectre de diffraction des neutrons du composé  $\text{Mo}_{2.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Sb}_7$  à 300 K obtenu avec le détecteur D1B de l'ILL. L'absence de données sur le domaine angulaire 46 - 49°, volontairement omises, correspond aux positions de pics relatifs à de l'antimoine présent en faible quantité.

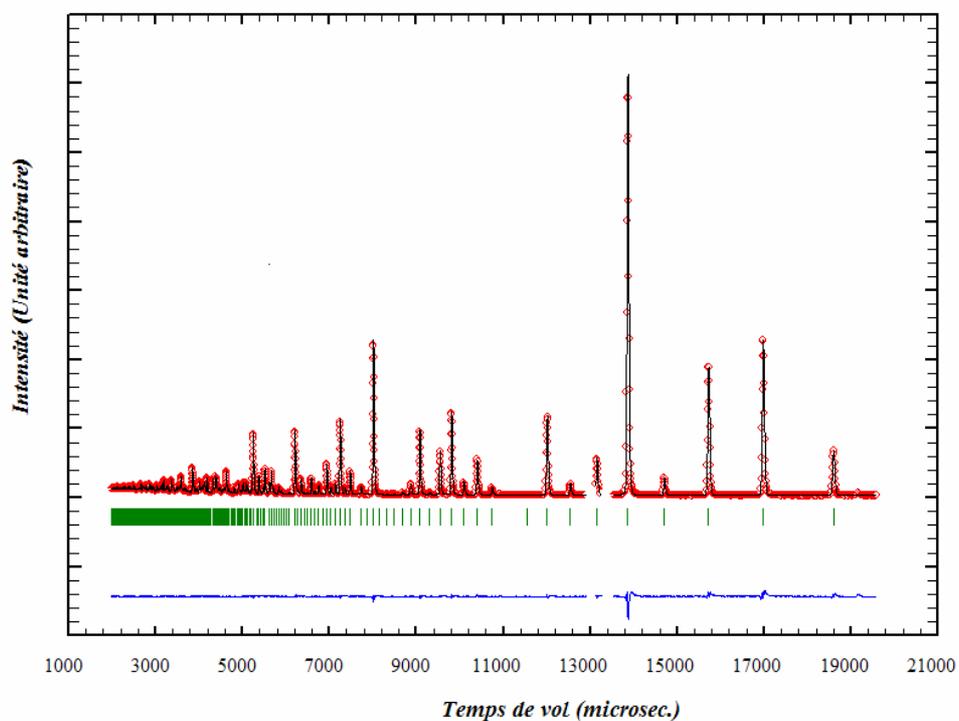


Figure III-18 : Affinement par la méthode de Rietveld du spectre de diffraction des neutrons du composé  $\text{Mo}_{2.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_7$  à 300 K obtenu avec le détecteur POLARIS d'ISIS.

Lors de l'étude de ces composés par la diffraction des rayons X, nous avons pu constater une diminution du paramètre de maille au fur et à mesure que la concentration en fer augmentait. Ce comportement se trouve être similaire à celui observé pour les composés au ruthénium. Par conséquent, il paraît naturel de supposer que les caractéristiques cristallographiques des composés  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$  devraient être très similaires. C'est effectivement ce que nous pouvons constater si l'on regarde avec attention les différents paramètres cristallins résumés dans le tableau III-19.

En revanche, la situation est quelque peu différente en ce qui concerne les distances interatomiques et les angles. En effet, le paramètre de maille du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  est légèrement plus faible et par conséquent implique également des distances Mo-Sb2 et Sb2-Sb2 plus faibles (cf. Tableau III-20).

Mo (x)	0,3433(6)
Sb2 (x)	0,1624(0)
Paramètre de maille (Å)	9,544(2)
ADP ou $B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo-Fe	0,30(6)
Sb1	0,43(8)
Sb2	0,43(2)
Paramètres d'agitation thermique anisotropes $U_{ii}$ (Å <sup>2</sup> )	
Mo-Fe $U_{11}, U_{22} = U_{33}$ $U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0,0046(7), 0,0034(2) 0, 0, 0
Sb1 $U_{11}, U_{22} = U_{33}$ $U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0,0036(8), 0,0065(4) 0, 0, 0
Sb2 $U_{11} = U_{22} = U_{33}$ $U_{12}, U_{13}, U_{23}$	0,0054(5) 0, 0, 0

Tableau III-19 : Paramètres cristallographiques du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  à 300 K.

Distances (Å)		multiplicité
Mo-Mo	2,991(9)	x1
Mo-Sb1	2,816(2)	x4
Mo-Sb2	2,789(7)	x4
Sb2-Sb2	2,898(9)	x1
Sb2-Sb2	3,098(4)	x3
Sb1-Sb1	3,374(4)	x4
Sb1-Sb2	3,672(5)	x8
Angles (°)		
Mo-Sb1-Mo	64,1(7)	x2
Sb1-Mo-Sb2	81,8(5)	x8
Sb2-Mo-Sb2	67,4(6)	x4
Sb2-Mo-Sb2	103,5(1)	x3

Tableau III-20 : Résumés des distances interatomiques et des angles de la structure du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  à 300 K.

A ce stade de notre étude, bien que nous ne puissions pas écarter la possibilité qu'une infime concentration de fer ne se trouve sur le site  $2a$ , les résultats de nos affinements suggèrent que le fer n'est présent que sur le site du molybdène. Afin de définitivement confirmer ce résultat, la présence de fer nous a incité à réaliser une analyse basée sur la spectroscopie Mössbauer. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, cette étude a montré sans ambiguïté que le fer se situe exclusivement sur le site du molybdène.

#### IV-5) Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer s'appuie sur le phénomène d'absorption résonante d'un rayonnement par un atome. Une source, dont la nature dépend de l'élément que l'on désire étudier, émet un rayonnement  $\gamma$  par l'intermédiaire d'une transition entre deux états nucléaires. Ce rayonnement est absorbé par l'échantillon à analyser (appelé absorbant), processus qui peut être détecté en comparant l'intensité du rayonnement incident par rapport à celle du rayonnement transmis. Par conséquent, si les noyaux sources et absorbants se trouvent dans des environnements cristallins identiques, une forte absorption du rayonnement incident sera observé. En revanche, la moindre perturbation de l'un des environnements détruira le phénomène de résonance et un déplacement du pic d'absorption relativement au pic d'émission se manifesterà. Ceci constitue tout l'intérêt de l'étude de l'effet Mössbauer qui permet de détecter l'existence de très faibles déplacements des niveaux nucléaires induits par

des modifications de l'environnement cristallin d'un noyau atomique. Ainsi, cette technique fournit de précieuses informations sur l'environnement électronique ainsi que sur d'éventuelles interactions magnétiques subies par ce noyau.

Dans la pratique, la source est située sur un petit chariot qui se déplace à la vitesse  $v$ , comptée positivement lorsque celle-ci se rapproche de l'absorbant et négativement dans le cas contraire. Le rayonnement reçu par l'absorbant possède l'énergie requise pour la transition nucléaire que l'on souhaite observer, modifiée par l'effet Doppler dû à ce déplacement. En faisant varier la vitesse  $v$ , il est alors possible de déterminer le taux d'absorption en fonction de la vitesse ou bien, ce qui est équivalent, le taux d'absorption en fonction de l'énergie. Une précision de l'ordre de  $10^{-13}$  sur le déplacement des niveaux d'énergie est ainsi atteinte. Si les environnements cristallins des noyaux sources et absorbants sont identiques, le pic d'absorption sera centré sur la vitesse nulle. Toutes modifications de l'environnement immédiat des noyaux absorbants conduira à un déplacement de ce pic, voire à une augmentation du nombre de pics d'absorption.

Un spectre Mössbauer est caractérisé par différents paramètres :

- le déplacement isomérique  $\delta$  qui est lié à la densité électronique présente autour du noyau et permet de sonder l'état d'oxydation de l'atome résonant,
- l'effet quadropolaire observé lorsqu'un noyau se situe sur un site cristallographique à symétrie non cubique,
- les interactions magnétiques agissant sur le noyau via les interactions magnétiques hyperfines,
- la forme et la largeur de la raie d'absorption qui sont liées à la durée de vie de l'état excité,
- le coefficient  $f$  de Lamb-Mössbauer lié au déplacement quadratique moyen des atomes autour de leur position d'équilibre offrant la possibilité d'étudier les propriétés dynamiques du réseau.

Toutefois, pour notre étude, nous ne considérerons que les deux premiers paramètres : le déplacement isomérique et l'effet quadropolaire. En effet, cette étude a pour but de déterminer sur quel site cristallographique se situent les atomes de fer. Or, nous avons deux possibilités : le site lacunaire à symétrie cubique et le site du molybdène qui, étant localisé au centre d'un

antiprisme, présente une symétrie non cubique. Par conséquent, la présence ou l'absence d'un effet quadrupolaire nous indiquera clairement où s'insèrent les atomes de fer.

L'analyse de l'effet Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ , isotope naturel et stable du  $^{56}\text{Fe}$ , a été réalisée sur le composé  $\text{Mo}_{2,65}\text{Fe}_{0,35}\text{Sb}_7$  à 300 K en collaboration avec le Pr. B. Malaman. Le dispositif expérimental utilise une source de cobalt  $^{57}\text{Co}$  placée dans une matrice de rhodium.

Le spectre obtenu est représenté Figure III-19. Un seul doublet d'absorption est observé indiquant que les atomes de fer ne se trouvent que sur un seul site cristallographique. La largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  présente une valeur égale à  $0,27 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette valeur correspond à la largeur naturelle des pics d'absorption du fer et indique également que ce spectre résulte d'une population d'atomes de fer situés sur un seul site cristallographique. De plus, l'effet quadrupolaire est clairement défini et est caractérisé par la présence de deux pics symétriques (en l'absence d'effet, un seul pic d'absorption serait observable). Par conséquent, l'analyse de l'effet Mössbauer se trouve être en excellent accord avec les résultats obtenus par diffraction des neutrons.

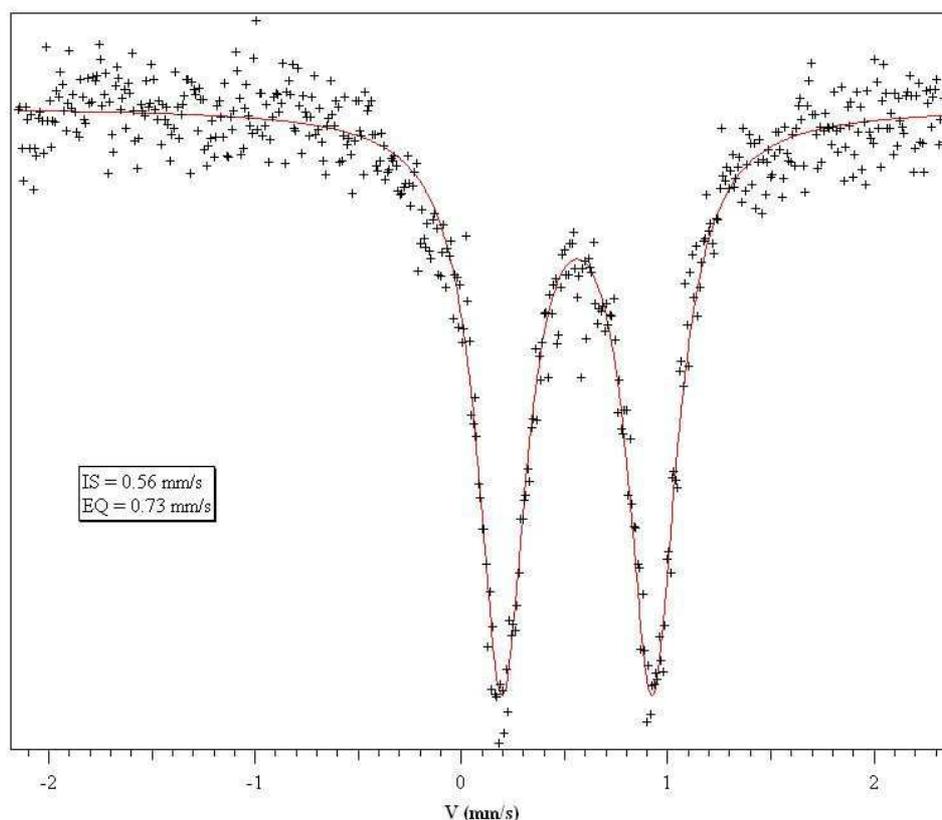


Figure III-19 : Spectre Mössbauer du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$ . L'effet quadrupolaire se caractérise par la présence de deux pics symétriques. La courbe rouge représente un fit réalisé à l'aide d'un programme informatique et basé sur l'utilisation de Lorentziennes.

Les valeurs du déplacement isomérique  $\delta$  et de l'effet quadrupolaire  $\varepsilon$  peuvent s'obtenir à partir des relations suivantes<sup>25</sup> :

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \nu_2 - \nu_1 \\ \delta &= \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}\end{aligned}\tag{III-9}$$

où  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont les abscisses respectives des deux pics observés. Dans notre cas, nous obtenons  $0,56 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $0,73 \text{ mm.s}^{-1}$  pour le déplacement isomérique et l'effet quadrupolaire respectivement.

## Conclusion

Ce chapitre a eu pour objectif de présenter la technique de synthèse que nous avons employé ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimique des composés de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Nous avons ainsi montré que la synthèse par métallurgie de poudre permet d'élaborer des composés polycristallins bien cristallisés et bien densifiés. A partir d'analyses par diffraction des rayons X, par microsonde de Castaing et par microscopie électronique à balayage, nous avons également clairement démontré que parmi le manganèse, le rhénium, le sélénium, le tellure, le ruthénium et le fer, seuls ces trois derniers éléments s'insèrent dans la structure cristalline du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , que ce soit sur le site du molybdène ou celui de l'antimoine. De plus, ces techniques ont souligné la présence dans nos échantillons de faibles concentrations voire d'une absence totale de phases secondaires ainsi que leur très bonne homogénéité. Ces analyses ont également indiqué sans ambiguïté l'existence d'une limite de solubilité inférieure à la limite qui favoriserait un état semi-conducteur pour chacun des éléments mentionnés. Cette constatation est également valable dans le cas des composés quaternaires Ru-Te, Fe-Ru et Fe-Te. Les analyses chimiques effectuées sur ces composés ont par ailleurs montré la compétition qui existe notamment entre le fer et le tellure ou le ruthénium, une augmentation de la concentration d'un de ces deux derniers éléments se traduisant par une nette diminution de la teneur en fer.

La diffraction des neutrons sur poudre à température ambiante et à basse température nous a offert la possibilité de préciser les caractéristiques cristallographiques du composé

$\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et des composés contenant du tellure, du ruthénium et du fer. L'affinement par la méthode de Rietveld a montré la préférence du tellure pour le site Sb1, préférence qui sera corroboré par des calculs théoriques présentés dans le chapitre V. De plus, nous avons également démontré l'unique position qu'occupent les atomes de fer dans cette structure. La présence des atomes de fer sur le site du molybdène est par conséquent en désaccord avec les travaux de Soheilnia et coll.<sup>4</sup> qui ont suggéré que ces derniers étaient localisés sur le site de la lacune (site  $2a$  (0, 0, 0)). Enfin, cette technique d'analyse a permis d'investiguer ce qui constitue très certainement la propriété la plus remarquable des composés contenant du ruthénium et du fer : la forte contraction que subit la structure cristalline et qui se traduit par une nette diminution du paramètre de maille. Cette dernière se reflète au travers d'une déformation des antiprismes et des cavités cubiques formées par les atomes Sb2.

Avant d'étudier en détails les propriétés électroniques de chaque composé synthétisé, nous allons présenter dans le chapitre suivant les techniques de mesures des propriétés thermoélectriques de 4 à 1000 K ainsi que des propriétés galvanomagnétiques, de la susceptibilité magnétique et de la chaleur spécifique à basse température (0,5 K – 300 K).

# Chapitre IV – Techniques de mesures des propriétés thermoélectriques, thermodynamiques, magnétiques et galvanomagnétiques

<b>INTRODUCTION</b>	93
<b>I) MESURES THERMOELECTRIQUES A BASSE TEMPERATURE</b>	94
<i>I-1) Principe des mesures</i>	94
1) <i>La résistivité électrique</i>	94
2) <i>La conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique</i>	95
<i>I-2) Dispositif et protocole expérimental</i>	97
<b>II) MESURES DE LA CHALEUR SPECIFIQUE A BASSE TEMPERATURE</b>	99
<b>III) MESURES GALVANOMAGNETIQUES ET MAGNETIQUES A BASSE TEMPERATURE</b>	101
<i>III-1) Mesure de magnétorésistance et d'effet Hall : principe et protocole expérimental</i>	101
<i>III-2) Mesures magnétiques</i>	103
<b>IV) MESURES THERMOELECTRIQUES A HAUTE TEMPERATURE</b>	104
<i>IV-1) La résistivité électrique par la méthode de Van der Pauw</i>	104
<i>IV-2) Le pouvoir thermoélectrique</i>	106
<i>IV-3) La conductivité thermique</i>	107
<b>V) COMPARAISON DES MESURES</b>	111

## Introduction

Les performances d'un matériau thermoélectrique sont intimement liées à la valeur du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  qui est fonction, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, du pouvoir thermoélectrique, de la résistivité électrique et de la conductivité thermique. L'estimation de ce facteur à une température donnée passe donc naturellement par la mesure de ces trois grandeurs physiques.

Bien que les propriétés thermoélectriques des composés de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  soient optimales au voisinage de 1000 K, une compréhension plus fine des phénomènes de transport électrique et thermique nécessite de suivre leur évolution sur une gamme de température plus étendue. De fructueuses collaborations nous ont permis de mener nos investigations de 0,5 K à 1000 K. Toutefois, aucun dispositif expérimental ne permet de mesurer une grandeur physique sur une telle gamme de température, les technologies nécessaires pour scruter les

températures bien inférieures ou bien supérieures à la température ambiante étant très différentes. Par conséquent, différentes techniques de mesure ont été employées pour explorer les propriétés de transport de nos matériaux.

Ce chapitre décrit en détail la préparation des échantillons ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés entre 0,5 et 300 K (qualifiées de basses températures) et entre 300 et 1000 K (qualifiées de hautes températures).

## I) Mesures thermoélectriques à basse température

### I-1) Principe des mesures

#### 1) La résistivité électrique

Etant donnée la faible résistance électrique de nos échantillons, nous avons opté pour une méthode à quatre contacts. Celle-ci permet de s'affranchir des résistances parasites liées aux contacts électriques et aux fils de mesure.

Dans ce montage, deux fils servent au passage d'un courant électrique d'intensité  $I$  et les deux autres à mesurer la tension résultante  $\Delta V$  (cf. Figure IV-1). La résistivité électrique  $\rho$  est alors simplement donnée par la loi d'Ohm :

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} \frac{S}{l} \quad (\text{IV-1})$$

où  $S$  représente la section de l'échantillon et  $l$  la distance entre les deux prises de potentiel.

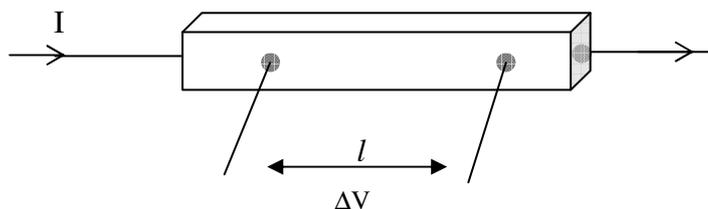


Figure IV-1 : Représentation schématique du principe de mesure à quatre contacts de la résistivité électrique.

Toutefois, il est important de noter que le passage d'un courant dans le matériau va entraîner l'apparition d'un gradient thermique et donc générer une tension additionnelle

d'origine thermoélectrique (par effet Peltier). Pour s'en affranchir, nous avons utilisé soit des courants continus de faible intensité couplés à une mesure quasi-instantanée de la tension après l'injection du courant, soit des courants alternatifs.

## 2) La conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique

La mesure du pouvoir thermoélectrique s'appuie sur le même schéma de principe (représenté sur la Figure IV-2) que la mesure de la conductivité thermique si une méthode stationnaire est utilisée pour cette dernière.

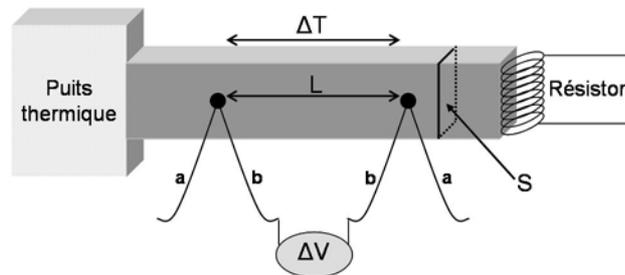


Figure IV-2 : Représentation schématique du principe de mesure de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique.

Pour effectuer ces mesures, il faut maintenir une extrémité de l'échantillon à une température fixe par un puits thermique. Idéalement, la température de celui-ci est invariante quelle que soit les échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Expérimentalement, cela signifie que sa capacité thermique doit être suffisamment élevée pour que ses variations de température soient négligeables. L'autre extrémité de l'échantillon doit être en bon contact thermique avec un four résistif. Le passage d'un courant électrique dans ce four (de puissance électrique  $P$ ) va alors générer un flux de chaleur unidimensionnel qui va s'écouler à travers le matériau, créant ainsi un gradient thermique. Deux thermocouples connectés sur la partie centrale de l'échantillon et distants de la longueur  $l$  permettent par conséquent de relever la chute de température  $\Delta T$ . La conductivité thermique  $\lambda$  est alors donnée par :

$$\lambda = C \frac{l}{S} = \frac{P}{\Delta T} \frac{l}{S} \quad (\text{IV-2})$$

où  $C$  est la conductance thermique de l'échantillon.

L'apparition du gradient de température va également engendrer une tension thermoélectrique  $\Delta V$  due à l'effet Seebeck. Si la borne positive du voltmètre est connectée au côté chaud de l'échantillon, le pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  de l'échantillon est alors donné par :

$$\alpha = \alpha_{\text{fils}} - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{IV-3})$$

où  $\alpha_{\text{fils}}$  représente le pouvoir thermoélectrique des fils de mesure de la tension. Les fils de mesures n'étant pas isothermes, il est nécessaire de prendre en compte cette contribution.

La mesure de la conductivité thermique est toutefois très délicate et de nombreuses précautions expérimentales sont nécessaires pour que le flux de chaleur généré par le four traverse intégralement l'échantillon. Par conséquent, différentes pertes thermiques sont à éviter :

- pertes par conduction et convection gazeuse,
- pertes par conduction dans les fils d'alimentation du four et les fils des capteurs de température,
- pertes par rayonnement dues au four et à l'échantillon vers les parties les plus froides du système de mesure.

Les pertes par conduction et convection gazeuse deviennent négligeables si la mesure est effectuée sous vide secondaire ( $10^{-5}$  mbar). Les pertes dans les fils de mesure peuvent être minimisées en utilisant des alliages métalliques (tels que chromel, constantan ou alumel) plutôt que des métaux purs ainsi que des fils de faible diamètre et de grande longueur de façon à rendre leur conductance négligeable devant celle de l'échantillon. Les pertes par radiation, importantes essentiellement à température élevée ( $T > 150$  K) peuvent être réduites en entourant la cellule de mesure d'un écran de radiation maintenu à la température du puits thermique.

## I-2) Dispositif et protocole expérimental

Les mesures de résistivité électrique, de pouvoir thermoélectrique et de conductivité thermique ont été réalisées en collaboration avec le Dr Jiri Hetjmanek de l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de République Tchèque à Prague, qui a mis au point la cellule de mesure (décrite figure IV-3). Celle-ci s'adapte sur un doigt froid qui permet de balayer la gamme de température 5-300 K. Les mesures des trois coefficients peuvent être effectuées simultanément sur le même échantillon de forme parallélépipédique.

Les barreaux (de longueur  $l \sim 1$  cm et de section  $S \sim 0,2 \times 0,2$  cm<sup>2</sup>) sont découpés dans les lingots cylindriques obtenus après frittage à chaud au moyen d'une scie à fil diamanté. Afin de minimiser l'incertitude sur le facteur géométrique  $S/l$  qui intervient dans la mesure de la résistivité électrique et de la conductivité thermique, un soin particulier a été apporté au polissage de chaque échantillon afin d'obtenir des faces parfaitement parallèles. Il est intéressant de noter qu'aussi bien le pouvoir thermoélectrique que le facteur  $ZT$  (si  $\rho$  et  $\lambda$  sont mesurés à la même température) ne dépend pas de ce facteur géométrique.

Pour réaliser les contacts électriques des amenées de courant ainsi que les contacts des thermocouples sur l'échantillon, on utilise quatre fils de cuivre de petit diamètre (200  $\mu\text{m}$ ) torsadés sur l'échantillon (cf. Figure IV-3). Pour améliorer aussi bien le contact électrique que le contact thermique, un mince filet de laque d'argent (Demetron 200) est minutieusement appliqué sur le pourtour des fils de cuivre. De plus, l'ajout de colle (cyanocrylate) sur les contacts entre ces derniers et l'échantillon permet de fixer leur position.

L'échantillon est ensuite disposé et fixé sur une masse en cuivre qui représente le puits thermique à l'aide d'un mélange de laque d'argent et de colle. Un petit résistor de résistance connue est ensuite collé à l'autre extrémité de l'échantillon par un vernis (GE 7031). Un papier à cigarette (épaisseur  $\sim 20$   $\mu\text{m}$ ) est préalablement collé sur l'échantillon afin d'éviter tout risques de contact électrique entre celui-ci et le four. Deux thermocouples de type E (chromel – constantan) de petit diamètre (72  $\mu\text{m}$ ) et de grande longueur sont soudés à l'étain sur les deux fils de cuivre intérieurs. Les amenées de courant (fils de chromel de 72  $\mu\text{m}$  de diamètre) sont soudées aux deux fils de cuivre extérieurs placés sur l'échantillon. Tous les contacts électriques sont reliés à un connecteur contrôlé par une diode en silicium thermiquement ancrée sur le puits thermique.

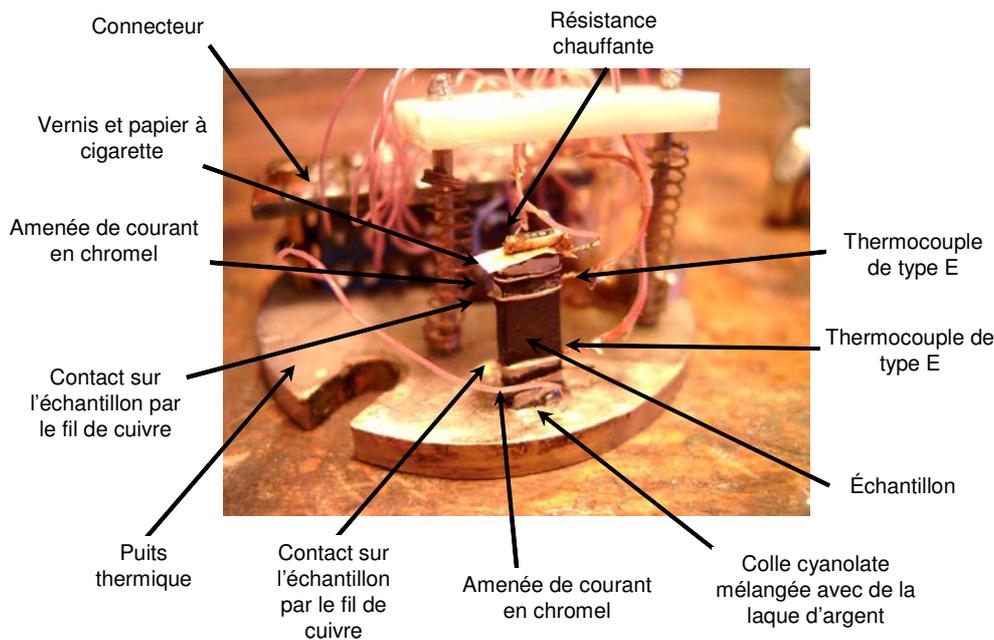


Figure IV-3 : Photo du dispositif expérimental de la cellule de mesure de la résistivité électrique, de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique à basse température.

Après l'installation de l'échantillon, la cellule de mesure est introduite sur un doigt froid relié à un compresseur à hélium. La gestion, le contrôle et l'acquisition des données sont effectués à partir d'un programme qui prend en compte les dimensions de l'échantillon (facteur de forme), la gamme de température ainsi que l'incrément en température, le nombre et la valeur des courants à injecter (de 2 à 3, chacun de l'ordre de 2 mA), de même que les critères de stabilité sur les tensions et les températures.

La procédure de mesure est la même pour chaque température. Après stabilisation de la température du puits thermique, le système étudie la stabilité de la température absolue (moins de 50 mK de variation pendant 3 boucles de mesure d'une minute environ). Lorsque le critère de stabilité est atteint, la mesure de la résistivité électrique est effectuée (moyenne sur plusieurs courants  $\pm I$ ). Puis, l'ordinateur déclenche le passage du courant  $I$  dans le résistor et contrôle la stabilité des températures avec le même critère que précédemment. Une fois atteint, les températures et les tensions sont alors mesurées. Si la différence de température sur l'échantillon atteint environ 1,5 K, les valeurs de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique sont calculées. Dans le cas contraire, le courant  $I$  dans le four est augmenté ou diminué et ce, jusqu'à ce que le critère sur  $\Delta T$  soit vérifié.

## II) Mesure de la chaleur spécifique à basse température

La chaleur spécifique (ou capacité calorifique) est une grandeur thermodynamique dont la mesure permet d'obtenir de précieuses informations sur les propriétés physiques des solides. Citons de façon non exhaustive la détermination de la densité d'état au niveau de Fermi d'un matériau ainsi que sa température de Debye, l'estimation de la constante de couplage électron-phonon ou encore l'étude de transition de phase du second ordre telles que les transitions magnétiques ou supraconductrices. Cependant, deux grandeurs peuvent être définies: la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  et la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$ . Ainsi, bien que la théorie de Debye de la chaleur spécifique des corps solides permette de décrire  $C_v$ , il est expérimentalement plus aisé de réaliser une mesure de chaleur spécifique à pression constante. La différence entre ces deux grandeurs est donnée par la relation suivante :

$$C_p - C_v = 9\alpha^3 BVT \quad (\text{IV-4})$$

où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique,  $B$  le module de rigidité,  $V$  le volume de l'échantillon et  $T$  la température. Cette différence est très faible dans le cas des solides et peut par conséquent être négligée notamment pour des températures inférieures à la température ambiante.

Pendant longtemps, la principale technique utilisée (dénommée HPM pour Heat Pulse Method) a été basée sur la relation  $C_p = (\Delta Q / \Delta T)_p$  où  $\Delta Q$  est l'excitation thermique à laquelle est soumis l'échantillon et  $\Delta T$  l'augmentation de température qui en résulte. Toutefois, cette technique ne permet pas de mesurer des échantillons de faible masse à très basse température, l'impulsion de chaleur nécessaire devenant alors trop petite pour que la chaleur émise par les différentes connections électriques soit négligeable.

De nos jours, la méthode  $ac^1$  (méthode par chauffage alternatif) et la méthode de relaxation<sup>2</sup> sont les techniques les plus employées pour mesurer la chaleur spécifique d'échantillons de petite masse jusqu'à très basse température. Le lecteur désireux d'approfondir ses connaissances sur ces techniques pourra se référer à l'article de G.R. Stewart.<sup>3</sup> La méthode de relaxation étant l'unique méthode que nous avons employé au cours de notre étude, nous allons nous focaliser sur celle-ci.

Pour réaliser ce type de mesure, l'échantillon est fixé sur une plateforme située au centre du porte-échantillon (cf. figure IV-4) grâce à une graisse spéciale (Apiezon N) qui permet d'assurer un bon contact thermique. L'ensemble est tout d'abord maintenu à une température fixe  $T_0$ . L'injection du courant dans ce dispositif provoque un accroissement de la température de l'échantillon. L'impulsion thermique ainsi générée est contrôlée pour atteindre en général environ 1 % de la température  $T_0$ . Le courant est ensuite arrêté et la température de l'échantillon décroît alors exponentiellement selon l'équation suivante :

$$T = T_0 + \Delta T e^{-t/\tau_1} \quad (\text{IV-6})$$

où  $\Delta T$  représente la différence entre la température du puits thermique  $T_0$  et la température  $T$  de l'échantillon après que celui-ci ait été soumis à l'impulsion thermique et  $\tau_1$  une constante de temps caractéristique décrivant la relaxation thermique de l'échantillon.

La chaleur spécifique du matériau étudié est alors obtenue après soustraction de la chaleur spécifique du porte-échantillon par la relation suivante :

$$C_p = K \tau_1 \quad (\text{IV-5})$$

où  $K$  est la conductance thermique des fils supportant la plateforme. Celle-ci est déterminée à partir de la différence de température  $\Delta T$  et de la puissance thermique transmise à l'échantillon  $P$  via la relation  $K = P / \Delta T$ .

Il est important de souligner que la précision de cette méthode dépend de façon drastique de la conductance thermique de l'échantillon. Si celle-ci est faible, l'impulsion thermique à laquelle il sera soumis engendrera un gradient thermique qui se traduira par une déviation à la décroissance exponentielle décrite par l'équation IV-6. Cet effet est également caractérisé par une constante de temps  $\tau_2$  définie par  $\tau_2 = C_p / k_{ech}$  où  $k_{ech}$  est la conductance thermique de l'échantillon (pour cette raison, cet effet est communément appelé effet  $\tau_2$ ). Plusieurs modèles ont été développés afin de corriger ce dernier lors de la mesure de la chaleur spécifique d'un matériau. Parmi ces modèles, l'un des plus généraux est désigné sous le terme de modèle à deux  $\tau$ .<sup>4</sup> Celui-ci permet de réaliser un ajustement de la réponse de l'échantillon à l'impulsion thermique, donnant accès aux paramètres  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . La chaleur spécifique est alors calculée après correction de l'effet  $\tau_2$ .

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées via cette méthode sur un dispositif commercial Quantum Design (PPMS) utilisant le modèle à deux  $\tau$ . Ce dispositif est également équipé d'une bobine supraconductrice pouvant générer un champ magnétique maximal de 9 T. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Dr. J. Hejtmanek et E. Santava de l'Institut de Physique de Prague. La masse des échantillons mesurés est d'environ 50 mg. En dessous de 2 K, les mesures ont été effectuées au moyen d'un système commercial à hélium 3 (Quantum Design) permettant ainsi d'atteindre 0,5 K.



Figure IV-4 : Porte échantillon utilisé pour les mesures de chaleur spécifique.

### **III) Mesures galvanomagnétiques et magnétiques à basse température**

#### **III-1) Mesure de magnétorésistance et d'effet Hall : principe et protocole expérimental**

Lorsqu'un matériau est soumis à un courant électrique, l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci tend à défléchir la trajectoire des porteurs de charge par l'intermédiaire de la force de Lorentz. La principale conséquence de ce phénomène est une augmentation de la résistivité électrique. La mesure de cet effet, appelé magnétorésistance, consiste en une mesure de la résistivité électrique sous champ magnétique. La magnétorésistance est alors donnée par la relation :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad (\text{IV-7})$$

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

La trajectoire des porteurs de charge étant défléchie vers les faces latérales de l'échantillon sous l'effet du champ magnétique, un champ électrique transverse apparaît tendant à contrebalancer la force de Lorentz. En régime stationnaire, il apparaît ainsi une tension transverse  $V_H$ . Cet effet est plus connu sous le nom d'effet Hall et permet de déterminer la concentration de porteurs de charge dans un métal ou un semi-conducteur extrinsèque. La constante de Hall  $R_H$  est définie par la relation suivante :

$$R_H = \frac{V_H S}{I d B} = \frac{\rho_H}{B} \quad (\text{IV-8})$$

où  $d$  est la dimension transverse de l'échantillon et  $\rho_H$  la résistivité de Hall.

Les mesures galvanomagnétiques ont été effectuées à l'aide d'un dispositif commercial Quantum Design (Physical Properties Measurement System - PPMS) entre 5 et 350 K au service commun de magnétisme de l'Université Henri Poincaré en collaboration avec le Dr Christine Bellouard de notre laboratoire. Le cryostat est équipé d'une bobine supraconductrice permettant de générer un champ magnétique allant de  $-7$  à  $7$  Tesla. Les mesures sont réalisées avec un courant alternatif (31 Hz). Les échantillons sont les mêmes que ceux utilisés pour les mesures de transport électrique et thermique à basse température.

La résistivité électrique sous champ magnétique a été mesurée par une méthode à 4 contacts. Il est important de souligner que les mesures sous champ nul sont en très bon accord avec celles obtenues sur le dispositif du Dr Jiri Hetjmanek.

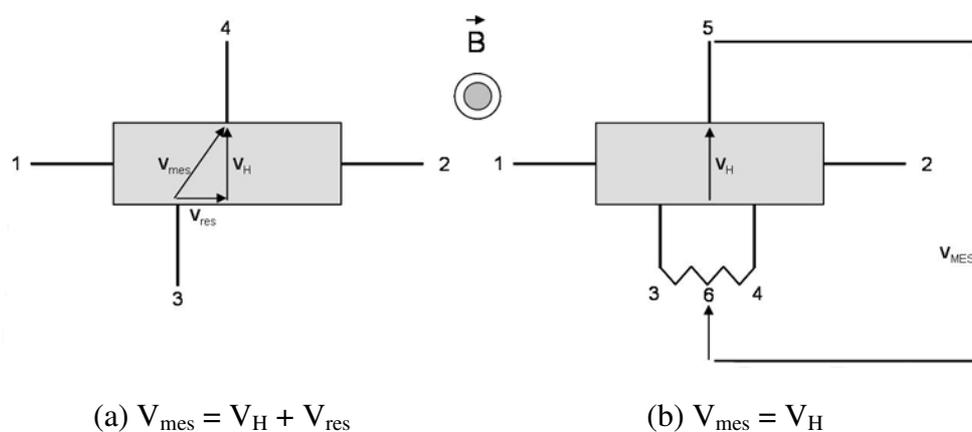


Figure IV-5 : Mesure d'effet Hall à 4 contacts (a) et à 5 contacts (b).

La mesure de la constante de Hall est plus délicate. En effet, elle nécessite que les deux contacts servant à mesurer la tension de Hall  $V_H$  soient parfaitement alignés suivant une droite perpendiculaire aux lignes de champ électrique. Avec une méthode à 4 contacts, 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  $V_{res}$  (cf. Figure IV-5a). En revanche, une méthode à 5 contacts permet de mesurer précisément la tension de Hall (cf. Figure IV-5b). Deux fils (1 et 2) servent au passage du courant, les trois autres fils permettant de mesurer la tension de Hall selon une méthode potentiométrique. Sous champ nul, un potentiomètre entre les fils 3 et 4 est utilisé pour annuler la tension entre les fils 5 et 6 qui correspond uniquement à la tension de Hall lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Le coefficient de Hall est ainsi déterminé à partir de la pente de la résistivité de Hall en fonction du champ appliqué.

La figure IV-6 représente le porte échantillon qui est utilisé pour la mesure de la résistivité électrique et de l'effet Hall à partir des deux voies de mesures disponibles. A l'instar des mesures des propriétés de transport à basse température, tous les contacts électriques sur l'échantillon ont été réalisés avec de la laque d'argent.

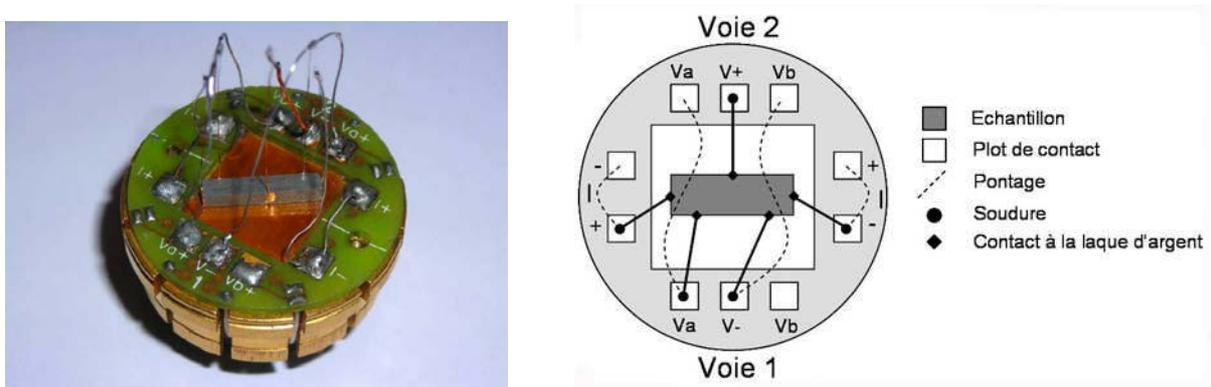


Figure IV-6 : Porte échantillon utilisé pour les mesures galvanomagnétiques.

### III-2) Mesures magnétiques

Les mesures d'aimantation isotherme ont été réalisées à l'aide du magnétomètre à SQUID Quantum Design 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 350 K sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour réaliser les mesures thermoélectriques et

galvanomagnétiques à basse température. L'échantillon est tout d'abord inséré à l'intérieur d'une paille (de longueur ~ 20 cm). Sa position est ensuite fixée en insérant une seconde paille fendue (de longueur ~ 8 cm) dont le but est de fixer la position de l'échantillon sur la première paille. Aucune correction sur les données obtenues n'est appliquée puisque la présence de la seconde paille n'engendre aucune variation de flux : le signal enregistré est par conséquent uniquement dû à l'échantillon.

## IV) Mesures thermoélectriques à haute température

### IV-1) La résistivité électrique par la méthode de Van der Pauw

Nous avons utilisé la méthode de Van der Pauw<sup>5</sup> pour mesurer la résistivité électrique dans la gamme de température 300 – 800 K.

La méthode de Van der Pauw (1958) est une méthode électrique à quatre contacts. Deux contacts servent au passage du courant, les deux autres permettant de mesurer la tension. Ces quatre contacts sont placés aux extrémités d'un échantillon de section  $S$  et d'épaisseur  $d$ , petite devant les dimensions longitudinales et transverses de celui-ci (cf. figure 6). Van der Pauw a montré que la résistivité électrique du matériau est alors donnée par la relation suivante:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} f \quad (\text{IV-9})$$

où  $R_A$  et  $R_B$  sont des résistances caractéristiques représentées sur la figure IV-7 et  $f$  une fonction dépendant exclusivement du rapport  $x = R_A/R_B$ . Cette fonction satisfait à l'équation :

$$\frac{x-1}{x+1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arg ch} \left[ \frac{\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)}{2} \right] \quad (\text{IV-10})$$

La résistivité électrique peut donc être déterminée par la mesure des deux résistances  $R_A$  et  $R_B$ .

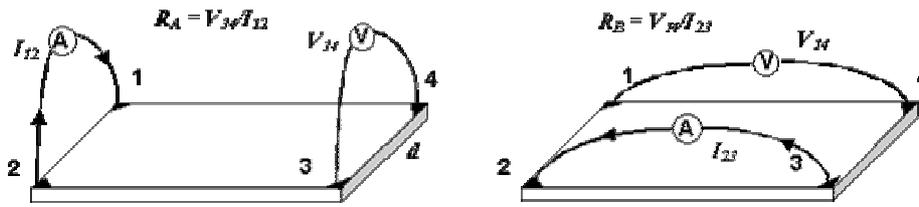
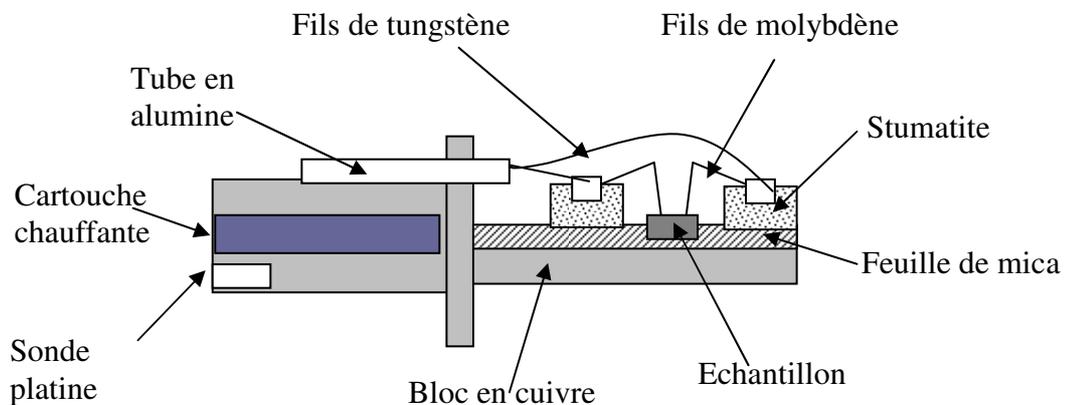


Figure IV-7 : Schéma de montage pour la mesure de la résistivité électrique.

Notre dispositif expérimental permet de mesurer la résistivité électrique par la méthode de Van der Pauw entre 300 et 800 K. La cellule de mesure utilisée a été développée par notre laboratoire en collaboration avec le Dr Jiri Hejtmanek et est représentée Figure IV-8. Elle est constituée d'une pièce en cuivre sur laquelle ont été fixés quatre petits blocs en stumatite. Ces blocs permettent de positionner avec précision aussi bien les amenées de courant que les prises de potentiel sur l'échantillon. Ces fils, dont le diamètre est de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$  pour assurer une bonne rigidité mécanique, sont en molybdène, ce dernier possédant une bonne tenue mécanique et une bonne stabilité thermique à haute température. Leur extrémité se présente sous la forme de pointe effilée. De plus, ils ont été astucieusement façonnés afin que celle-ci exerce une pression suffisante sur l'échantillon garantissant ainsi un bon contact électrique.

L'échantillon est découpé sous la forme d'un parallélépipède de section carrée ( $\sim 4 \times 4 \text{ mm}^2$ ) dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre. Après avoir été soigneusement poli afin d'obtenir une épaisseur parfaitement homogène, ce dernier est isolé électriquement par l'intermédiaire d'une feuille de mica disposée sur le bloc de cuivre. Une cartouche chauffante logée dans la pièce en cuivre permet d'élever la température de la cellule de mesure.



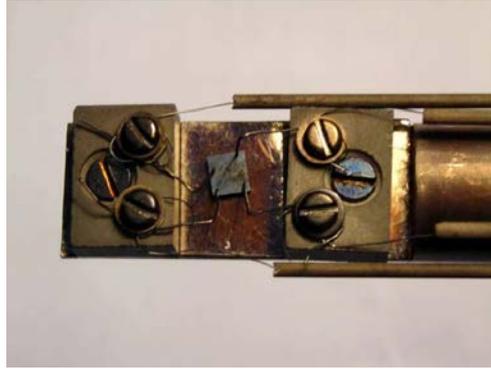


Figure IV-8 : Schéma de la cellule de mesure de la résistivité électrique à haute température.

Ce système de mesure est complètement automatisé et permet également de scruter l'effet Hall à haute température (en effet, la canne de mesure est placée dans l'entrefer d'un aimant). Cependant, la concentration de porteurs de nos échantillons étant élevée, la tension de Hall résultante à haute température est très faible et il devient très difficile d'extraire avec précision la constante de Hall  $R_H$ . Pour cette raison, nous ne présenterons pas de mesures d'effet Hall à haute température dans le chapitre V consacré aux propriétés de transport de nos matériaux.

Au voisinage de la température ambiante, le raccord entre les mesures effectuées sur les dispositifs à haute et à basse température est très bon. La déviation n'excède jamais plus de 7%.

#### **IV-2) Le pouvoir thermoélectrique**

Le pouvoir thermoélectrique à haute température a été mesuré à l'aide d'un dispositif commercial ZEM-2 (Ulvac) en collaboration avec le Dr. E. Guilmeau du laboratoire CRISMAT à Caen. La technique de mesure employée par cet appareil entièrement automatisé est en tout point similaire à la méthode que nous avons utilisé à basse température.

Les mesures ont été effectuées sur la gamme de température 300 – 1000 K sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les mesures des propriétés de transport et magnétiques à basse température. De plus, ce dispositif nous a également offert la possibilité de mesurer simultanément la résistivité électrique par une méthode à quatre contacts à l'instar des mesures à basse température. L'accord sur les valeurs de la résistivité électrique entre ce

dispositif et la cellule de mesure décrite précédemment s'est avéré être très satisfaisant sur toute la gamme de température investiguée (< 5%).

### IV-3) La conductivité thermique

A haute température, la mesure de la conductivité thermique nécessite une technologie bien différente de celle utilisée à basse température. En effet, les pertes thermiques par radiation varient en  $T^3$  et sont par conséquent d'autant plus grandes que la température est élevée. La conductivité thermique est alors mesurée de façon indirecte via une mesure de diffusivité thermique. Parmi les techniques employées pour mesurer cette dernière, la méthode flash<sup>6</sup> demeure la plus utilisée. Les mesures présentées dans le chapitre V ont été effectuée à l'aide de cette technique au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux (LSG2M) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy en collaboration avec le Dr. M. Dehmas. La diffusivité thermique à une température  $T$  donnée,  $a(T)$ , permet d'accéder à la conductivité thermique  $\lambda(T)$  via la relation :

$$\lambda(T) = a(T)\rho_V(T)C_p(T) \quad (\text{IV-11})$$

où  $C_p(T)$  est la chaleur spécifique massique à pression constante et  $\rho_V(T)$  la masse volumique.

Le principe de la méthode flash est le suivant. La face avant d'un échantillon plan est soumise à une impulsion de chaleur de courte durée. Idéalement, l'impulsion doit se rapprocher d'une impulsion de Dirac, les pertes thermiques doivent être négligeables et la distribution du flux de chaleur doit être homogène. La mesure de la diffusivité consiste alors à relever l'évolution de la température de la face arrière de l'échantillon en fonction du temps. Nous obtenons alors une courbe, appelée thermogramme, dont un exemple est représenté Figure IV-10. Dans le cas idéal, la température de la face arrière est alors seulement fonction du nombre de Fourier relatif à l'échantillon  $F_0 = at/e^2$ , où  $t$  est le temps et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon, et est donnée par la relation suivante :

$$\frac{T(e,t)}{T_{\max}} = \mathfrak{S}(F_0) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-n^2 \pi^2 F_0} \quad (\text{IV-12})$$

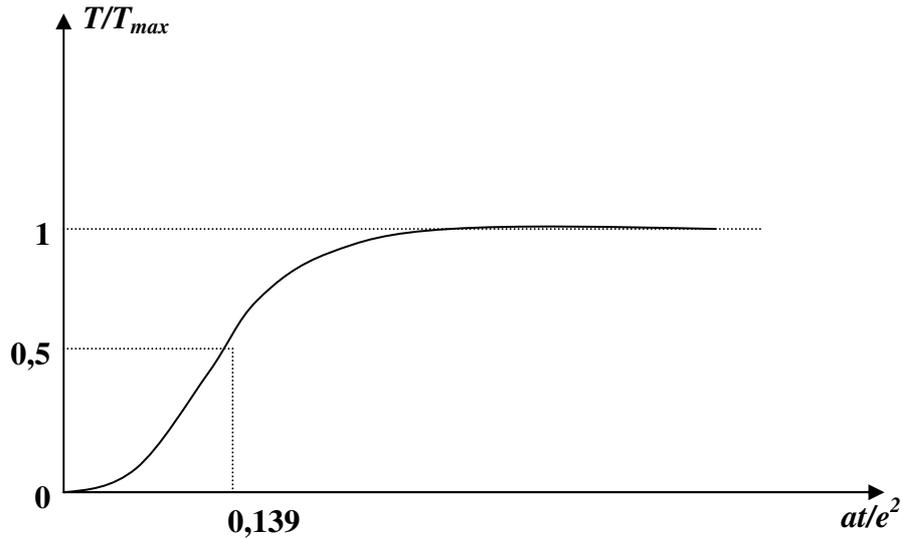


Figure IV-10 : Thermogramme théorique.

où  $T_{max}$  est la température maximale atteinte par la face arrière de l'échantillon. La fonction  $\mathfrak{S}$  est appelée fonction d'identification.

Si on note  $\bar{\theta}(t) = \frac{T(t)}{T_{max}}$  le thermogramme expérimental normalisé, alors celui-ci peut s'exprimer sous la forme :

$$\bar{\theta}(t) = \mathfrak{S}(F_0) = \mathfrak{S}\left(\frac{at}{e^2}\right) \quad (\text{IV-13})$$

Ainsi, la diffusivité thermique peut être obtenue à partir de l'expression suivante :

$$a = \frac{e^2}{t} \mathfrak{S}^{-1}[\bar{\theta}(t)] \quad (\text{IV-14})$$

Malheureusement, la fonction d'identification  $\mathfrak{S}$  ne possède pas d'expression analytique mais peut toutefois être approximée par un polynôme.

Deux méthodes ont été implémentées sur le dispositif expérimental que nous avons utilisé : la méthode de Parker et la méthode des moments.<sup>6,7</sup> La première méthode consiste à considérer le temps de "demi-montée" du thermogramme c'est-à-dire lorsque  $\bar{\theta}(t) = 0,5$ . La température de la face arrière est alors exactement la moitié de la température maximale. La diffusivité thermique est ainsi donnée par l'expression suivante :

$$a = \frac{e^2}{t_{1/2}} \mathfrak{S}^{-1}(0,5) \approx 0,139 \frac{e^2}{t_{1/2}} \quad (\text{IV-15})$$

L'intérêt de cette méthode apparaît clairement avec cette relation : la diffusivité thermique est obtenue à partir de la seule connaissance du temps  $t_{1/2}$  et de l'épaisseur  $e$  de l'échantillon, seul facteur géométrique intervenant dans l'analyse. Néanmoins, cette méthode ne considère qu'un seul point du thermogramme et ne permet pas de prendre en compte les pertes thermiques dont on ne peut s'affranchir dans la pratique. De plus, cette méthode néglige le fait que l'impulsion n'est jamais infiniment courte et n'est que très rarement répartie de façon homogène. Différents développements ont été proposés pour remédier à ce problème. Parmi elles, citons la méthode des temps partiels qui consiste à estimer la diffusivité thermique à partir de plusieurs temps caractéristiques. Le lecteur désireux d'approfondir les différentes méthodes existantes pourra se référer aux articles de Hay et al. et de A. Degiovanni.<sup>8,9</sup>

La deuxième méthode, la méthode des moments temporels partiels, a été développée par A. Degiovanni<sup>7</sup> et permet de prendre en compte l'influence des pertes thermiques. Celle-ci consiste à déterminer les moments d'ordre 0 et -1 définis par :

$$M_0 = \int_{t_{0,1}}^{t_{0,8}} \bar{\theta}(t) dt \quad (\text{IV-16})$$

$$M_{-1} = \int_{t_{0,1}}^{t_{0,8}} \frac{1}{t} \bar{\theta}(t) dt \quad (\text{IV-17})$$

La diffusivité thermique est estimée à partir de la relation suivante :

$$a = e^2 \frac{\mathfrak{S}(M_{-1})}{M_0} \quad (\text{IV-18})$$

où la fonction d'identification  $\mathfrak{S}$  peut être évaluée par les formes polynomiales suivantes :

$$\mathfrak{S} = 0,08548 - 0,314(0,5486 - M_{-1}) + 0,500(0,5486 - M_{-1})^{2,63} \text{ si } M_{-1} > 0,27 \quad (\text{IV-19})$$

$$\mathfrak{S} = -0,0819 + 0,305M_{-1} \text{ si } M_{-1} > 0,44 \quad (\text{IV-20})$$

Le principal avantage de cette méthode, outre une meilleure prise en compte des échanges avec le milieu extérieur, est l'utilisation de toute la partie significative du thermogramme et non plus d'un seul point de celui-ci.

Dans le dispositif expérimental utilisé, l'impulsion thermique est obtenue par l'intermédiaire d'un pulse laser (Nd-YAG). L'échantillon est placé sur un support en alumine disposé à l'intérieur d'un four (cf. Figure IV-11) après avoir été préalablement poli et recouvert de carbone afin d'assurer une absorption maximale de l'impulsion laser. La forme de l'échantillon est circulaire (diamètre ~ 10 mm ; épaisseur ~ 1,5 mm) afin de minimiser les pertes thermiques dues au contact avec le support. Le détecteur infrarouge permettant de relever l'évolution de la température sur la face arrière de l'échantillon est un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide.



(a)



(b)

Figure IV-11 : Photographies du détecteur infrarouge HgCdTe (a) et d'un échantillon placé sur son support (b).

L'estimation de la conductivité thermique nécessite la connaissance de l'évolution en température de la chaleur spécifique et de la masse volumique. Les mesures de chaleur spécifique que nous avons effectuées à basse température nous ont conduit à approximer celle-ci à haute température en utilisant la loi de Dulong-Petit. De même, la variation en température de la masse volumique, estimée en déterminant les dimensions du lingot fritté (diamètre et épaisseur) et sa masse, a été négligée.

## V) Comparaison des mesures

De manière générale, nous avons constaté que le raccord à température ambiante entre les mesures à basse et à haute température était satisfaisant. Néanmoins, afin de valider une fois de plus nos mesures concernant le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique, nous avons réalisé des mesures tests sur le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

A basse température, ces deux propriétés de transport ont pu être mesurées à l'aide d'un dispositif commercial PPMS (Quantum Design) utilisant le module TTO en collaboration avec N. Dilley. Les résultats de ces mesures sont reportés sur la figure IV-12.

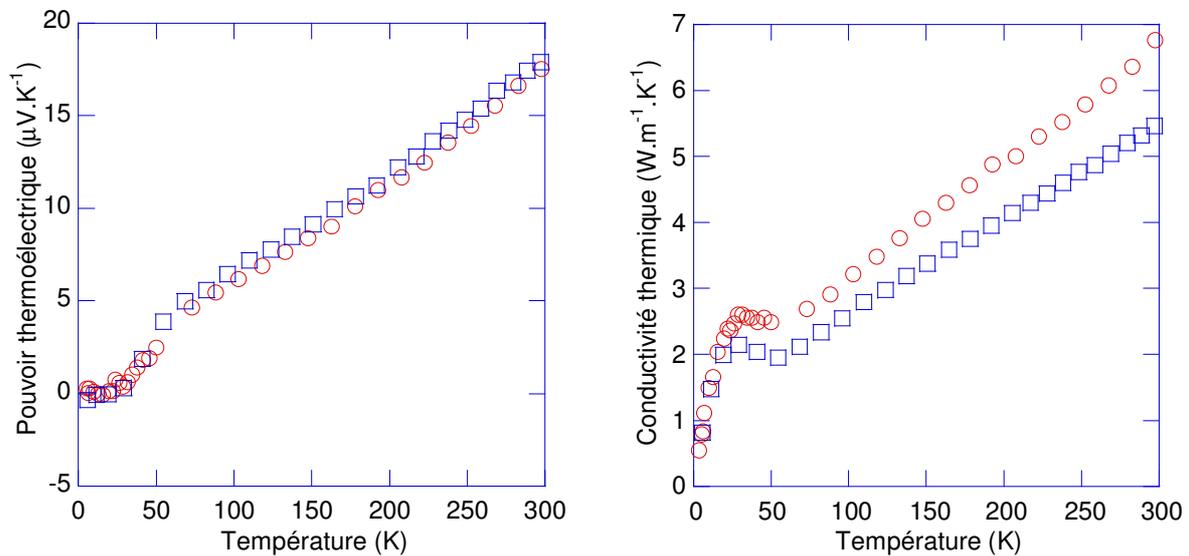


Figure IV-12 : Mesures du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique à basse température par le dispositif expérimental (○) et commercial (□).

On constate qu'aussi bien les valeurs du pouvoir thermoélectrique que sa dépendance en fonction de la température sont en excellent accord et ce, sur toute la gamme de température investiguée. L'écart sur les valeurs de la conductivité thermique est un peu plus prononcé et augmente avec la température pour atteindre  $\sim 20\%$  à 300 K. Cet écart est très probablement dû au facteur géométrique pour des températures inférieures à 150 K et aux pertes thermiques par radiation au-delà.

A haute température, nous avons effectué une mesure de la diffusivité thermique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  à l'aide d'un appareil commercial LFA-427 (NESZTCH). La figure IV-13 représente la conductivité thermique calculée selon la relation IV-11 ainsi que les données obtenues grâce au dispositif expérimental décrit précédemment. Nous pouvons constater un

excellent accord entre ces deux mesures, l'écart demeurant constant sur toute la gamme de température investiguée (~ 7 %).

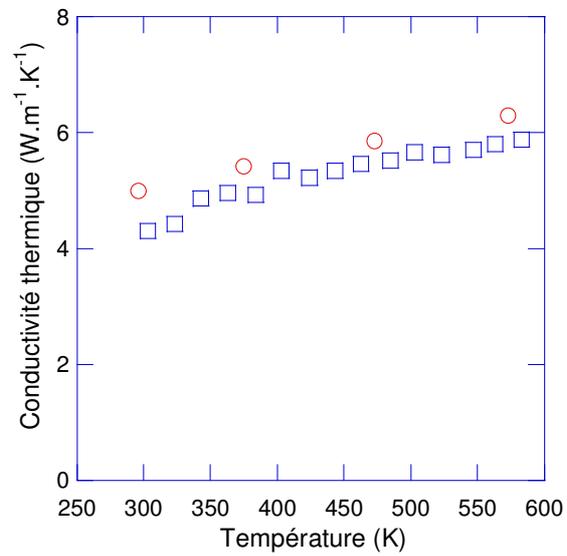


Figure IV-12 : Conductivité thermique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  obtenue via une mesure de diffusivité thermique par le dispositif commercial (○) et expérimental (□).

# Chapitre V – Structure de bande et propriétés de transport du composé $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ et des composés ternaires et quaternaires $\text{Mo}_{3-y}\text{T}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ (T = Ru, Fe)

<b>INTRODUCTION</b>	114
<b>I) STRUCTURE DE BANDE ELECTRONIQUE ET PROPRIETES DE TRANSPORT DU COMPOSE <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_7</math></b>	115
I-1) <i>Structure de bande électronique</i>	115
I-2) <i>Propriétés de transport du composé <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_7</math> à basse température</i>	121
I-3) <i>Propriétés de transport du composé <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_7</math> à haute température</i>	143
I-4) <i>Propriétés supraconductrices du composé <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_7</math></i>	146
<b>II) STRUCTURE ELECTRONIQUE, PROPRIETES DE TRANSPORT ET PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> ET <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7</math></b>	158
II-1) <i>Structure de bande électronique</i>	158
II-2) <i>Propriétés thermoélectriques des composés <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> et <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7</math> à basse température</i>	168
II-3) <i>Susceptibilité magnétique et chaleur spécifique des composés <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> et <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7</math> à basse température</i>	175
II-4) <i>Propriétés thermiques des composés <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> et <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7</math></i>	181
II-5) <i>Propriétés thermoélectriques des composés <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> et <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7</math> à haute température</i>	184
<b>III) STRUCTURE ELECTRONIQUE, PROPRIETES THERMOELECTRIQUES ET MAGNETIQUES DES COMPOSES <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></b>	189
III-1) <i>Structure de bande des composés <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></i>	189
III-2) <i>Propriétés magnétiques des composés <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></i>	192
III-3) <i>Chaleur spécifique des composés <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></i>	193
III-4) <i>Propriétés thermoélectriques des composés <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></i>	197
<b>IV) PROPRIETES MAGNETIQUES ET THERMOELECTRIQUES DES COMPOSES QUATERNAIRES <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math>, <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> ET <math>\text{Mo}_{3-y-z}\text{Ru}_y\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></b>	204
IV-1) <i>Etude des composés <math>\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math></i>	204
1) <i>Susceptibilité magnétique</i>	204
2) <i>Propriétés thermoélectriques</i>	205
IV-2) <i>Propriétés thermoélectriques des composés <math>\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x</math> et <math>\text{Mo}_{3-y-z}\text{Ru}_y\text{Fe}_z\text{Sb}_7</math></i>	209
<b>CONCLUSION</b>	213

## Introduction

Dans cet ultime chapitre, nous abordons les résultats des mesures des propriétés de transport et des propriétés magnétiques des composés de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Mais avant, afin de mieux comprendre l'intérêt que suscite ce matériau dans le domaine de la thermoélectricité, nous nous attarderons sur l'étude approfondie de la structure de bande électronique du composé de référence  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , étude menée en étroite collaboration avec le Pr. J. Tobola de l'Université des Sciences et Technologies de Cracovie (Pologne). Les mesures réalisées dans une large gamme de température viendront corroborer ces résultats théoriques tout en mettant en lumière les propriétés exotiques de ce matériau.

Nous entamerons ensuite la présentation des résultats expérimentaux et théoriques relatifs aux composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . Si le domaine des basses températures (2 – 300 K) nous permettra d'éclaircir les phénomènes fondamentaux qui gouvernent l'évolution des propriétés de transport, les mesures à haute température (300 – 1000 K) démontreront le potentiel de cette nouvelle classe de matériaux pour des applications thermoélectriques. Les propriétés magnétiques ainsi que les mesures de chaleur spécifique viendront quant à elles étoffer notre exposé et clore cette deuxième partie.

Dans notre quête d'optimiser les propriétés thermoélectriques du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , nous nous sommes également orientés vers la substitution du molybdène par du fer. Ainsi, l'analyse des propriétés de transport des composés  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7$  à basse et haute température sera au cœur de la troisième partie. Nous verrons que la présence de fer dans la structure a un impact bénéfique sur les propriétés thermoélectriques à l'instar du tellure et du ruthénium dans les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . Ces résultats seront également corroborés par des calculs de structure électronique qui nous fourniront de précieuses informations sur l'évolution des densités d'états avec la concentration de fer.

Dans l'espoir de minimiser la conductivité thermique de réseau, nous nous sommes naturellement intéressés aux possibilités de double substitution dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Nous terminerons par conséquent ce chapitre par une analyse des propriétés de transport des composés quaternaires  $\text{Mo}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_{7-y}\text{Te}_y$ ,  $\text{Mo}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_{7-y}\text{Te}_y$  et  $\text{Mo}_{3-x-y}\text{Ru}_x\text{Fe}_y\text{Sb}_7$  qui nous ont conduit à découvrir de nouveaux matériaux compétitifs pour des applications thermoélectriques à haute température.

# I) Structure de bande électronique et propriétés de transport du composé $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$

## I-1) Structure de bande électronique

Bien que des calculs de structure de bande préliminaires basés sur la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) aient déjà été entrepris,<sup>1-3</sup> une étude plus détaillée peut se révéler extrêmement précieuse pour la discussion sur les propriétés de transport. Nous avons par conséquent décidé d'approfondir ces aspects théoriques par le biais de calculs de structure de bande réalisés à l'aide de la méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker).<sup>4-7</sup> Ces travaux ont été menés en étroite collaboration avec le Pr. J. Tobola. Nous présentons dans ce paragraphe les résultats relatifs aux calculs de densité d'états, de courbes de dispersion ainsi que l'estimation de différents paramètres tels que le facteur de Stoner et le premier terme du développement de  $\alpha/T$  en fonction de la température. Afin de valider les valeurs de densité d'états que nous avons obtenues, nous avons également entrepris des calculs complémentaires FP (Full Potential)-KKR et SR (Semi-Relativistic)-KKR. La vérification de nos calculs par cette dernière méthode est justifiée par les masses atomiques élevées de l'antimoine et du molybdène qui peuvent conduire à des effets relativistes dont la prise en compte peut s'avérer indispensable. Lors de tous nos calculs, nous avons utilisé les paramètres cristallographiques expérimentaux déterminés par diffraction des neutrons que sont le paramètre de maille et les positions atomiques. Notons enfin que ces calculs ont été menés en considérant la maille cristalline cubique que possède ce composé au-delà de 53 K (cf. Annexe 1).

La figure V-1 illustre les courbes de dispersion du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  calculées à partir de la méthode FP-KKR. Le niveau de Fermi du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  se situe dans les bandes de valence suggérant une conduction assurée par les trous. De plus, il se situe à 340 meV du bord de la bande de valence, caractéristique révélant la nature métallique de ce matériau. Nous pouvons également remarquer que les bandes qui se situent au voisinage du niveau de Fermi sont très aplaties suggérant une masse effective des porteurs de charge élevée. Cette structure de bande nous donne accès aux variations de la densité d'états totale en fonction de l'énergie, représentées figure V-2. Sont également illustrées les densités d'états partielles de chaque atome (Mo, Sb1 et Sb2).

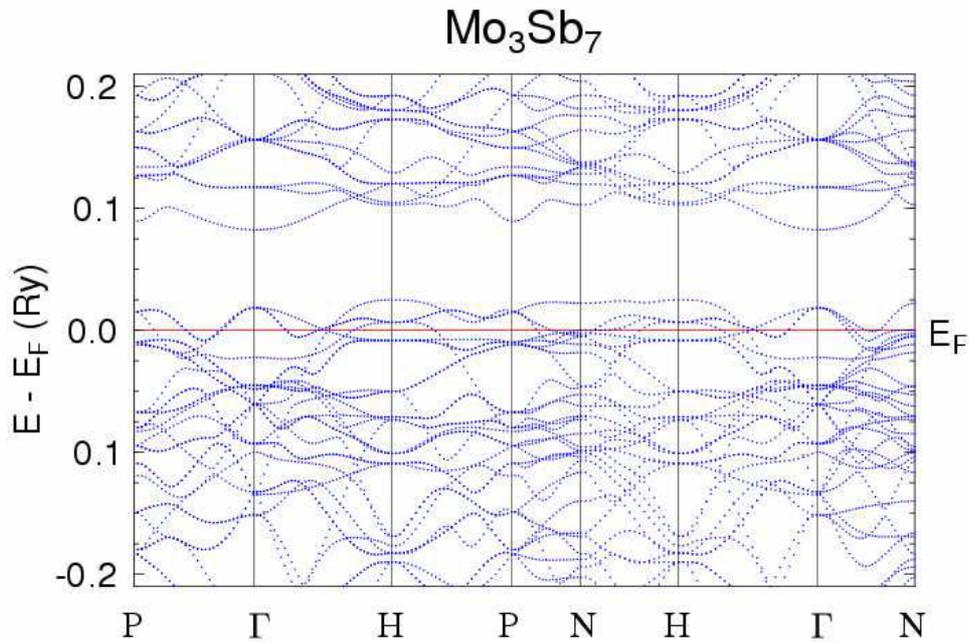


Figure V-1 : Courbes de dispersion du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  selon des directions de haute symétrie. Le point  $\Gamma$  correspond au centre de la première zone de Brillouin.

Notons que ces différentes grandeurs sont liées : la densité d'états totale s'obtient en sommant les densités d'états partielles pondérées par la concentration de chaque élément. Le niveau de Fermi, arbitrairement placé au zéro d'énergie, est représenté par une ligne pointillée.

Ces résultats révèlent plusieurs caractéristiques fondamentales du composé binaire  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Tout d'abord, nous pouvons aisément constater que la densité d'états totale se compose de trois blocs distincts. Le premier bloc, qui se situe dans la gamme d'énergie la plus faible, résulte quasi exclusivement de la contribution des orbitales  $s$  des atomes d'antimoine Sb1 et Sb2. En revanche, le deuxième bloc provient essentiellement des orbitales  $p$  des atomes d'antimoine Sb1 et Sb2 et  $d$  des atomes de molybdène. Ces deux blocs, séparés par un pseudo-gap, constituent les bandes de valence du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Au voisinage du niveau de Fermi, nous pouvons remarquer la présence d'une bande interdite dont la largeur est de l'ordre de 0,9 eV. Celle-ci résulte principalement de la forte hybridation entre les orbitales  $d$  du molybdène et  $p$  de l'antimoine et sépare la bande de valence de la bande de conduction. Comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre II, cette bande interdite constitue la caractéristique majeure de ce composé, offrant l'opportunité de transiter vers un état semi-conducteur. Nous reviendrons sur ce point dans la partie consacrée aux propriétés de transport des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . Enfin, la bande de conduction est majoritairement

constituée par les états  $d$  du molybdène et, dans une moindre mesure, par les états  $p$  de l'antimoine. Tous ces résultats sont en excellent accord avec les calculs de structure de bande réalisés à l'aide de la méthode LMTO par Soheilnia et coll.<sup>2</sup>

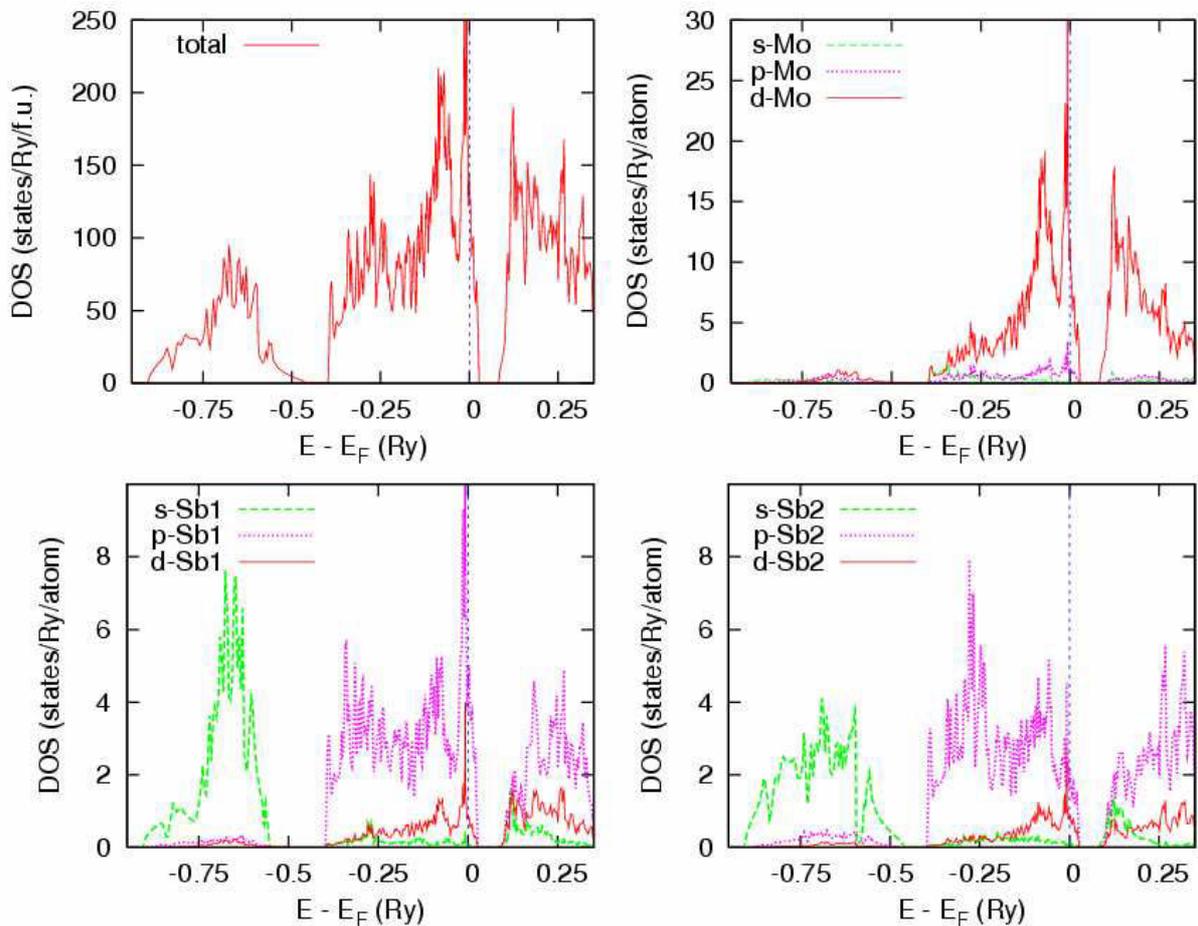


Figure V-2 : Densités d'états totale et partielles des atomes Mo, Sb1 et Sb2, calculées à partir de ma méthode SR-KKR en fonction de l'énergie et exprimées en états/ Ry/ formule chimique (une formule chimique correspond à la formule  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ ) et en états/ Ry/ atome, respectivement.

Le niveau de Fermi se trouve dans une région où nous pouvons noter la présence de pics de densité d'états très prononcés auxquels sont associées de fortes valeurs. Afin de mieux discerner cette zone, un agrandissement de celle-ci est représenté figure V-3. La densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)$  s'élève à 141 états/Ry/f.u. (f.u. désigne la formule unitaire c'est-à-dire la formule chimique  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ ) et est majoritairement due à la contribution des états  $d$  du molybdène (cf. Tableau V-1). Notons que les valeurs présentées ont été obtenues avec la méthode SR-KKR.

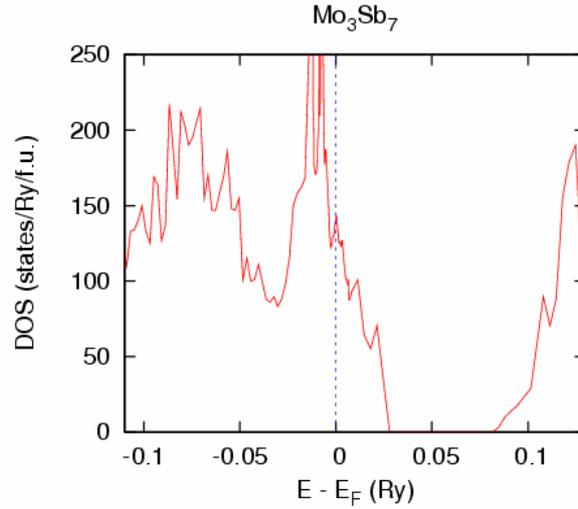


Figure V-3 : Densité d'états totale au voisinage du niveau de Fermi.

$N(E_F)$	$N_{Mo}(E_F)$	$N_{Sb1}(E_F)$	$N_{Sb2}(E_F)$
141,0	28,6	9,8	6,0

Tableau V-1 : Densités d'états totale et partielles par atome SR-KKR au niveau de Fermi exprimées en états/Ry/f.u. et en états/Ry/atome, respectivement.

La valeur élevée de la densité d'état partielle associée aux atomes de molybdène (28,6 états/Ry/f.u.) n'est toutefois pas anodine et pourrait être à l'origine de deux propriétés fondamentales de ce matériau. Une telle valeur peut en effet favoriser un couplage électron-phonon important et de ce fait, impliquer l'apparition d'un état supraconducteur. Cette propriété a effectivement pu être mise en évidence expérimentalement sur des échantillons monocristallins.<sup>8</sup> Nous reviendrons en détail sur les propriétés supraconductrices de ce matériau dans la suite de ce manuscrit. De plus, le facteur de Stoner  $I.N_{d-Mo}(E_F)$  (où  $N_{d-Mo}(E_F)$  représente la contribution des états  $d$  du molybdène à la densité d'états au niveau de Fermi et  $I$  l'intégrale d'échange) a pour valeur 0,72, proche de la valeur limite de 1 pour laquelle un ordre ferromagnétique est susceptible d'apparaître. Des matériaux proches d'un état magnétique ordonné sont le siège d'un phénomène magnétique appelé fluctuations de spin et associé à des quasi-particules dénommées paramagnons. Si tel était le cas, ce matériau présenterait alors une coexistence de la supraconductivité et des fluctuations de spin, deux propriétés pour le moins antagonistes. En effet, les fluctuations de spin et plus généralement le ferromagnétisme sont généralement considérés comme une source très efficace de brisure

des paires de Cooper, à l'origine de la supraconductivité. Ainsi, l'étude des propriétés de transport de ce composé nous permettra de corroborer ou de réfuter cette hypothèse.

L'analyse de la densité d'états totale au voisinage du niveau de Fermi peut également nous fournir de précieuses informations sur le pouvoir thermoélectrique de ce matériau. Il est en effet possible d'estimer le terme  $\alpha/T$  en postulant que la dépendance en énergie de la conductivité électrique  $\sigma(E)$  est principalement gouvernée par la densité d'états  $N(E_F)$  et en considérant que la mobilité des porteurs de charge varie faiblement en fonction de l'énergie au voisinage de  $N(E_F)$ . Si de plus, nous négligeons les zones accidentées dans lesquelles se situe  $E_F$  (cf. Figure V-3), ce terme peut alors être dérivé à partir de la relation (V-1) :

$$\sigma(E) = N(E).e.\mu(E) \quad (\text{V-1})$$

La deuxième hypothèse que nous avons faite ( $\mu(E) = \mu_0 = cste$ ) implique alors  $\tau(E) = \tau_0 = cste$ . A partir de l'égalité (V-1) et de la relation de Mott<sup>9</sup> définie par l'équation (V-2), il est par conséquent possible de relier le terme  $\alpha/T$  à la densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)$  (équation (V-3)).

$$\frac{\alpha}{T} = -\frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \left( \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (\text{V-2})$$

$$\frac{\alpha}{T} = -\frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \left( \frac{\partial \ln N(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (\text{V-3})$$

Dans ces deux équations,  $k_B$  désigne la constante de Boltzmann et  $e$  la charge élémentaire. Ce rapport vaut dans notre cas  $+0,15 \mu\text{V.K}^{-2}$  soit par exemple un pouvoir thermoélectrique de  $+15 \mu\text{V.K}^{-1}$  à 100 K. Nous devons toutefois rester prudent quant à cette analyse. En effet, comme plusieurs auteurs l'ont souligné,<sup>10</sup> cette approche tend à surestimer la valeur du pouvoir thermoélectrique. Ceci est notamment dû à la simplicité de la méthode employée : les différentes grandeurs impliquées dans cette estimation sont calculées en considérant une surface de Fermi sphérique. Dans le cas d'une structure cristallographique aussi complexe que celle du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , la forme de la surface de Fermi s'écarte de façon substantielle

d'une sphère parfaite comme nous pouvons le constater figure V-4.

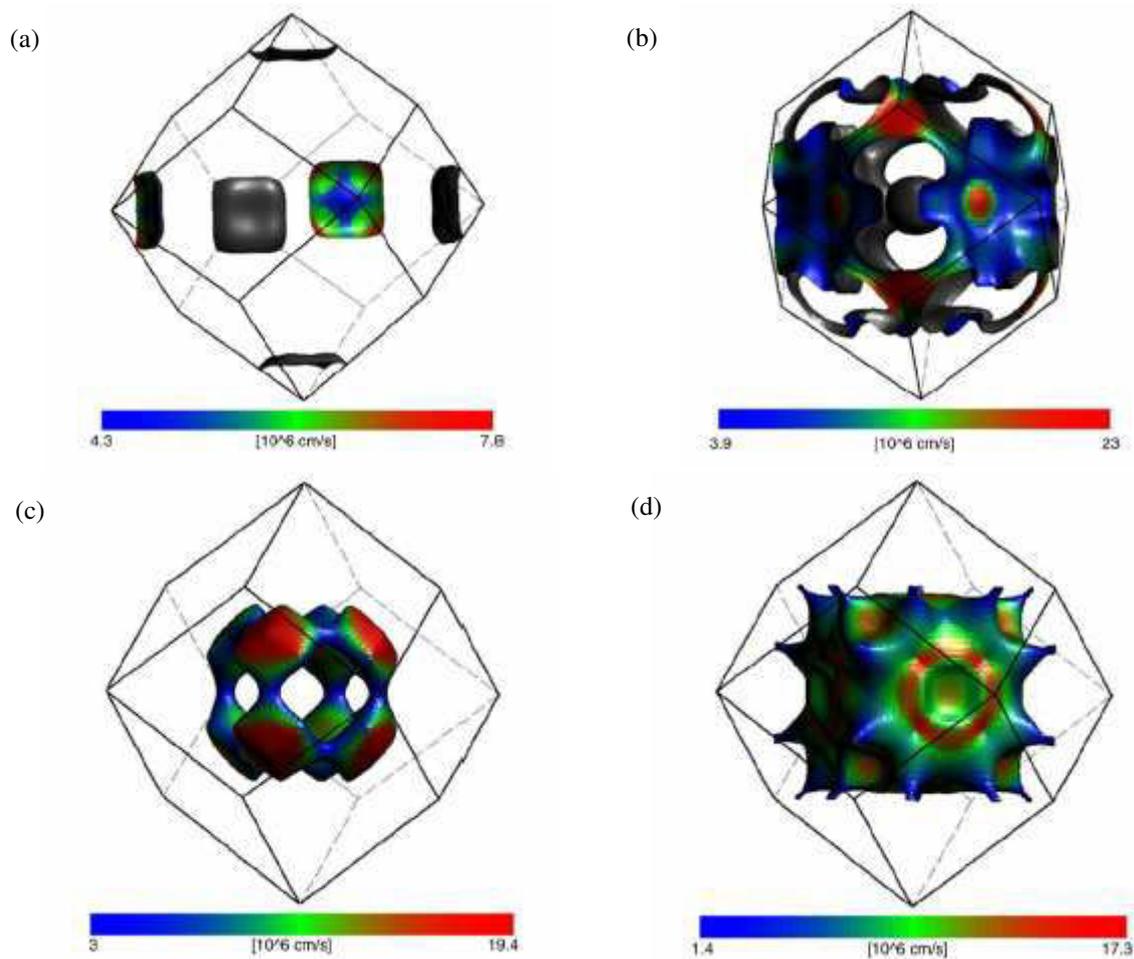


Figure V-4 : Surface de Fermi du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  (d'après Tran et al. [11]) calculée à partir de la version relativiste de la méthode FPLO. Les régions de couleur rouge correspondent aux vitesses des électrons les plus élevées.

Cette surface de Fermi, calculée par Tran et coll.<sup>11</sup> à partir de la méthode FLPO relativiste (Full Potential Local Orbital), est principalement constituée de quatre bandes. Le dégradé de couleurs représente la vitesse de Fermi des porteurs de charge, des plus faibles en bleu aux plus élevées en rouge. Si les zones (b), (c) et (d) présentent une grande dispersion de vitesse, la situation est différente dans le cas de la zone quasi bidimensionnelle (a). Ces mêmes auteurs ont du reste suggéré que la présence de cette contribution pourrait expliquer l'apparition de la supraconductivité dans ce matériau.

Ainsi, l'estimation du pouvoir thermoélectrique passe par un traitement rigoureux qui nécessite des informations détaillées sur le temps de relaxation et la vitesse des électrons au voisinage de cette surface de Fermi réelle.<sup>12</sup> Néanmoins, nous verrons lors de l'étude des

propriétés thermoélectriques de ce matériau que l'estimation que nous avons obtenue est relativement satisfaisante.

## I-2) Propriétés de transport du composé $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ à basse température

Dans cette deuxième partie, nous nous proposons d'étudier en détail les propriétés de transport du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  entre 2 et 300 K. Cette analyse va nous permettre de répondre à la principale interrogation soulevée par les calculs de structure de bande, à savoir la présence éventuelle de fluctuations de spin. De plus, Tran et coll.<sup>11</sup> ont récemment proposé l'ouverture d'un gap de spin dans le spectre des excitations magnétiques de ce matériau à basse température. Afin de déterminer le modèle le plus adéquat pour rendre compte de l'ensemble des faits expérimentaux, nous allons dans un premier temps présenter les indices susceptibles de trahir la présence de fluctuations de spin ferromagnétiques. Ensuite, nous déterminerons si les propriétés de transport de ce composé sont compatibles avec la présence d'un gap de spin avant de statuer sur l'origine des propriétés électroniques de ce matériau. Pour ce faire, la résistivité électrique, la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique constituent les trois principales propriétés qui permettent de déceler sans ambiguïté la signature de fluctuations de spin ou d'un gap de spin. Par conséquent, débutons nos investigations par celles-ci.

La figure V-5 illustre la dépendance en température de la résistivité électrique dans la gamme 2-350 K.

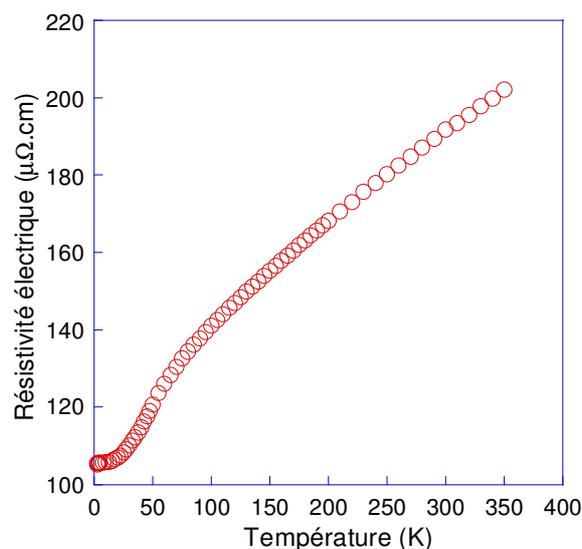


Figure V-5 : Dépendance en température de la résistivité électrique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

Une nette différence existe entre la dépendance présentée ci-dessus et celle obtenue par Bukowski et coll.<sup>8</sup> sur un échantillon monocristallin. En effet, pour ce dernier, la dépendance observée pouvait être décrite par la loi de Bloch-Grüneisen qui de toute évidence ne peut s'appliquer à nos données.<sup>13</sup> Notons que ce résultat est en revanche en parfait accord avec l'étude récente réalisée par ces auteurs sur un échantillon polycristallin.<sup>11</sup>

Les valeurs observées soulignent le caractère métallique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  bien que celles-ci soient supérieures de deux ordres de grandeur à celles généralement rencontrées dans les métaux purs par exemple.<sup>14</sup> De plus, la résistivité électrique augmente avec la température dans toute la gamme de température investiguée, caractéristique typique d'un métal. Toutefois, l'analogie avec les métaux simples s'arrête là. En effet, différentes caractéristiques soulignent la présence de mécanismes exotiques qui, comme nous allons le voir, peuvent correspondre aux fluctuations de spin. Tout d'abord, à basse température ( $3 < T < 30 \text{ K}$ ), nous pouvons constater une dépendance quadratique qui s'apparente à une loi caractéristique d'un liquide de Fermi et qui obéit à la relation<sup>15</sup> :

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 \quad (\text{V-4})$$

où  $\rho_0$  représente la résistivité résiduelle due aux impuretés et aux défauts du réseau cristallin et  $AT^2$  la contribution due à la diffusion électron-électron et aux fluctuations de spin.<sup>16</sup> La figure V-6 montre la validité de cette relation dans la gamme de température 3-30 K pour laquelle  $\rho_0$  et  $A$  valent respectivement  $101,5 \mu\Omega.cm$  et  $6,5 \times 10^{-3} \mu\Omega.cm.K^{-2}$ .

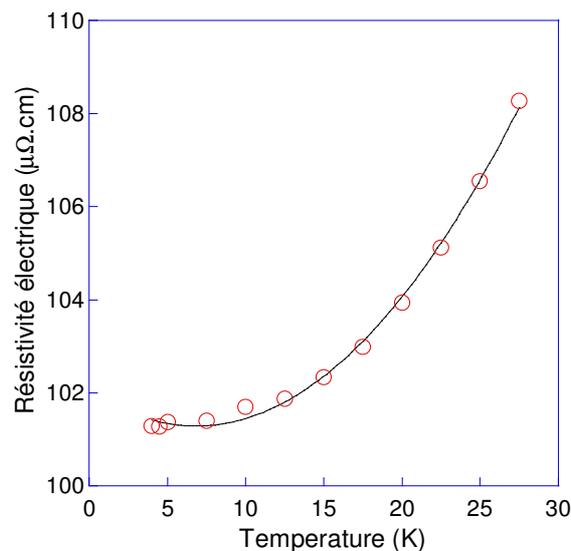


Figure V-6 : Dépendance quadratique de la résistivité électrique à basse température. La ligne solide représente un ajustement des données basé sur la relation (V-4).

Notons que si nous tentons de rendre compte de cette dépendance par une loi générale du type  $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$ , nous obtenons alors une valeur de 2,1 pour l'exposant  $n$ . Ceci corrobore très clairement l'analyse précédente. Il existe de nombreux phénomènes physiques susceptibles de rendre compte de ce type de dépendance. Citons de façon non exhaustive un liquide de Fermi,<sup>15</sup> la diffusion Baber<sup>17</sup> ou encore la diffusion spin-désordre dans les systèmes faiblement antiferromagnétiques.<sup>18</sup> A ces mécanismes viennent s'ajouter les fluctuations de spin ferromagnétiques, hypothèse initialement proposée par Doniach<sup>19</sup> afin d'expliquer cette dépendance observée dans de nombreux composés à base d'actinides et présentant des fluctuations de spin.<sup>20</sup> De plus, la valeur de cet exposant est compatible avec la présence de fluctuations de spin ferromagnétiques, des fluctuations antiferromagnétiques se traduisant par un exposant  $n$  égal à 5/3.<sup>21</sup> Par conséquent, si une telle dépendance ne saurait constituer un argument décisif, celle-ci se trouve être néanmoins parfaitement cohérente avec ce phénomène.

Ensuite, aux alentours de 75 K, la courbure positive laisse place à une courbure négative. De ce fait, la résistivité électrique tend à saturer au fur et à mesure que la température augmente et ce, jusqu'à 350 K. Notons que Tran et coll.<sup>11</sup> ont obtenu une dépendance similaire à la nôtre sur des échantillons également polycristallins sans toutefois retrouver la courbure négative présente au-delà de 75 K. Bien que nous n'ayons pas d'explication évidente pour rendre compte de cette différence, les mesures que nous avons réalisées sur des composés de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  ou  $\text{Mo}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_7$  confirment sans ambiguïté cette observation. Ces deux dernières caractéristiques sont typiques de matériaux présentant des fluctuations de spin tels que  $\text{YCo}_2$ ,  $\text{UAl}_2$  ou encore  $\text{NpRh}_3$ .<sup>20,22-24</sup> En effet, de nombreuses études théoriques ont suggéré l'existence de différents régimes qui s'accompagnent d'une dépendance en température caractéristique. Parmi ces travaux, citons notamment ceux de Rivier et Zlatic (que nous dénommerons dans la suite modèle RZ).<sup>25,26</sup> Ainsi, ces auteurs ont proposé l'existence de quatre régimes distincts : une dépendance en  $T^2$  à basse température suivie d'une dépendance linéaire puis logarithmique pour terminer par une dépendance en  $T^{-1}$  à haute température. La figure V-7 illustre les trois premiers régimes cités, la distinction du régime à haute température nécessitant la soustraction de la contribution majoritaire due aux phonons.

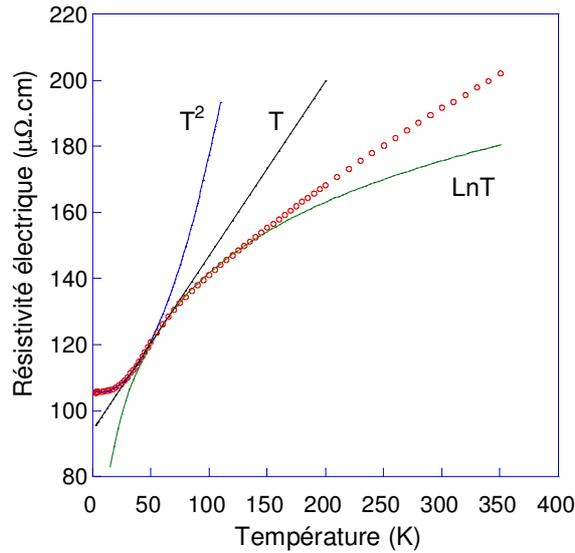


Figure V-7 : Illustration des différents régimes proposés par le modèle RZ dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

Comme nous pouvons aisément le constater, ces différentes dépendances permettent d'expliquer l'évolution en température de la résistivité électrique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , tout du moins à basse température. L'ensemble des faits expérimentaux observés relatifs à la résistivité électrique semble par conséquent pouvoir être interprété dans le cadre de la théorie des fluctuations de spin.

Afin d'approfondir notre analyse, il est possible d'estimer la température de fluctuation de spin  $T_{sf}$  à partir de ces différents régimes. Cette température caractéristique représente très certainement le paramètre le plus important de ces composés. En effet, celle-ci caractérise le domaine en température dans lequel les effets des fluctuations de spin sur les mécanismes de diffusion sont prépondérants. Des modèles théoriques ont été développés afin de non seulement mieux comprendre l'influence des fluctuations de spin sur la résistivité électrique dans une large gamme de température mais également de découvrir des relations permettant d'évaluer  $T_{sf}$ . Si Coqblin et coll.<sup>27</sup> ont suggéré que la température à laquelle l'allure de la courbe de résistivité électrique présentait une courbure négative était assimilable à  $T_{sf}$ , Rivier et Zlatic ont proposé plusieurs relations qui permettent d'estimer  $T_{sf}$ .<sup>25,26</sup> Ainsi, dans le cadre du modèle RZ, la température à laquelle la dépendance logarithmique débute est assimilable à  $T_{sf}$ . De plus, la température à laquelle le système passe du régime quadratique au régime linéaire est égale à  $T_{sf}/2\pi$ , la pente de la région quadratique étant donnée

par  $d\rho/d(T^2) = 3\pi^2/4T_{sf}^2$ . De façon analogue, la pente de la région linéaire dépend de  $T_{sf}$  au travers de la relation  $d\rho/dT = 1,12/T_{sf}$  et la pente de la région à haute température s'identifie à  $T_{sf}$  ( $-d\rho/d(1/T) = T_{sf}$ ). En appliquant ces différentes relations dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , nous obtenons alors les valeurs explicitées dans le tableau V-2.

Région en $\ln T$	Région en $T^2$	Pente de la région en $T^2$	Pente de la région linéaire
70 K	250 K	330 K	185 K

Tableau V-2 : Estimation de la température de fluctuation de spin dans le cadre du modèle RZ.

De façon évidente, nous pouvons constater une grande disparité des valeurs obtenues, celles-ci variant de 70 K à 330 K. Une telle dispersion a également été mentionnée pour de nombreux composés à base d'actinides.<sup>20</sup> Ceci n'est cependant pas étonnant puisque les fluctuations de spin ne sont pas toujours le mécanisme de diffusion dominant dans les différents régimes précédemment cités. De ce fait, il est raisonnable de considérer que les températures obtenues dans la région en  $T^2$ , où la contribution des phonons devient négligeable, sont de bonnes estimations de  $T_{sf}$ . Par conséquent, cette étude semble indiquer une valeur élevée de  $T_{sf}$ .

Si les fluctuations de spin sont susceptibles d'influer sur la dépendance en température de la résistivité électrique comme nous venons de le voir, il n'en demeure pas moins que ce phénomène est lié au magnétisme et devrait à ce titre également se refléter sur les propriétés magnétiques du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . La figure V-8 présente les résultats expérimentaux de l'aimantation sous champ externe du composé polycristallin  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  pour différentes températures. Nous pouvons constater une unique composante paramagnétique quelle que soit la température investiguée. A champ faible, aucune composante ferromagnétique ne vient se superposer à cette dernière et ce, même à très basse température. De plus, aucune saturation des courbes d'aimantation à champ fort n'a été décelée indiquant l'absence d'impuretés paramagnétiques de type ion libre.

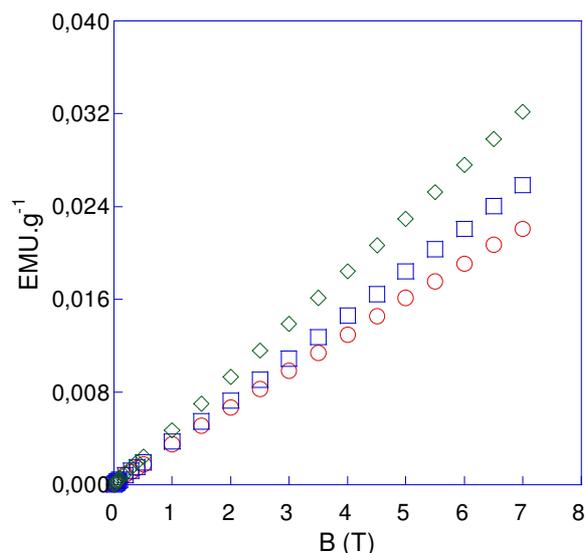


Figure V-8 : Courbes d'aimantation du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  à 5 K ( $\circ$ ), à 60 K ( $\square$ ) et à 300 K ( $\diamond$ ).

La figure V-9 représente la dépendance en température de la susceptibilité magnétique  $\chi$ , extraite des courbes d'aimantation.

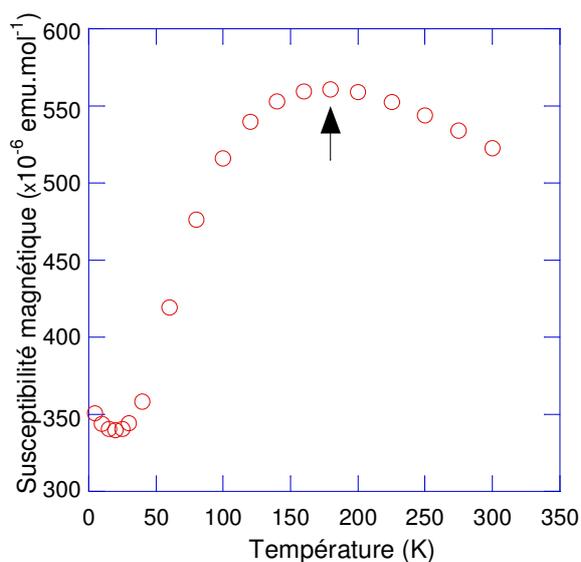


Figure V-9 : Variation en température de la susceptibilité magnétique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . La flèche indique la valeur maximale atteinte par la susceptibilité magnétique à 180 K.

Nous pouvons noter que la variation de la susceptibilité peut être décomposée en trois domaines distincts. Tout d'abord, celle-ci varie de façon quadratique à basse température pour ensuite augmenter avec la température jusqu'à 180 K où elle atteint une valeur maximale de  $560 \times 10^{-6}$  emu.g $^{-1}$ .Oe $^{-1}$ . Au-delà de 180 K, la susceptibilité diminue avec la température selon une loi de type Curie-Weiss ( $520 \times 10^{-6}$  emu.g $^{-1}$ .Oe $^{-1}$  à 300 K). Cette dépendance en

température, associée à des valeurs anormalement élevées est caractéristique des matériaux proches de présenter un ordre ferromagnétique comme cela a été observé dans les composés  $\text{RCO}_2$  (où R peut être une terre rare telle que Lu ou de l'yttrium et du scandium) ou  $\text{UAl}_2$ .<sup>28,29</sup>

Toutefois, les variations en température de  $\chi$  ne constituent pas le seul indice susceptible de suggérer la présence de fluctuations de spin dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . En effet, Béal-Monod et coll.,<sup>30</sup> qui ont étudié les propriétés magnétiques d'un liquide de Fermi quasi ferromagnétique d'un point de vue théorique, ont montré que la susceptibilité magnétique à basse température devait présenter une dépendance quadratique. Afin de mieux visualiser cette dépendance dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , nous avons porté sur la figure V-10 les valeurs de la susceptibilité magnétique à basse température (5-50 K) en fonction de  $T^2$ . Nous pouvons constater que la dépendance en température de la susceptibilité suit bien une telle loi de 50 K jusqu'à 28 K, température à partir de laquelle les données s'en écartent de façon substantielle. Ce désaccord entre théorie et expérience n'est cependant qu'apparent et est vraisemblablement dû à la présence en faibles concentrations d'impuretés paramagnétiques.

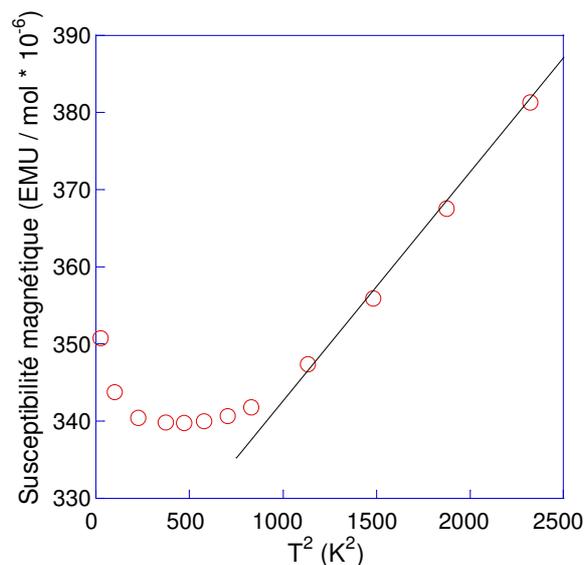


Figure V-10 : Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de  $T^2$ . La ligne continue souligne la déviation à basse température.

Il est du reste possible d'évaluer la contribution paramagnétique de ces impuretés et par conséquent de soustraire cette dernière aux données expérimentales. Pour ce faire, nous avons appliqué une approche similaire à celle réalisée dans le cas du composé  $\text{CeSn}_3$  pour lequel une contribution en  $T^2$  a pu être clairement mise en évidence.<sup>31</sup> Ainsi, nous avons entrepris un ajustement des données dans la gamme de température 5-50 K basé sur la relation suivante :

$$\chi(T) = \chi(0) + AT^2 + \frac{C_{imp}}{T} \quad (V-5)$$

où  $\chi(0)$  représente la contribution indépendante de la température qui prend en compte le paramagnétisme de Pauli et le diamagnétisme,  $AT^2$  la contribution due aux fluctuations de spin et  $C_{imp}/T$  la contribution due aux impuretés paramagnétiques. Nous avons obtenu  $320 \times 10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1}$ ,  $0,026 \times 10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ,  $157,7 \times 10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour  $\chi(0)$ ,  $A$  et  $C_{imp}$  respectivement. La contribution des fluctuations de spin est alors révélée en représentant  $\chi(T) - C_{imp}/T$  en fonction de  $T^2$  (cf. figure V-11). A l'instar de la résistivité électrique, nous pouvons noter que la susceptibilité magnétique est en bon accord avec les prévisions théoriques. Par conséquent, la présence de fluctuations de spin dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  ne peut être pour le moment écartée.

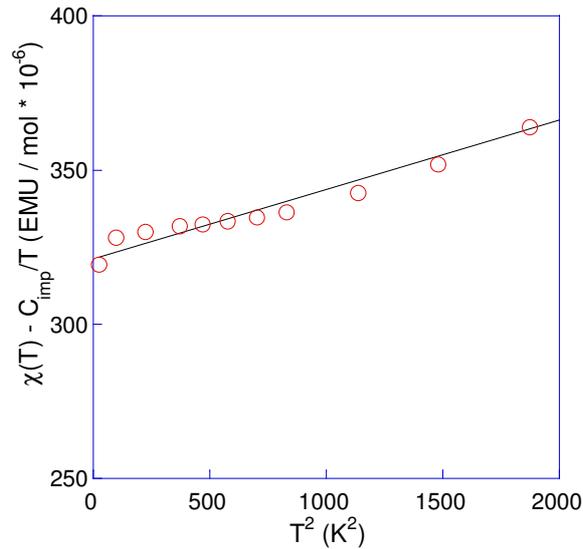


Figure V-11 : Dépendance quadratique de la susceptibilité magnétique après soustraction de la contribution due aux impuretés paramagnétiques.

La susceptibilité de Pauli nous offre l'opportunité d'estimer la densité d'états au niveau de Fermi expérimentale  $N^{\chi}(E_F)$  et de la comparer à la valeur théorique  $N^0(E_F)$  que nous avons calculée par la méthode SR-KKR. Cette composante étant indépendante de la température, il est plus aisé d'estimer sa valeur en extrapolant la susceptibilité magnétique à 0 K. Cependant,  $\chi(0)$  peut se décomposer en deux contributions :

$$\chi(0) = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad (V-6)$$

où  $\chi_{dia}$  représente la contribution diamagnétique et  $\chi_{para}$  la contribution paramagnétique. Il est par conséquent nécessaire de soustraire la composante diamagnétique. Pour ce faire, nous l'avons évaluée à partir des Tables de Pascal qui fournissent la valeur de la composante diamagnétique des différents éléments selon leur degré d'oxydation.<sup>32,33</sup> Dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , la composante diamagnétique s'élève à  $280 \times 10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1}$ . En considérant les données corrigées de la figure V-11 et en soustrayant cette dernière valeur, nous obtenons alors  $610 \times 10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1}$ . Si de plus la susceptibilité de Pauli est exprimée en  $\text{emu.mol}^{-1}$  et la densité d'états en  $\text{états.Ry}^{-1}.\text{f.u.}^{-1}$ , ces deux paramètres sont alors liés par la relation suivante :

$$N^{\chi}(E_F) = \frac{\chi_{Pauli}}{2,376} \quad (\text{V-7})$$

A partir de nos données expérimentales, nous avons obtenu une densité d'états égale à  $255 \text{ états.Ry}^{-1}.\text{f.u.}^{-1}$ . Cette valeur est approximativement deux fois plus grande que la valeur théorique calculée par la méthode SR-KKR,  $N^0(E_F)$ . Le paramètre de Stoner  $S$ , essentiel lors de l'étude des fluctuations de spin dans un matériau, et défini par l'expression  $S = N^{\chi}(E_F) / N^0(E_F)$ , s'élève à  $\sim 1,9$  dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

Poursuivons nos investigations avec l'étude de la chaleur spécifique  $C_p$ , dont l'évolution en température est représentée figure V-12a et V-12b.

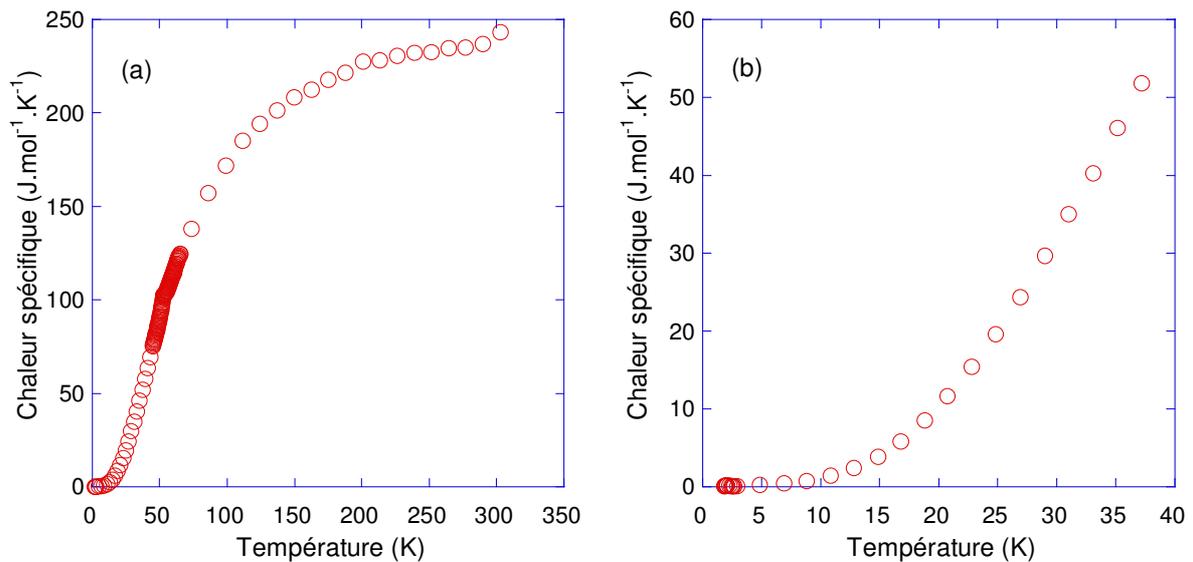


Figure V-12 : (a) Evolution en température de la chaleur spécifique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . (b) Agrandissement soulignant l'absence d'une contribution due aux fluctuations de spin.

Comme nous l'avons déjà mentionné, dans un métal simple ne présentant pas de transition magnétique, la chaleur spécifique à basse température peut être décomposée en une contribution électronique et une contribution due au réseau (c'est-à-dire aux phonons). Dans les composés présentant des fluctuations de spin, la situation est un peu plus complexe. Il a en effet été démontré, aussi bien de façon théorique qu'expérimentale, que les fluctuations de spin apportent une contribution additionnelle de la forme  $(T^3/T_{sf}^2)\ln(T/T_{sf})$  à basse température (dans l'état normal).<sup>34-38</sup> Notons que cette contribution est négative et se traduit par une remontée de la courbe au fur et à mesure que la température diminue. Ainsi, la présence d'une telle contribution se révèle être une preuve irréfutable de la présence de fluctuations de spin dans un matériau. De nombreux composés présentant ce type de dépendance sont aujourd'hui connus tels que  $UAl_2$ ,  $CeSn_3$  ou bien encore  $CeSi_x$  et  $TiBe_2$ .<sup>24,29,39-42</sup> Mathématiquement, l'expression générale de la chaleur spécifique,  $C_p^{sf}$  pour des températures inférieures à  $T_{sf}$  est alors<sup>34</sup> :

$$C_p^{sf} = \gamma_0 T \left[ \frac{m^*}{m_0} + \frac{3}{2} \left\{ \left( \frac{6\pi^2}{5} \right) \frac{(S-1)^2}{S} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \left( \ln \frac{T}{p_1 T_F} + 1,78 \right) \right\} \right] + \beta T^3 + \delta T^5 \quad (V-8)$$

où  $\gamma_0$  représente le paramètre de Sommerfeld,  $m^*/m_0$  la masse effective réduite des électrons ( $m_0$  étant la masse de l'électron dans le vide),  $\overline{T}_F$  la température de Fermi moyenne et  $p_1$  un paramètre de coupure dont la valeur est voisine de l'unité. En considérant  $\overline{T}_F \approx T_{sf}$  et en posant  $\alpha_0 = (6\pi^2/5)(S-1)^2/S$ , l'équation (V-8) se réduit alors à :

$$C_p^{sf} = \gamma_0 T \left[ \frac{m^*}{m} + \alpha_0 \left( \frac{T}{T_{sf}} \right)^2 \ln \left( \frac{T}{T_{sf}} \right) \right] + \beta T^3 + \delta T^5 \quad (V-9)$$

Si nous examinons les données à basse température (cf. Figure V-12b), nous pouvons constater de façon évidente l'absence d'une contribution imputable aux fluctuations de spin. Pour autant, ce fait ne permet pas de réfuter la présence de paramagnons dans ce composé et ce, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, de nombreux composés à fluctuations de spin tels que  $YCo_2$ ,  $LuCo_2$  ou encore le palladium pur ne présentent pas ce type de dépendance.<sup>43,44</sup> La

deuxième raison repose sur la forme mathématique de cette contribution (équation V-9). En effet, pour une température  $T_{sf}$  élevée, la contribution deviendra négligeable et ne pourra plus être séparée de la contribution électronique dominante à basse température. Cette raison a par exemple été invoquée dans le cas du palladium pour expliquer l'absence de ce terme, ce métal présentant une température  $T_{sf}$  estimée à 250 K.<sup>29</sup> Le même argument peut s'appliquer dans notre cas puisque nous avons obtenu une estimation de  $T_{sf}$  similaire. La dernière raison repose quant à elle sur la dépendance de la contribution électronique  $C_e^{sf}$  (premier terme de l'équation (V-9)) en fonction de  $T/T_{sf}$  pour différentes valeurs du facteur de Stoner  $S$  représentée figure V-13.<sup>34</sup>

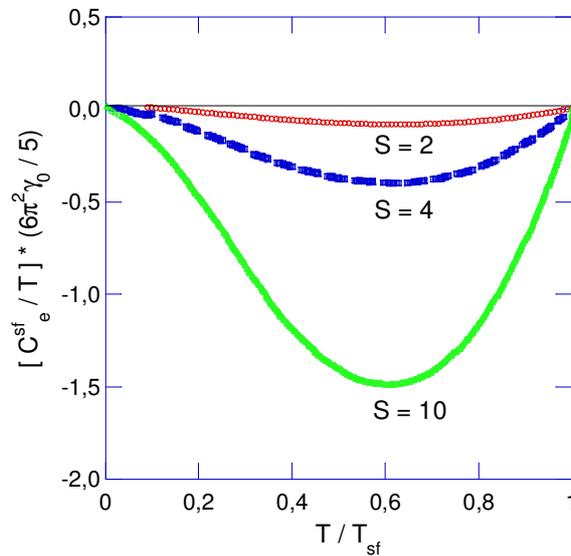


Figure V-13 : Dépendance de la contribution due aux fluctuations de spin en fonction de  $T/T_{sf}$  pour quelques valeurs de  $S$ .

Cette figure montre clairement que la contribution des fluctuations de spin est d'autant plus importante que la valeur de  $S$  est élevée. Or, lors de l'étude de la susceptibilité magnétique, nous avons estimé la valeur de ce paramètre à  $\sim 2$ . Par conséquent, cette faible valeur combinée à une valeur de  $T_{sf}$  élevée permet de comprendre, du moins qualitativement, l'absence d'une contribution supplémentaire due aux fluctuations de spin si bien évidemment, ce phénomène est présent dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

Comme nous venons de le voir, les dépendances en température de la résistivité électrique et de la susceptibilité magnétique peuvent s'interpréter en considérant la présence de fluctuations de spin ferromagnétiques. Cependant, il demeure un fait expérimental dont il

convient de déterminer aussi bien son origine que sa compatibilité avec des fluctuations de spin. En effet, sur la courbe de la chaleur spécifique, nous pouvons distinguer la présence d'une deuxième anomalie aux alentours de 53 K dont un agrandissement est explicité figure V-14. De toute évidence, celle-ci ne saurait être liée à une transition supraconductrice, à une transition ferromagnétique ou uniquement à la transition structurale (cf. Annexe 1). Ce type d'anomalie peut en revanche traduire une transition SDW (Spin Density Waves), CDW (Charge Density Waves) ou encore l'ouverture d'un gap de spin. Reprenons une à une ces différentes transitions. La transition SDW correspond à l'apparition d'ondes de densité de spin en deçà d'une certaine température. Ce type de mécanisme a notamment été invoqué pour expliquer les propriétés de transport anormales du chrome.<sup>45</sup> Expérimentalement, une telle transition est sensible à l'application d'un champ magnétique.

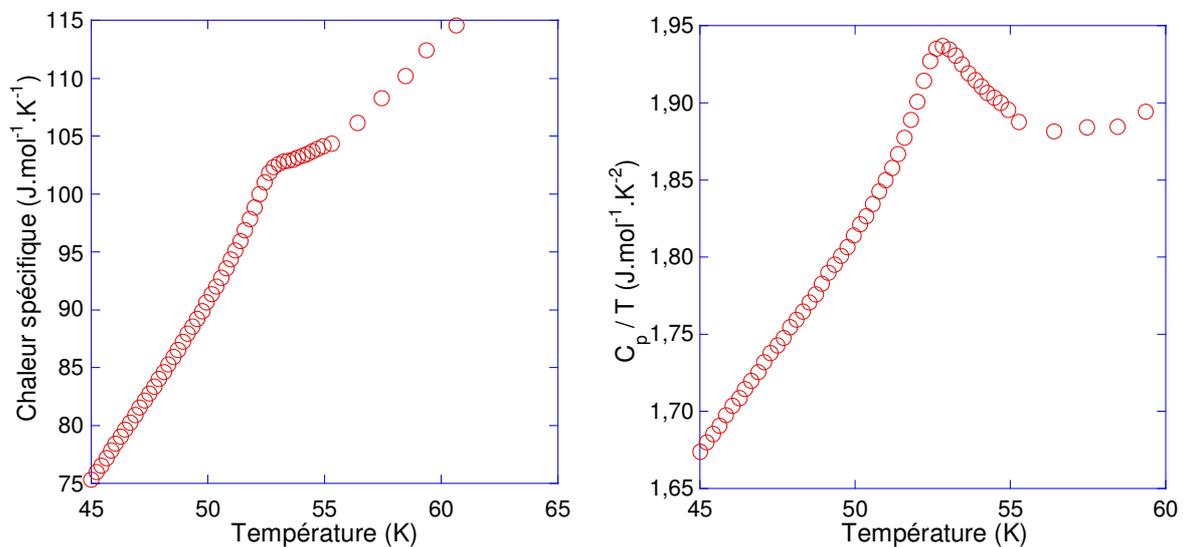


Figure V-14 : Agrandissement de la seconde anomalie présente sur la courbe de chaleur spécifique.

Afin de vérifier si le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  présente une telle transition, nous avons effectué une mesure de la chaleur spécifique dans l'intervalle 45-60 K sous un champ magnétique de 9 T (cf. figure V-15). Nous pouvons clairement constater que cette anomalie semble indépendante du champ magnétique appliqué, tout du moins jusqu'à 9 T. Ce type de transition semble par conséquent pouvoir être écarté dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Une transition CDW est quant à elle liée à l'apparition d'une onde de densité de charge induite par des modifications de la position des atomes de la structure. Toutefois, cette transition se reflète sur les propriétés de transport et notamment sur la dépendance en température de la résistivité électrique pour laquelle une discontinuité apparaît.<sup>46</sup> Aucune caractéristique de ce type n'est décelable dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  rendant la présence de ce mécanisme peu probable.

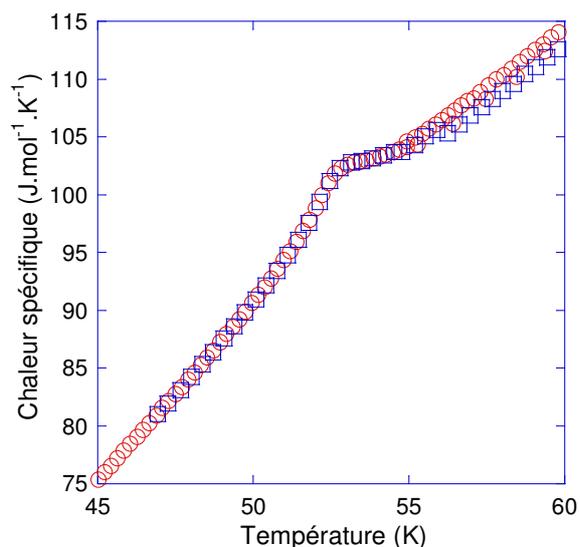


Figure V-15 : Mesure de la chaleur spécifique sous champ nul (○) et sous 9 T (□).

La transition révélée semble ainsi suggérer l'apparition d'un gap de spin pour des températures inférieures à 53 K, qui, par ailleurs, s'accompagne d'une déformation structurale (cf. Annexe 1). De nombreux composés présentent de tels phénomènes, que ce soient des composés intermétalliques ou des oxydes.<sup>47</sup> Cependant, il existe plusieurs modèles permettant de rendre compte de l'ouverture d'un gap de spin, tous étant liés à la structure cristalline du composé étudié. Citons par exemple les modèles traitant des chaînes de spin entier ou demi-entier ou bien encore de la présence de dimères qui constituent un mécanisme 'naturel' de formation d'un gap de spin.<sup>47</sup> C'est ce dernier modèle qui a été proposé par Tran et coll.<sup>11</sup> afin de rendre compte des propriétés de transport et des propriétés magnétiques du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  à basse température. Nous allons à présent réanalyser la résistivité électrique, la susceptibilité magnétique ainsi que la chaleur spécifique à la lumière de ce nouveau modèle.

La présence de dimères au sein du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  peut être mieux cernée si l'on s'intéresse à la sous-structure cristalline formée par les atomes de molybdène, que nous rappelons figure V-16. Les dimères sont constitués de deux atomes de molybdène dont l'interaction d'échange peut être de nature ferromagnétique ou antiferromagnétique et qui sont de plus, considérés comme isolés. Le gap de spin de ce système magnétique qui apparaît et qui sépare l'état fondamental du premier état excité gouverne alors l'évolution des propriétés de transport à des températures inférieures à 53 K (température qui sera désormais désignée  $T^*$ ).<sup>47</sup>

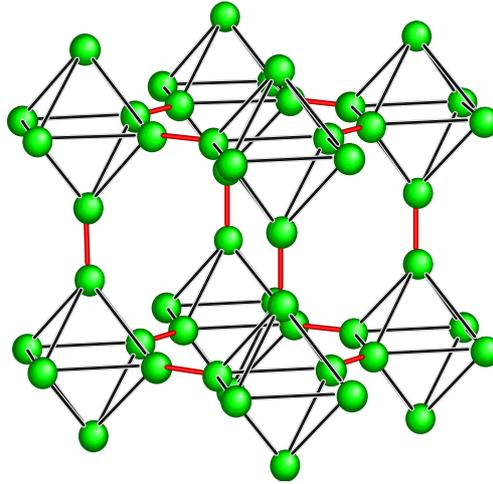


Figure V-16 : Sous structure cristalline formée par les atomes de molybdène. Les dimères d'atomes de molybdène sont représentés par les liaisons rouges. Ces derniers sont caractérisés par un paramètre d'échange  $J_0$ .

Afin de déterminer la nature de l'interaction magnétique, considérons la susceptibilité magnétique qui, comme nous l'avons vu, suit une loi de type Curie-Weiss au-delà de 180 K. Un ajustement des données selon la relation  $\chi = C/(T - \theta)$  dans l'intervalle 180 – 350 K permet de déterminer aussi bien la constante de Curie  $C$  que la température de Curie  $\theta$  dont le signe dépend de la nature de l'interaction. Nous obtenons alors  $75,4 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $-1100 \text{ K}$  pour  $C$  et  $\theta$  respectivement. Ce résultat indique très clairement que l'interaction est de nature antiferromagnétique. De plus, la constante de Curie  $C$  correspond à un moment magnétique égal à  $1,6 \mu_B$  ( $\mu_B$  étant le magnéton de Bohr), valeur en excellent accord avec celle caractérisant des ions molybdène  $Mo^{5+}$  de spin  $1/2$ .<sup>11</sup>

L'interaction responsable de ce phénomène étant d'origine magnétique, commençons par une étude détaillée de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique. Dans le cadre d'un modèle basé sur la présence de dimères isolés d'ions magnétiques de spin  $1/2$ , la susceptibilité obéit à la relation suivante pour  $T < T^*$ <sup>48</sup>:

$$\chi_{SG}(T) = b \exp(-\Delta_\chi / k_B T) \quad (\text{V-10})$$

où  $b$  est une constante et  $\Delta_\chi$  la largeur du gap de spin.

Un ajustement des données réalisé dans la gamme de température 5-40 K est alors obtenu en considérant l'équation<sup>11</sup> :

$$\chi(T) = \chi_0 + \chi_{CW}(T) + \chi_{SG}(T) \quad (\text{V-11})$$

où  $\chi_0$  représente toujours la contribution indépendante de la température et le second terme,  $\chi_{CW} = C_{imp} / T$ , la contribution des impuretés paramagnétiques modélisées par une loi de type Curie-Weiss. Nous obtenons alors  $331 \times 10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1}$ ,  $190 \times 10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1}$ ,  $2,03 \times 10^{-3} \text{ emu.mol}^{-1}$  et 181 K pour  $\chi_0$ ,  $\chi_{CW}$ ,  $b$  et  $\Delta_\chi / k_B$  respectivement. Comme nous pouvons le constater sur la figure V-17, cette théorie permet également de rendre compte de façon très satisfaisante de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .<sup>11</sup>

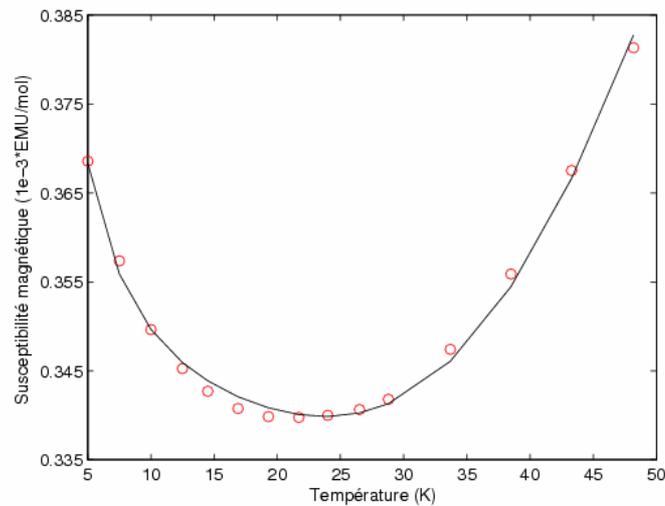


Figure V-17 : Ajustement de la susceptibilité magnétique pour  $T < T^*$  selon la relation V-28.

L'ouverture d'un gap de spin à  $T^*$  se traduit non seulement par une anomalie sur la courbe de la chaleur spécifique mais peut également se refléter sur l'évolution en température de cette dernière. La chaleur spécifique se compose dans ce cas de trois contributions : une contribution électronique, une contribution due aux phonons et une contribution magnétique. Afin de déterminer cette dernière, il est nécessaire de soustraire les composantes électronique et de réseau. Pour ce faire, nous avons utilisé la contribution du réseau du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  qui ne présente aucune interaction magnétique. En effet, en anticipant les résultats que nous développerons dans la partie suivante, la présence d'une forte concentration de tellure résulte en une disparition du gap de spin et des interactions antiferromagnétiques. En soustrayant la contribution électronique  $\gamma_n T$  du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , nous obtenons alors la dépendance en température de la contribution magnétique illustrée figure V-18 et qui, comme nous pouvons le constater, présente un pic prononcé à  $T = T^*$ .<sup>11</sup> La variation en température de la chaleur spécifique magnétique à basse température est donnée par la relation suivante<sup>49</sup> :

$$C_{mag} = \frac{(\Delta_{C_p} / k_B T)^2 \exp(\Delta_{C_p} / k_B T)}{(1 + 3 \exp(\Delta_{C_p} / k_B T))^2} \quad (V-12)$$

Un ajustement des données dans l'intervalle 8-43 K (cf. figure V-19) fournit alors une largeur de gap  $\Delta_{C_p} / k_B$  égale à  $\sim 140$  K, en bon accord avec celles déterminées à partir de la susceptibilité magnétique.<sup>11</sup>

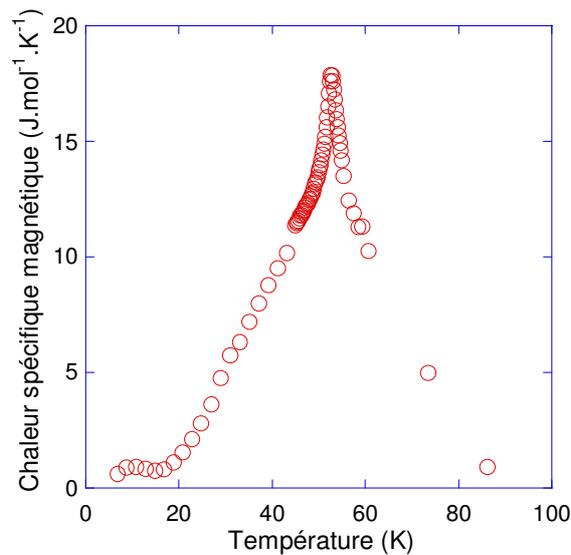


Figure V-18 : Dépendance en température de la composante magnétique de la chaleur spécifique.

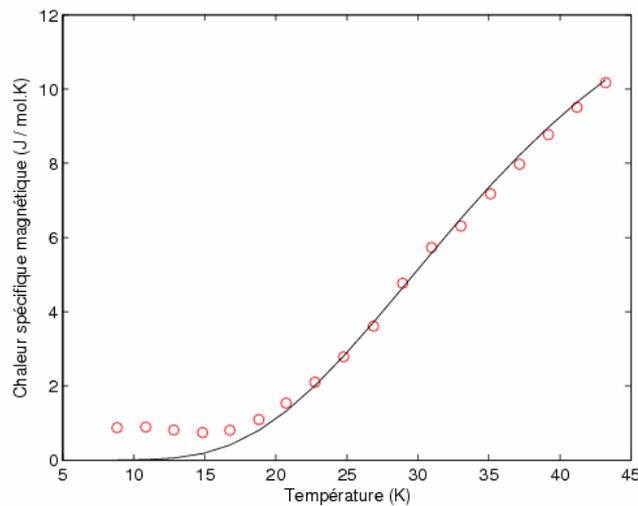


Figure V-19 : Ajustement de la contribution magnétique à la chaleur spécifique à basse température selon la relation V-29.

L'évolution en température de la résistivité électrique peut également s'interpréter si l'on considère la présence de dimères conduisant à l'ouverture d'un gap de spin. En effet, à

des températures proches de la température  $T^*$ , la résistivité électrique présente une courbure négative comme nous avons déjà eu l'occasion de le souligner. Cette caractéristique est également observée dans des composés qui présentent un gap de spin. De plus, à basse température, la résistivité électrique devrait obéir à la relation suivante<sup>11</sup> :

$$\rho(T) = \rho_0 + cT + d \exp(-\Delta_\rho / k_B T) \quad (\text{V-13})$$

où  $c$  et  $d$  sont des constantes et  $\Delta_\rho$  la largeur du gap de spin. Comme nous pouvons le voir figure V-20, la résistivité électrique suit parfaitement cette relation dans l'intervalle 5-45 K, intervalle pour lequel nous avons obtenu  $101 \mu\Omega.cm$ ,  $0,045 \mu\Omega.cm.K^{-1}$ ,  $92 \mu\Omega.cm$  et 100 K pour  $\rho_0$ ,  $c$ ,  $d$  et  $\Delta_\rho / k_B$  respectivement. Encore une fois, la largeur du gap est en bon accord avec les valeurs déduites de l'analyse de la susceptibilité et de la chaleur spécifique.<sup>11</sup>

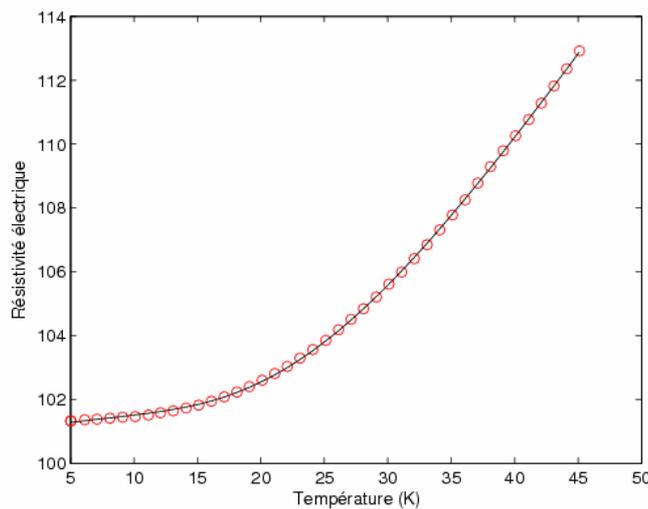


Figure V-20 : Ajustement de la résistivité électrique (exprimée en  $\mu\Omega.cm$ ) à basse température selon la relation V-30.

Nous venons de voir que les dépendances en température de la résistivité électrique, de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique sont cohérentes avec la présence de dimères d'ions molybdène et l'ouverture d'un gap de spin à partir de 53 K. Bien que ces trois propriétés peuvent aussi s'interpréter en considérant des fluctuations de spin ferromagnétiques, la transition observée sur la courbe de chaleur spécifique semble en revanche difficilement conciliable avec ce scénario. De plus, l'apparition de ce phénomène semble également pouvoir expliquer la déformation de la maille cristalline que subit ce composé à basse température (cf. Annexe 1). Notons enfin qu'une étude récente basée sur la

spectroscopie muonique plaide en faveur de la présence de ce gap de spin.<sup>50</sup>

Ainsi, si la présence d'un gap de spin dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  est par conséquent très probable, il subsiste néanmoins des interrogations concernant la valeur élevée du facteur de Stoner associé aux atomes de molybdène : cette valeur est-elle suffisamment élevée pour qu'apparaissent des fluctuations de spin et si tel est le cas, peuvent-elles coexister avec des interactions antiferromagnétiques et un gap de spin ? A l'heure actuelle, nous n'avons pas de réponse à ces questions. Cependant, l'ensemble des mesures expérimentales indique l'existence d'un gap de spin et par conséquent, nous allons poursuivre nos investigations dans le cadre de ce modèle.

Si les interactions antiferromagnétiques sont directement responsables de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique, de la résistivité électrique à basse température et de la chaleur spécifique, elles semblent également être à l'origine d'anomalies révélées sur des mesures galvanomagnétiques.

La figure V-21 représente la résistivité de Hall  $\rho_H$  en fonction du champ magnétique pour les deux températures extrêmes 5 et 300 K. Quelle que soit la température considérée, la pente est positive indiquant une conduction lacunaire prédite par les calculs de structure de bande. Rappelons que dans les matériaux à un seul type de porteur de charge (métaux simples, semi-conducteurs fortement dégénérés), la théorie prévoit une variation linéaire de  $\rho_H$  en fonction du champ magnétique.<sup>51</sup>

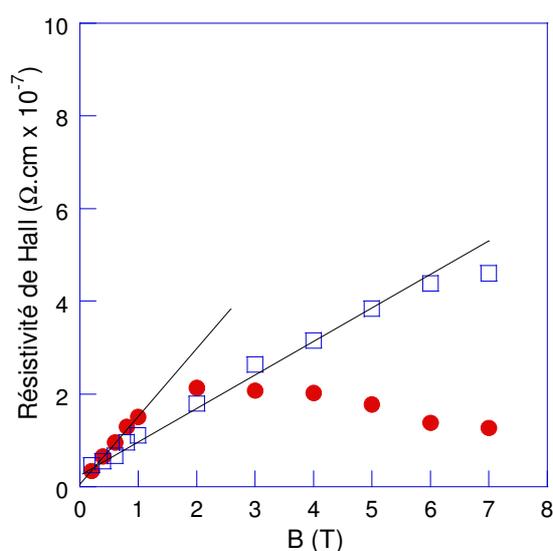


Figure V-21 : Résistivité de Hall,  $\rho_H$ , en fonction du champ magnétique appliqué à 5 K (○) et 300 K (□).

Des déviations à la linéarité peuvent cependant se manifester si le matériau présente un ordre magnétique ou si deux types de porteur de charge sont simultanément présents.<sup>52</sup> Dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , une dépendance linéaire est observable à 300 K alors que des écarts se manifestent et ce, d'autant plus que la température est basse. Si nous pouvons d'ores et déjà exclure toute contribution anormale due à un ordre magnétique, l'hypothèse de la présence de deux types de porteur de charge semble également à écarter. En effet, si nous nous référons à la structure de bande de ce composé, seul des trous sont susceptibles de participer au transport. En revanche, le caractère non linéaire de la dépendance de  $\rho_H$  pourrait être imputable aux interactions antiferromagnétiques des dimères de molybdène. Malheureusement, il n'existe aucun développement théorique permettant de nous conforter dans cette hypothèse et la question d'une influence directe demeure ouverte. Néanmoins, des résultats expérimentaux similaires ont été mentionnés dans des matériaux présentant d'autres types interactions magnétiques (fluctuations de spin) tels que les composés de structure skuttérodite  $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$  (où R = Ca, Sr, Ba et Yb).<sup>53</sup> Nous verrons également au cours de ce chapitre que ces hypothèses sont corroborées par des mesures d'effet Hall réalisées sur des matériaux de type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_7$ . Toutes ces mesures semblent indiquer l'existence d'une telle influence et ce type de comportement pourrait ainsi être une caractéristique usuelle de matériaux possédant de telles propriétés magnétiques.

L'absence de travaux théoriques sur ce sujet est également préjudiciable si l'on souhaite extraire à partir de ces courbes la densité de porteurs de charge du matériau. En supposant que les relations simples  $R_H = 1/pe$  et  $\mu_H = R_H / \rho$  sont valables à 300 K, la concentration de porteurs  $p$  et la mobilité de Hall  $\mu_H$  valent alors  $8,5 \times 10^{21}$  porteurs. $\text{cm}^{-3}$  et  $4,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 300 K respectivement. Notons que ces valeurs sont en très bon accord avec le caractère métallique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique est explicitée figure V-22. Le pouvoir thermoélectrique est positif et atteint  $18 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  à 300 K. Ce signe suggère une conduction électronique assurée par les trous en parfait accord avec les mesures d'effet Hall et nos calculs théoriques. Bien que relativement élevée pour un métal, cette valeur à température ambiante n'est cependant pas unique et de nombreux métaux purs possèdent un pouvoir thermoélectrique comparable. Citons par exemple le palladium, le cobalt, l'euporium ou bien encore l'ytterbium qui atteignent  $-10,7, -30,8, 24,5$  et  $30 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  à 300 K respectivement.<sup>54</sup>

Si nous analysons en détail la dépendance en température, nous pouvons constater trois caractéristiques majeures. Tout d'abord, de 300 à environ 150 K, le pouvoir thermoélectrique présente une variation linéaire révélant sa nature diffusive dans cette gamme de température. En dessous de 150 K, une contribution additionnelle qui atteint un maximum vers 75 K peut clairement être distinguée (cf. figure V-22). De telles anomalies sont généralement liées à la présence d'un phonon-drag ou d'un magnon-drag pour les matériaux magnétiquement ordonnés. Si le phénomène de magnon-drag peut de toute évidence être exclu dans notre cas, le couplage électron-phonon relativement fort présent dans ce composé rend très probable l'hypothèse d'un phonon-drag dans cette gamme de température. En effet, ce type de phénomène est susceptible de se produire dans l'intervalle  $0,1\theta_D \sim 0,3\theta_D$  soit 30 – 85 K dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .<sup>55</sup>

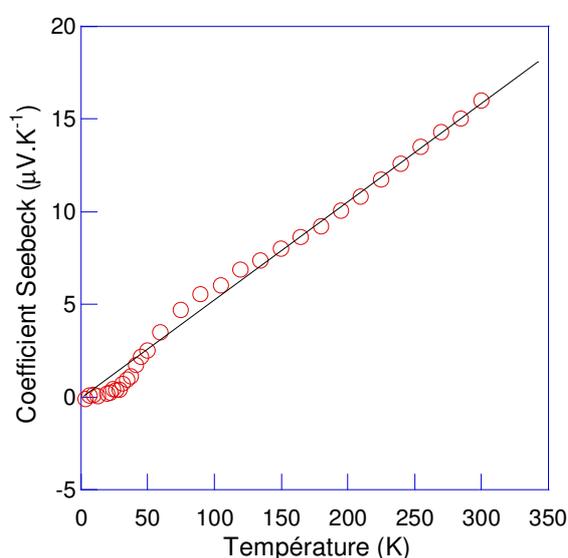


Figure V-22 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . La ligne solide permet de souligner la variation linéaire au-delà de 150 K ainsi que les déviations à basse température.

Enfin, à basse température, le pouvoir thermoélectrique diminue fortement à partir de 50 K pour atteindre une valeur quasi-nulle à 25 K et ce, jusqu'à 5 K. Ce comportement relativement surprenant pourrait être lié aux détails de la structure de bande près du niveau de Fermi de ce composé. En effet, ce dernier se situant dans une zone très piquée, il est envisageable qu'en fonction de la température le niveau se déplace légèrement pour atteindre un pic ou un minimum. Le pouvoir thermoélectrique étant lié à la dérivée de la densité d'états, cette position impliquerait alors une valeur nulle. Cependant, la forte diminution observée se produisant aux environs de 50 K, il semble naturel de s'interroger sur un possible lien entre ce comportement et l'ouverture du gap de spin. En effet, cette ouverture s'accompagne d'une

variation de la chaleur spécifique et par conséquent de l'entropie du système. Or, le pouvoir thermoélectrique représente l'entropie que transporte un porteur de charge divisée par sa charge. Par conséquent, toute transition associée à une variation entropique se reflétera sur l'évolution du pouvoir thermoélectrique.<sup>56</sup> Malheureusement, il n'existe pas dans la littérature d'analyses similaires relatives aux composés présentant un gap de spin. Ce manque de support expérimental et théorique ne permet pas de nous conforter dans notre hypothèse qui reste, à l'heure actuelle, une question ouverte.

Nous terminons l'analyse des propriétés de transport à basse température du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  avec l'étude de la dépendance en température de la conductivité thermique  $\lambda$  représentée figure V-23. La conductivité thermique totale décroît avec la température de 300 à 50 K, présente un maximum vers 25 K pour ensuite fortement diminuer à très basse température. Cette dépendance, inhabituelle au regard de celles présentées par d'autres métaux non magnétiques, pourrait être liée aux interactions magnétiques et à l'ouverture du gap de spin à 53 K. Afin d'apporter des éléments de réponse, nous avons séparé les contributions électronique et de réseau. En effet, dans des matériaux ne présentant pas d'ordre magnétique, la conductivité thermique totale se compose de deux termes :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_r \quad (\text{V-14})$$

où  $\lambda_e$  représente la conductivité thermique électronique et  $\lambda_r$  la conductivité thermique de réseau. Nous avons estimé  $\lambda_e$  en utilisant la loi de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = \frac{LT}{\rho} \quad (\text{V-15})$$

où  $L$  est le nombre de Lorentz égal à  $L_0 = 2,44 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$  pour un gaz d'électrons libres. En première approximation, nous avons supposé  $L/L_0 = 1$ .

Les conductivités électronique et de réseau sont également illustrées figure V-23 où nous pouvons observer que la contribution électronique est très clairement majoritaire pour des températures supérieures à 50 K.

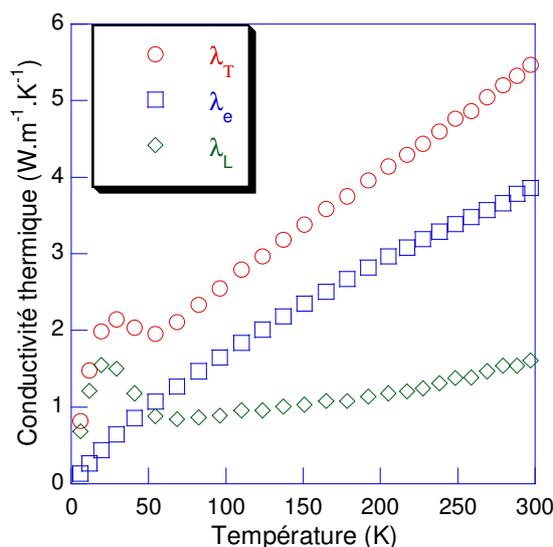


Figure V-23 : Dépendance en température de la conductivité thermique totale, de réseau et électronique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

La conductivité thermique de réseau est quant à elle très faible dans toute la gamme de température et augmente lentement avec la température au-delà de 50 K. De plus, cette dernière présente une brusque augmentation en deçà de 50 K. Pour tenter de comprendre une telle évolution, il semble naturel de s'interroger sur le rôle exact des interactions antiferromagnétiques et du gap de spin. En effet, de nombreux composés présentant un gap de spin tels que les composés  $\text{CuGeO}_3$  ou  $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  possèdent également des évolutions en température pour le moins exotique.<sup>57-61</sup> Au-delà de 50 K, il est envisageable que les phonons interagissent avec les interactions magnétiques des dimères conduisant à une nette diminution de la conductivité thermique de réseau. En dessous de cette température, la nette augmentation de celle-ci semble clairement liée au gap de spin. Son ouverture provoque alors une très forte diminution des interactions 'phonons-dimères' qui se traduit par un maximum dû aux phonons. Un comportement similaire a déjà été observé dans le composé  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  dont l'ouverture du gap de spin se produit à 32 K.<sup>62</sup> Cependant, des différences notables existent entre ce matériau et le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Tout d'abord, le composé  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  est isolant ce qui implique une contribution électronique négligeable. Par conséquent, la conductivité thermique mesurée provient uniquement de la contribution du réseau et simplifie de ce fait l'analyse. De plus, la valeur maximale atteinte par le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  pour  $T < T^*$  demeure très faible en comparaison de celle observée dans le composé  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .<sup>62</sup> Ce fait suggère la présence d'un ou plusieurs mécanismes de diffusion des phonons dans cette gamme de température. Le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  étant supraconducteur, il est probable qu'une forte interaction électrons-

phonons puisse être à l'origine de ce phénomène. Il est également important de souligner que notre hypothèse de départ, à savoir  $L = L_0$ , ne constitue qu'une grossière approximation. En toute rigueur, le nombre de Lorentz dépend non seulement du niveau de Fermi mais également des mécanismes de diffusion et donc de la température. Cependant, tout autre choix n'affectera pas le caractère exotique de l'évolution de la conductivité thermique de réseau ni même l'analyse que nous venons d'exposer.

La connaissance des dépendances à basse température de la résistivité électrique, de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique permet de calculer le facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  (cf. figure V-24).

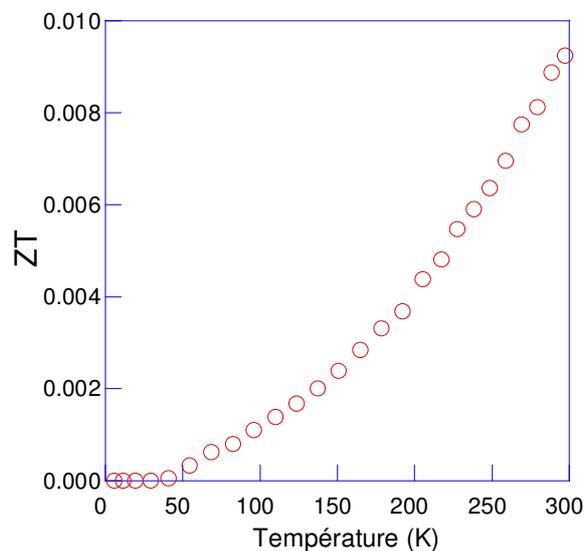


Figure V-24 : Evolution en température du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

Ce facteur augmente de façon continue avec la température et atteint une valeur proche de 0,01 à 300 K. Bien que cette valeur soit évidemment trop faible pour présenter un intérêt d'un point de vue thermoélectrique, elle est en revanche relativement élevée si nous la comparons aux valeurs généralement rencontrées dans des métaux purs par exemple (Cu, Ag...).<sup>54</sup>

### I-3) Propriétés de transport du composé $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ à haute température

La figure V-25 représente le pouvoir thermoélectrique de ce composé entre 300 et 800 K. A l'instar des mesures à basse température, cette dépendance reflète également la nature diffusivo du pouvoir thermoélectrique qui varie linéairement jusqu'aux plus hautes

températures investiguées pour atteindre  $50 \mu V.K^{-1}$  à 800 K.

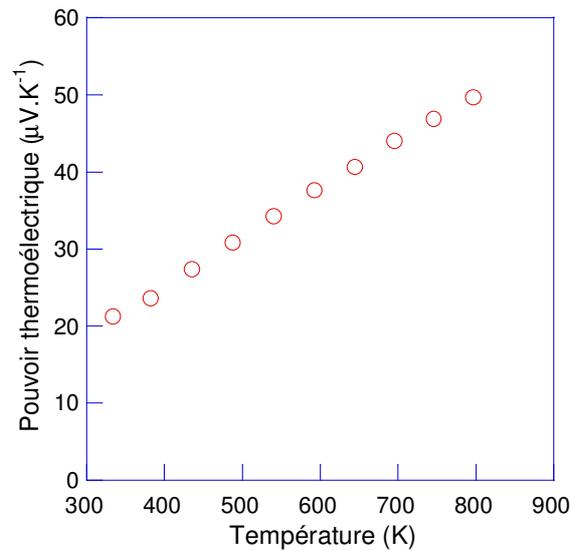


Figure V-25 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique du composé  $Mo_3Sb_7$ .

La résistivité électrique augmente également de façon quasi-linéaire jusqu'à 800 K (cf. figure V-26). Seule une légère courbure négative est présente, venant confirmer les mesures à basse température.

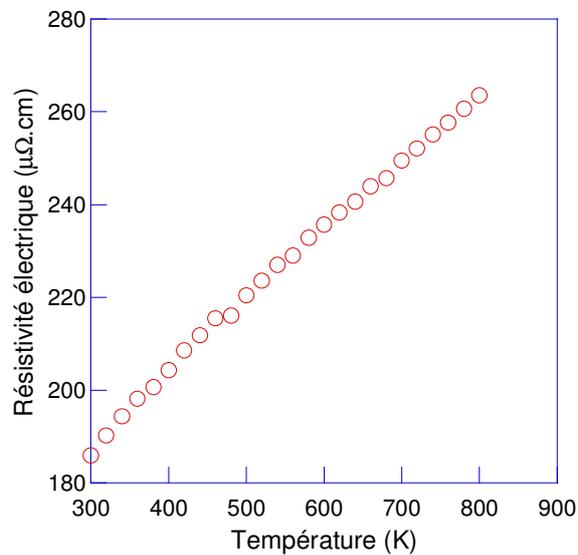


Figure V-26 : Evolution de la résistivité électrique du composé  $Mo_3Sb_7$  à haute température.

La dépendance en température de la conductivité thermique est en revanche beaucoup plus intrigante (cf. figure V-27). Si celle-ci augmente avec la température, elle présente également une très nette tendance à saturer à haute température.

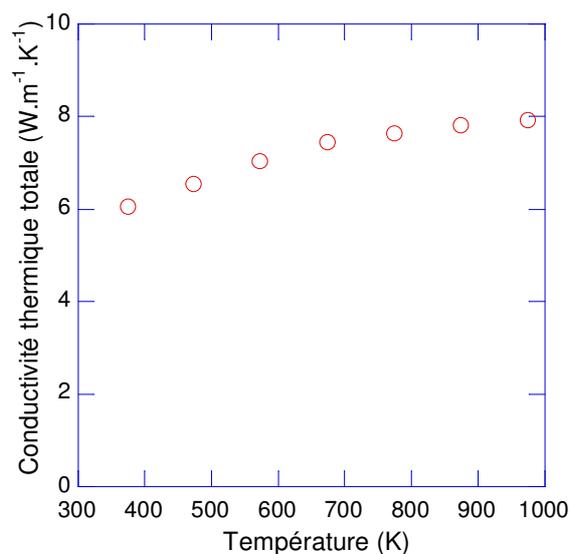


Figure V-27 : Evolution de la conductivité thermique du composé Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub> à haute température.

Si les valeurs plus élevées observées proviennent principalement de l'augmentation de la contribution électronique, nous pouvons nous interroger sur une possible augmentation de la contribution de réseau due à une diminution de l'influence des interactions magnétiques. Afin de lever le voile sur ce dernier point, nous avons tenté de séparer les deux contributions via la loi de Wiedemann-Franz. Malheureusement, si nous reprenons  $L/L_0 = 1$ , nous obtenons alors une contribution électronique supérieure à la conductivité thermique totale. Cette analyse confirme ce que nous pressentions à basse température à savoir que notre hypothèse ne constitue qu'une grossière approximation dans le cas du composé Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub>. Néanmoins, si nous nous basons sur les mesures à basse température pour lesquelles nous avons constaté une augmentation de la contribution de réseau et en considérant que cette augmentation se poursuit à haute température, la conductivité thermique totale augmenterait alors fortement jusqu'à 1000 K, en très net désaccord avec les données expérimentales. Par conséquent, il est probable que la contribution de réseau augmente pour ensuite diminuer à plus hautes températures, l'interaction phonons-phonons supplantant alors l'interaction phonons-dimères.

Les trois précédentes dépendances en température nous permettent de calculer le facteur  $ZT$  de 300 à 800 K. De façon similaire au domaine des basses températures, le  $ZT$  augmente avec la température pour atteindre 0,11 à 800 K (cf. figure V-28).

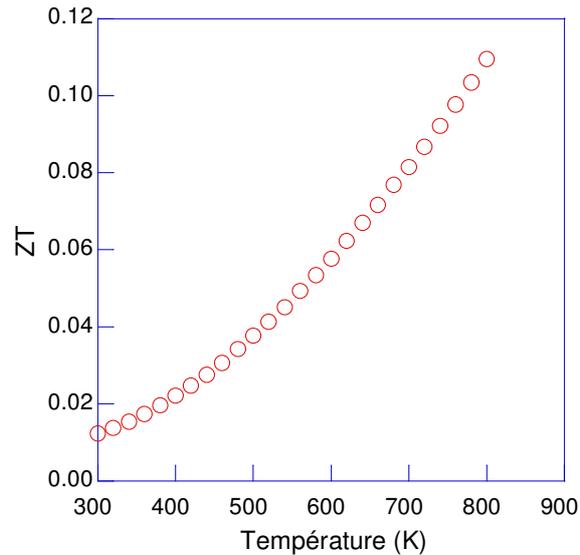


Figure V-28 : Evolution du facteur  $ZT$  du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  à haute température.

Avant d'étudier les différentes possibilités d'optimisation des propriétés thermoélectriques, nous allons revenir sur les propriétés supraconductrices du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . En effet, un mécanisme de couplage exotique a récemment été proposé afin de rendre compte de mesures réalisées sur des échantillons monocristallins et basées sur la réflexion d'Andreev.<sup>63,64</sup> Par conséquent, il peut être intéressant de déterminer la nature de la supraconductivité de ce matériau, autrement dit, de déterminer si ce composé est un supraconducteur exotique ou classique de type BCS.

#### I-4) Propriétés supraconductrices du composé $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$

Parmi toutes les techniques qui permettent d'étudier le mécanisme de couplage des électrons à l'origine de la supraconductivité dans un matériau, les mesures de chaleur spécifique constituent sans conteste l'un des outils les plus puissants. Ce type de mesure a notamment permis d'investiguer non seulement les supraconducteurs dits classiques (BCS encore appelé type  $s$ ) mais aussi des supraconducteurs exotiques pour lesquels la théorie BCS ne permet pas de rendre compte des propriétés observées. A ce titre, citons les composés  $\text{MgB}_2$  qui présente une supraconductivité à deux gaps,<sup>65-67</sup>  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  pour lequel un modèle à deux gaps ou un modèle  $(s+g)$  ont été proposés<sup>68,69</sup> ou encore l'oxyde intermétallique  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  pour lequel une supraconductivité de type  $p$  a été suggérée.<sup>70,71</sup> De plus, aussi bien la dépendance de la chaleur spécifique en fonction de la température qu'en fonction du champ

magnétique peut révéler la nature de la supraconductivité d'un matériau.

La transition supraconductrice du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  est révélée par les dépendances en température de la résistivité électrique et de la chaleur spécifique à basse température (cf. figure V-29a et V-29b). L'état supraconducteur se manifeste par une brusque diminution de la résistivité électrique qui devient nulle en dessous de 2,2 K. Une faible largeur de transition est usuellement considérée comme un indice de la qualité de l'échantillon étudié. Dans notre cas, elle est de 0,1 K, montrant ainsi l'excellente qualité cristalline de notre polycristal. La température critique  $T_c$  est alors déduite en considérant la température moyenne de l'intervalle sur lequel s'effectue la transition c'est-à-dire ici à 2,25 K. La transition se traduit également par une augmentation brutale de la chaleur spécifique à 2,3 K, température qui s'apparente à la température critique.

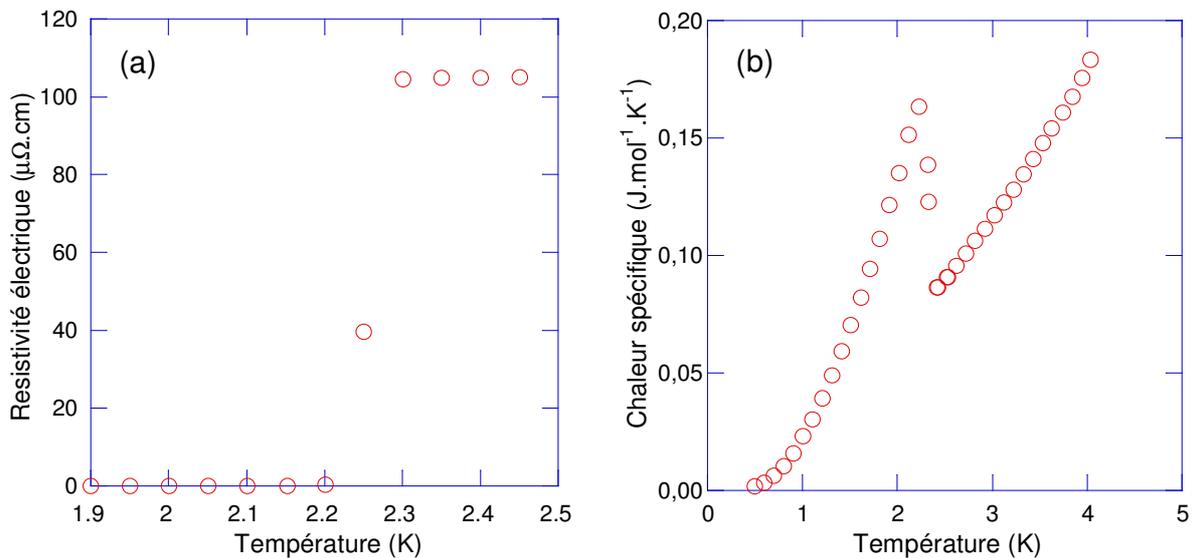


Figure V-29 : (a) Transition supraconductrice révélée par la résistivité électrique. (b) Saut brutal de la chaleur spécifique caractéristique d'une transition supraconductrice.

Bien que des mesures d'aimantation puissent révéler l'apparition d'un état supraconducteur, cette propriété permet également d'obtenir des informations importantes sur le volume de la phase supraconductrice. Ce type de mesure est basé sur l'effet Meissner : dans un supraconducteur, le champ magnétique est rigoureusement nul.<sup>72</sup> On peut alors montrer que l'aimantation s'exprime selon la relation suivante :

$$M = -\frac{H_0}{4\pi(1-D)} = -0.083H_0 \quad (\text{V-16})$$

où  $M$  est l'aimantation exprimée en  $\text{emu.cm}^{-3}$ ,  $H_0$  le champ magnétique exprimé en Oe et  $D$  le facteur de champ démagnétisant. La mesure de l'aimantation dans l'état supraconducteur pour un champ exciteur donné ainsi que la connaissance du volume de l'échantillon étudié permettent alors de déterminer la valeur expérimentale de  $M$ . La comparaison de cette valeur avec la valeur théorique de la relation (V-16) donne ainsi accès à une estimation du volume de l'échantillon qui se trouve dans l'état supraconducteur. Dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , nous obtenons un volume supraconducteur de plus de 99 %. Ce résultat confirme non seulement de l'excellente qualité de l'échantillon étudié mais est également cohérent avec la présence d'une faible concentration d'antimoine résiduel révélée par diffraction des rayons X. En effet, cet élément ne présente pas de transition supraconductrice à pression ambiante.

Intéressons-nous désormais à l'évolution en température de la chaleur spécifique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Avant d'investiguer en détail l'état supraconducteur, plusieurs paramètres essentiels à l'étude de la supraconductivité peuvent être déduit en analysant la chaleur spécifique dans l'état normal. Dans un métal ne présentant aucun ordre magnétique, celle-ci peut s'exprimer selon la relation<sup>72</sup> :

$$C_n = C_{\text{él-n}} + C_{\text{réseau}} = \gamma_n T + \beta T^3 + \delta T^5 \quad (\text{V-17})$$

où  $C_{\text{él-n}} = \gamma_n T$  représente la contribution électronique avec  $\gamma_n$  le paramètre de Sommerfeld dans l'état normal et  $C_{\text{réseau}} = \beta T^3 + \delta T^5$  la contribution du réseau, le terme  $\delta T^5$  permettant de prendre en compte l'anharmonicité du réseau. Un ajustement des données comprises entre 3 et 10 K aboutit à des valeurs de  $\gamma_n$ ,  $\beta$  et  $\delta$  égales à  $34,2 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ ,  $0,65 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$  et  $2,6 \times 10^{-3} \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-6}$ , respectivement. La constante de couplage électron-phonon  $\lambda_{e-ph}$  peut être estimée à partir de la valeur théorique de  $N(E_F)$  et de la valeur expérimentale de  $\gamma_n$  à l'aide de l'équation (V-18) :

$$\gamma_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda_{e-ph}) \quad (\text{V-18})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , nous avons vu précédemment que  $N(E_F)$  est égal à  $141 \text{ états.Ry}^{-1}.\text{f.u.}$  ce qui conduit à  $\lambda_{e-ph} \sim 0,41$ . De plus, si nous supposons que le couplage électron-phonon est responsable de la supraconductivité dans ce

matériau, cette constante peut également être déterminée à partir de la valeur de la température critique via la formule dérivée par McMillan<sup>73</sup> :

$$T_c = \frac{\langle \omega_{ph} \rangle}{1.20} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda_{e-ph})}{\lambda_{e-ph} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{e-ph})}\right) \approx \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda_{e-ph})}{\lambda_{e-ph} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{e-ph})}\right) \quad (\text{V-19})$$

où  $\langle \omega_{ph} \rangle$  représente la fréquence moyenne des phonons,  $\theta_D$  la température de Debye et  $\mu^*$  le paramètre de Coulomb renormalisé. Toutefois, l'estimation de ce dernier est délicate. Si l'on s'intéresse à la littérature, de nombreux auteurs considèrent en fait une valeur qui est généralement comprise entre 0,1 et 0,13.<sup>74,75</sup> La température de Debye est quant à elle liée à la valeur du paramètre  $\beta$ <sup>76</sup> :

$$\theta_D = \left(\frac{12\pi^4}{5\beta} nR\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{V-20})$$

où  $n$  est le nombre d'atomes par formule chimique, égal à 10 pour le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et  $R$  la constante des gaz parfaits. Nous obtenons alors une température de Debye de 310 K en bon accord avec les valeurs déterminées à partir des mesures ultrasonores ou par diffraction des neutrons (cf. chapitre III). En considérant que la température critique est égale à 2,3 K, la formule V-7 donne une valeur comprise entre 0,47 et 0,52 pour la constante de couplage électron-phonon  $\lambda_{e-ph}$ . Ce résultat est par conséquent en très bon accord avec celui obtenu précédemment et constitue un premier indice en faveur d'une supraconductivité BCS. De plus, quelle que soit la méthode employée, la valeur de  $\lambda_{e-ph}$  suggère l'existence d'un couplage intermédiaire dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .<sup>76</sup>

Tout comme la valeur de  $\lambda_{e-ph}$ , le saut observé sur la courbe de chaleur spécifique,  $\Delta C$ , peut également fournir des indications sur le régime de couplage présent dans ce composé. En effet, une estimation du rapport sans dimension  $\Delta C / \gamma_n T_c$  aboutit à une valeur de 1,04 inférieure à la valeur BCS de 1,43, caractérisant un régime de couplage faible.<sup>77</sup> Cette valeur indique par conséquent un couplage intermédiaire en parfait accord avec l'analyse précédente, des valeurs similaires ayant été observées dans de nombreux supraconducteurs BCS.<sup>76</sup>

Passons à l'étude de l'état supraconducteur pour lequel la chaleur spécifique se

décompose également en une contribution électronique et une contribution due aux phonons. Pour des températures inférieures à la température critique, la contribution électronique,  $C_{es}$ , est régie dans le cas d'un supraconducteur BCS par l'expression<sup>77</sup> :

$$C_{es}(T) = 8,5\gamma_n T_c \exp(-1,44T_c/T) \quad (\text{V-21})$$

Ainsi, pour un supraconducteur de type *s* (BCS), la chaleur spécifique électronique décroît exponentiellement dans l'état supraconducteur.

De nombreux travaux théoriques ont développé ces aspects dans le cas de supraconducteurs exotiques pour lesquels la théorie BCS échoue à rendre compte des propriétés observées. Mentionnons notamment les supraconducteurs à haute température critique où il a été démontré que la chaleur spécifique électronique devait présenter une dépendance en  $T^2$  à basse température.<sup>78</sup>

La contribution électronique sous champ nul s'obtient en soustrayant la chaleur spécifique de réseau à la chaleur spécifique totale :

$$C_{es}(T,0) = C_p(T,0) - C_{réseau}(T,0) \quad (\text{V-22})$$

La figure V-30 représente les variations de la quantité  $C_{es}(T,0)/T$  dans la gamme de température 0,5 – 4 K. Il est important de noter que l'aire sous-tendue par la courbe dans l'intervalle 0 – 1,3 K est égale en valeur absolue à l'aire comprise entre cette même courbe et l'axe des abscisses (1,3 – 2,3 K). L'expression  $\int_0^{T_c} (C_{es}(T,0)/T)dT$  qui définit de façon mathématique l'aire totale correspond à l'entropie. Cette grandeur se trouve par conséquent conservée lors de la transition supraconductrice, résultat attendu lors d'une transition de phase du second ordre. L'évolution en température de  $C_{es}(T,0)/T$  fournit également de précieux renseignements sur la nature de la supraconductivité dans ce matériau. En effet, aucune anomalie caractéristique d'une supraconductivité à deux gaps, observée dans les composés  $\text{MgB}_2$  ou encore  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ , n'est révélée par ces mesures.<sup>65,79,80</sup> Ce résultat semble ainsi constituer un second indice suggérant une supraconductivité BCS.

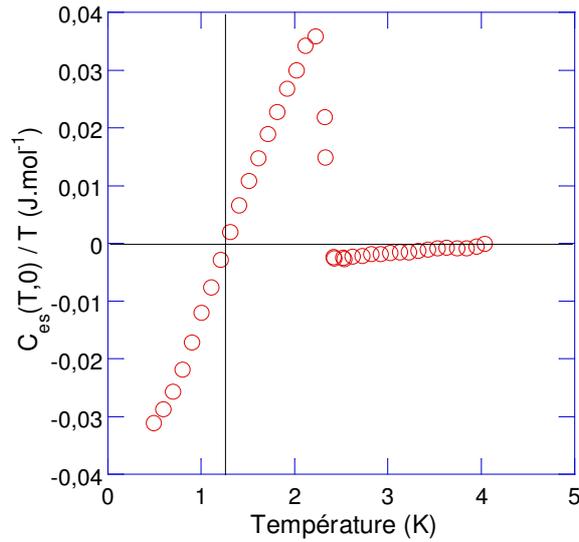


Figure V-30 : Dépendance en température de la quantité  $C_{es}(T,0)/T$  indiquant l'absence d'anomalie à très basse température. La ligne verticale correspond à une température de 1,3 K.

La nature du gap supraconducteur peut également être déterminée en reportant l'évolution de  $C_{es}(T,0)/\gamma_n T_c$  en fonction de  $T_c/T$  sur une échelle logarithmique (figure V-31).<sup>77</sup> Dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , la dépendance exponentielle de la chaleur spécifique peut alors être très clairement visualisée pour des valeurs de  $T_c/T$  comprises entre 1 et 2,8, valeurs correspondant à la gamme de température 0,7 – 2,2 K.

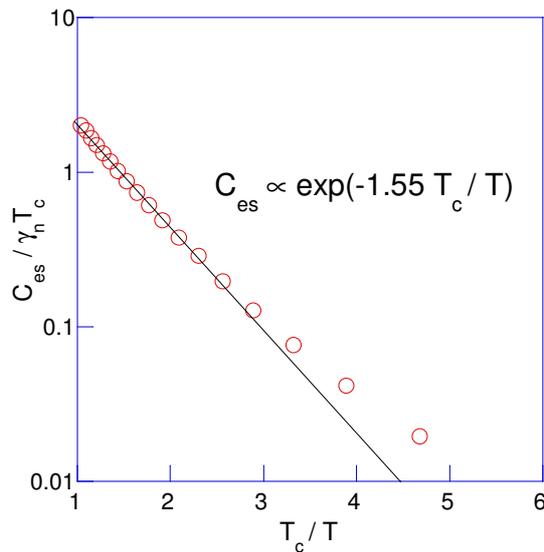


Figure V-31 : Evolution de la chaleur spécifique électronique.

Un ajustement de nos données dans cet intervalle de température fournit la relation  $C_{es} / \gamma_n T_c = 9,83 \exp(-1,55 T_c / T)$  qui est en bon accord avec l'expression V-21 issue

de la théorie BCS.<sup>27</sup> A l'instar de la valeur de la constante de couplage électron-phonon et du paramètre  $\Delta C / \gamma_n T_c$ , les constantes légèrement plus élevées que nous avons obtenues plaident en faveur d'un couplage intermédiaire. De plus, ce résultat démontre sans ambiguïté l'absence de nœud au sein du gap supraconducteur<sup>81</sup> et par conséquent se trouve être en très net désaccord avec l'interprétation de Dmitriev et coll.<sup>63,64</sup> Notons que la légère déviation qui survient à très basse température pourrait être liée à la présence d'impuretés. Toutefois, très récemment, Bukowski et coll.<sup>82</sup> ont interprété cette déviation comme une preuve de l'anisotropie du gap. Afin de couvrir la gamme de température 0,4 – 2,2 K, ces auteurs ont modélisé l'évolution de  $C_{es}(T,0) / \gamma_n T_c$  en considérant la présence de deux gaps supraconducteurs. Cependant, il nous semble difficile de concilier cette hypothèse avec la dépendance en température du rapport  $C_{es}(T,0) / T$ . De plus, nous allons voir que l'analyse de la chaleur spécifique sous champ magnétique suggère également une supraconductivité de type BCS.

En effet, la dépendance de  $C_{es}$  en fonction du champ magnétique apporte également de précieuses informations quant à la nature du gap supraconducteur. Si un gap isotrope apparaît dans le cas d'un supraconducteur de type *s*, d'autres géométries ont été proposées pour expliquer les propriétés pour le moins surprenantes des supraconducteurs exotiques. Sans entrer dans les détails, citons les gaps anisotropes ou présentant des nœuds (c'est-à-dire une absence de gap dans certaines directions cristallographiques).<sup>81,83,84</sup>

En fonction du champ magnétique,  $C_{es}$  s'exprime par la relation  $C_{es} = \gamma(H)T$  où  $\gamma(H)$  est le paramètre de Sommerfeld sous champ magnétique. La théorie montre que  $\gamma(H)$  doit varier linéairement en fonction du champ pour un supraconducteur de type *s* et varier comme  $H^{1/2}$  pour une supraconductivité à deux gaps ou nodale.<sup>81</sup>

Les figures V-32a et V-32b représentent  $C_p(T, H) / T$  en fonction de  $T^2$  pour différents champs magnétiques. De façon évidente, la supraconductivité est progressivement supprimée au fur et à mesure que l'intensité du champ magnétique augmente, caractéristique classant le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  parmi les supraconducteurs de type II.<sup>72</sup> Notons également que pour un champ magnétique donné, l'entropie est conservée lors de la transition supraconductrice. Cette dernière ne peut plus être distinguée pour des champs supérieurs à 1,7 T. De ce fait, cette valeur correspond au champ critique  $H_{c2}$  et se trouve être en excellent accord avec celle

obtenue par Bukowski et coll.<sup>8</sup>

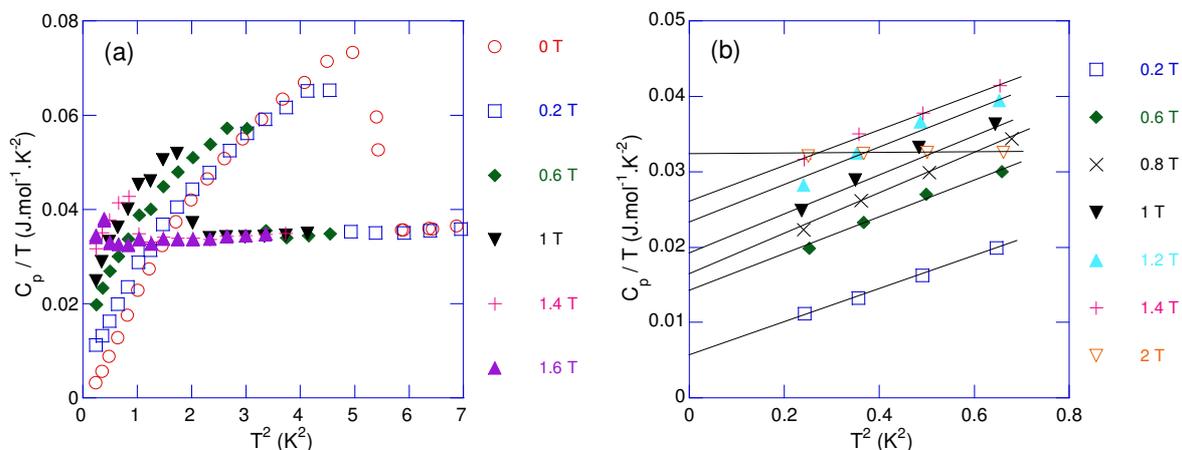


Figure V-32 : (a) Evolution de  $C_p / T$  en fonction de  $T^2$  pour différents champs magnétiques. (b) Agrandissement de la région correspondant aux très basses températures qui souligne l'extrapolation linéaire à 0 K de  $C_p / T$ .

Cette analyse permet d'estimer la constante de Sommerfeld  $\gamma$  pour un champ donné. Par souci de clarté,

l'ensemble des données obtenues n'a pas été représenté sur ces figures.

La dépendance en champ magnétique du paramètre de Sommerfeld  $\gamma(H)$  peut être déterminée à partir d'une extrapolation linéaire des données de 1,5 à 0 K (cf. figure V-32b). En effet, à très basse température,  $C_p(T, H)/T$  s'exprime selon la relation :

$$\frac{C_p(T, H)}{T} = \gamma(H) + \beta T^2 \quad (\text{V-23})$$

A la figure V-33 ont été portées les valeurs de  $\gamma$  qui correspondent à l'interception de chaque droite avec l'axe des ordonnées pour un champ magnétique donné. Notons que sous champ nul, nous obtenons une valeur très proche de zéro qui atteste une nouvelle fois de l'excellente qualité cristalline de notre échantillon. L'évolution de  $\gamma$  en fonction de  $H$  est très clairement linéaire jusqu'à 1,7 T, champ à partir duquel  $\gamma$  devient constant et égal à  $\gamma_n$ . Cette variation fournit une preuve supplémentaire de la validité de la théorie BCS pour décrire les propriétés supraconductrices du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .<sup>81</sup>

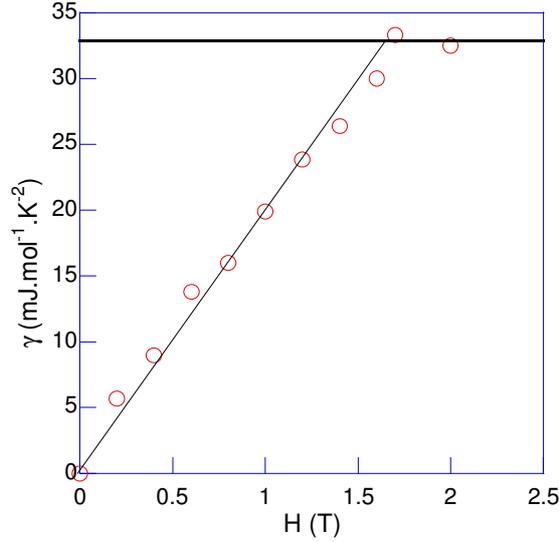


Figure V-33 : Dépendance de  $\gamma$  en fonction du champ magnétique appliqué.

La dépendance en température du deuxième champ critique  $H_{c2}$  est également une caractéristique pouvant traduire le caractère exotique d'un supraconducteur.<sup>65,85,86</sup> Afin de construire cette courbe, nous avons déterminé pour chaque champ investigué, la température à laquelle survient la transition supraconductrice. D'un point de vue théorique, il est possible de rendre compte de cette dépendance à l'aide des expressions développées pour un supraconducteur BCS de type II par Werthamer, Helfand et Hohenberg (WHH)<sup>87</sup> :

$$\ln \frac{1}{t} = \left( \frac{1}{2} + \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma} \right) \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\bar{h} + \frac{1}{2}\lambda_{so} + i\gamma}{2t} \right) + \left( \frac{1}{2} - \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma} \right) \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\bar{h} + \frac{1}{2}\lambda_{so} - i\gamma}{2t} \right) - \psi \left( \frac{1}{2} \right) \quad (\text{V-24})$$

où  $\psi$  est la fonction digamma définie par l'équation :

$$\Psi(x) = \frac{d(\log(\Gamma(x)))}{dx} \quad (\text{V-25})$$

avec  $\Gamma(x)$  la fonction intégrale gamma définie par  $\Gamma(a) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{a-1} dt$ .  $t$  et  $\bar{h}$  représentent les

variables réduites ayant pour expressions respectives  $T/T_c$  et  $\frac{4}{\pi^2} \frac{H_{c2}}{(-dH_{c2}/dt)_{t=1}}$  avec

$dH_{c2}/dt|_{t=1}$  la pente de la tangente à  $T = T_c$  de la courbe expérimentale de  $H_{c2}$  en fonction de  $t$  et  $\gamma = \left( (\alpha \bar{h})^2 - 1/4(\lambda_{so})^2 \right)^{1/2}$  avec  $\alpha$  et  $\lambda_{so}$  le moment magnétique de spin des électrons et le couplage spin-orbite, respectivement. De plus, la valeur du deuxième champ critique à 0 K peut être estimée à partir de la relation suivante<sup>87</sup> :

$$H_{c2}(0) = -0.69T_c dH_{c2}/dT|_{T_c} \quad (V-26)$$

En négligeant  $\alpha$  et  $\lambda_{so}$ , l'expression (V-24) devient :

$$\ln \frac{1}{t} = \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\bar{h}}{2t} \right) - \psi \left( \frac{1}{2} \right) \quad (V-27)$$

A partir des paramètres expérimentaux  $dH_{c2}/dt|_{t=1}$  et  $T_c$  ainsi que théorique  $H_{c2}(0)$ , qui ont pour valeurs respectives  $-1,24 \text{ T.K}^{-1}$ ,  $2,3 \text{ K}$  et  $2 \text{ T}$ , nous avons déterminé les dépendances expérimentale et théorique de  $H_{c2}$  en fonction de la température (figure V-34). Nous pouvons constater un excellent accord entre la théorie WHH et les données expérimentales, un faible écart n'apparaissant qu'à très basse température. Si ce type de désaccord entre théorie et expérience a déjà été obtenu pour des supraconducteurs BCS, gardons à l'esprit que nous n'avons pas pris en considération les paramètres  $\alpha$  et  $\lambda_{so}$  qui pourraient ne pas être négligeables dans ce matériau. Bien qu'il soit possible d'ajuster plus finement la courbe expérimentale à partir de la relation (V-24) afin d'estimer l'un de ces deux voire ces deux paramètres, l'accord de nos mesures avec la théorie WHH souligne une fois de plus la présence d'une supraconductivité classique de type BCS dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Notons que la valeur théorique de  $H_{c2}(0)$  confirme également la supraconductivité de type II caractérisant ce matériau. En effet, cette valeur satisfait la relation  $H_{c2}(0) \leq H_p(0)$  où  $H_p(0)$  est le champ magnétique limite de Pauli donné par l'équation  $H_p(0) = 1,84T_c$  et valant ici  $4,2\text{T}$ .<sup>88</sup>

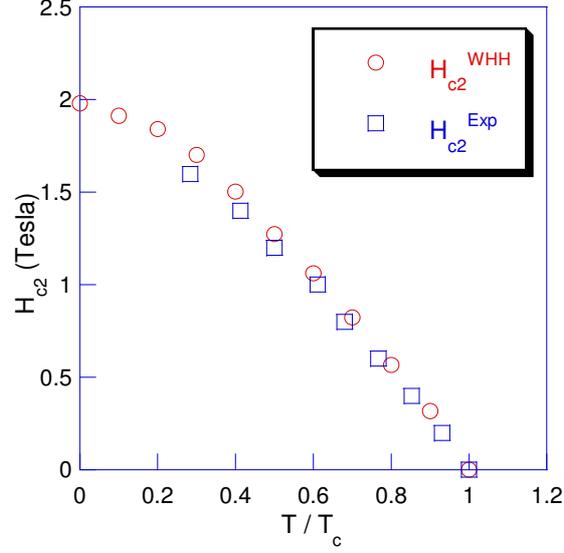


Figure V-34 : Evolution en température du deuxième champ critique  $H_{c2}$ .

Pour terminer l'analyse de la supraconductivité du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , quelques paramètres caractérisant l'état supraconducteur peuvent être calculés à partir des valeurs de  $T_c$ ,  $\gamma_n$  et  $H_{c2}(0)$ . Si l'on se place dans la limite 'impure' pour un supraconducteur de type II, le champ critique thermodynamique  $H_c(0)$  et le premier champ critique  $H_{c1}(0)$  à 0 K, la longueur de cohérence  $\xi_{GL}(0)$ , la longueur de pénétration  $\lambda_{GL}(0)$  et le paramètre  $\kappa$  de Ginzburg-Landau ont pour expression<sup>89</sup> :

$$H_c(0) = 4,23\gamma_n^{1/2}T_c \quad (\text{V-28})$$

$$H_{c1}(0) = \frac{H_c(0)\ln\kappa}{\sqrt{2}\kappa} \quad (\text{V-29})$$

$$\xi_{GL}(0) = \left( \frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}(0)} \right)^{1/2} \quad (\text{V-30})$$

$$\lambda_{GL}(0) = \kappa \xi_{GL}(0) \quad (\text{V-31})$$

$$\kappa = \frac{H_{c2}(0)}{\sqrt{2}H_c(0)} \quad (\text{V-32})$$

Nous avons obtenu 0,05 T, 40 mT, 128 Å, 3600 Å et 28 pour  $H_c(0)$ ,  $H_{c1}(0)$ ,  $\xi_{GL}(0)$ ,  $\lambda_{GL}(0)$  et  $\kappa$ , respectivement. Toutes ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par Bukowski et coll. sur des échantillons polycristallins.<sup>82</sup>

L'ensemble des propriétés que nous avons observées suggère la présence d'une supraconductivité de type BCS dans ce composé. Cette conclusion est également corroborée par une analyse basée sur la spectroscopie muonique et qui concerne aussi bien la dépendance en température du taux de relaxation réseau-spin nucléaire que l'évolution en température de la longueur de pénétration d'un champ magnétique  $\lambda(T)$ .<sup>50,90</sup> Notons enfin qu'une étude très récente fait état d'une augmentation spectaculaire de la température critique qui atteint 7,5 K lorsque le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  est synthétisé non plus sous forme massive mais sous forme de film.<sup>91</sup> Cette très nette augmentation a été imputée par ces auteurs à des effets de contraintes internes. A ce titre, mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon monocristallin sous haute pression pourrait confirmer ce phénomène tout en apportant des indices supplémentaires quant à son origine.

Nous venons d'étudier en détail la structure de bande électronique, les propriétés de transport ainsi que les propriétés supraconductrices de notre composé de référence  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  dans une large gamme de température. Que ce soit les propriétés thermoélectriques, les propriétés galvanomagnétiques ou magnétiques, chacune d'entre elles reflètent ou suggèrent la présence d'un gap de spin dans le spectre des excitations magnétiques de ce matériau. Toutefois, le caractère métallique de ce composé implique un facteur de mérite adimensionnel bien trop faible par rapport aux matériaux thermoélectriques conventionnels. Par conséquent, il est nécessaire d'optimiser ses propriétés de transport par le biais de substitutions sur le site de l'antimoine ou sur le site du molybdène. Les substitutions de l'antimoine par du tellure et du molybdène par du ruthénium sont les premières possibilités que nous allons étudier afin d'augmenter le facteur adimensionnel  $ZT$ .

## II) Structure électronique, propriétés de transport et propriétés magnétiques des composés $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ et $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$

Le principal objectif que nous avons poursuivi au cours de toute notre étude concernait l'optimisation des propriétés thermoélectriques du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . L'étude de sa structure de bande a montré que le niveau de Fermi se situe dans les bandes de valence à proximité de la bande interdite. De ce fait, l'apport de deux électrons par formule chimique devrait entraîner une transition d'un état métallique vers un état semi-conducteur et conduire à une amélioration significative des propriétés thermoélectriques. De nombreuses similitudes existent entre les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ , aussi bien au niveau des évolutions en température des différentes propriétés de transport que des mécanismes fondamentaux qui les régissent. Ceci justifie de procéder à l'étude simultanée des propriétés thermoélectriques et magnétiques de ces deux séries d'échantillons. Afin de mieux cerner l'impact du tellure et du ruthénium sur la structure de bande du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , nous avons décidé d'aborder cette deuxième partie par une analyse détaillée de l'évolution de cette dernière lorsque la teneur en élément de substitution s'accroît. Nous présenterons ensuite les propriétés de transport et les propriétés magnétiques des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ .

### II-1) Structure de bande électronique

Si la structure de bande du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  a été calculée avec la méthode KKR, celle-ci est inadaptée dans le cas des matériaux substitués au tellure et au ruthénium. En effet, une concentration en Te ou Ru non nulle brise l'ordre parfait du cristal binaire par le biais d'une répartition aléatoire des atomes sur le site sur lequel s'effectue la substitution. Afin de tenir compte de ce désordre chimique, nous avons eu recours à la méthode KKR-CPA (Coherent Potential Approximation).<sup>6,7</sup> Nous avons vu au chapitre III que les atomes de tellure se situaient préférentiellement sur le site Sb1 grâce à la diffraction des neutrons. Nous avons par conséquent également tenu compte de cette préférence de site dans nos calculs. Notons que lors de tous nos calculs, nous avons utilisé les paramètres cristallographiques expérimentaux.

Avant de présenter nos résultats, nous allons revenir sur la préférence des atomes de tellure pour le site Sb1 en considérant les énergies des sites Sb1 et Sb2. En effet, cette analyse permet de justifier cette préférence, tout du moins d'un point de vue théorique. Afin de valider

notre démarche, nous avons également entrepris une analyse similaire sur les composés  $\text{Re}_3\text{As}_{7-x}\text{Ge}_x$  où la préférence des atomes de germanium pour le site As2 a été clairement mise en évidence expérimentalement.<sup>92</sup>

Dans le but de pouvoir clairement observer de faibles écarts entre les énergies des sites Sb1 et Sb2, nous avons choisi de considérer la différence entre l'énergie correspondant à une répartition aléatoire du tellure sur les deux sites (formule chimique  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{3-y}\text{Te}_y\text{Sb}_{4-z}\text{Te}_z$ ) et l'énergie d'un des deux sites (formules chimiques  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{3-y}\text{Te}_y\text{Sb}_4$  pour le site Sb1 et  $\text{Mo}_3\text{Sb}_3\text{Sb}_{4-z}\text{Te}_z$  pour le site Sb2). Dans le cas d'une distribution aléatoire des atomes de tellure sur les deux sites ( $\text{Mo}_3\text{Sb}_{3-y}\text{Te}_y\text{Sb}_{4-z}\text{Te}_z$ ), il est important de prendre en compte la différence de stoechiométrie qui existe entre ces derniers. Par conséquent, nous nous sommes intéressés aux compositions qui satisfont la relation  $z = \frac{3}{4}y$ . La figure V-35 représente les différences d'énergie obtenues en fonction de la concentration en tellure.

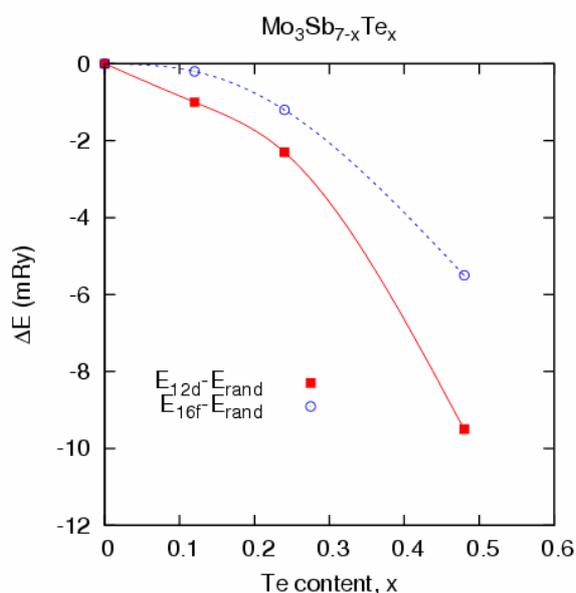


Figure V-35 : Différence d'énergie entre l'énergie des sites 12d (Sb1) et 16f (Sb2) et la configuration aléatoire  $E_{rand}$  (tellure sur les deux sites Sb1 et Sb2) pour les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ .

Nous pouvons observer que cette différence devient de plus en plus grande lorsque la teneur en tellure augmente. La différence d'énergie, bien qu'exprimée en mRy, est significative et ce même pour de faibles teneurs en tellure. Par conséquent, ces calculs indiquent que le site Sb1 est plus favorable d'un point de vue énergétique que le site Sb2 et sont ainsi en excellent accord avec les résultats issus de l'étude de diffraction des neutrons.

Les résultats des calculs complémentaires sur les composés de type  $\text{Re}_3\text{As}_{7-x}\text{Ge}_x$  sont illustrés sur la figure V-36. Ceux-ci révèlent bien une très nette préférence des atomes de germanium pour le site As2 quelle que soit la concentration en germanium considérée, en excellent accord avec les données expérimentales.

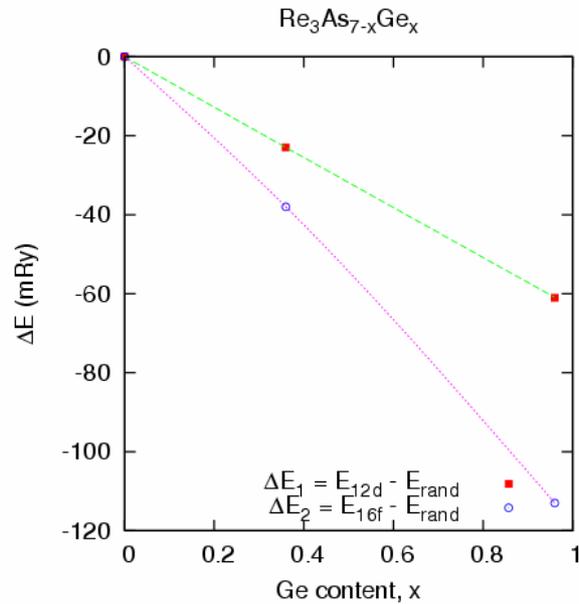


Figure V-36 : Différence d'énergie entre la configuration aléatoire  $E_{\text{rand}}$  (tellure sur les deux sites As1 et As2) et l'énergie des sites 12d (As1) et 16f (As2) pour les composés  $\text{Re}_3\text{As}_{7-x}\text{Ge}_x$ .

Afin de tenter de comprendre l'origine de cette préférence de site, tout du moins d'un point de vue électronique, nous nous sommes intéressés aux densités d'états partielles des atomes de tellure et de germanium lorsque ceux-ci se situent sur le site 12d ou 16f (cf. figures V-37 et V-38). Dans le cas des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  (cf. figure V-37), la densité d'états partielle au niveau de Fermi des atomes d'antimoine est plus élevée sur le site 12d que sur le site 16f. La contribution des atomes de tellure est en revanche sensiblement identique quel que soit le site considéré. Par conséquent, il est énergétiquement plus favorable de substituer les atomes d'antimoine sur le site 12d que sur le site 16f. Ce gain en énergie est du reste rendu possible par le décalage vers de plus faibles énergies de l'ensemble du spectre des atomes de tellure sur le site 12d. Ces deux caractéristiques semblent ainsi être à l'origine de la baisse la plus importante de l'énergie totale du système lorsque les atomes de tellure se situent sur le site 12d et par conséquent de la préférence de site observée par diffraction des neutrons.

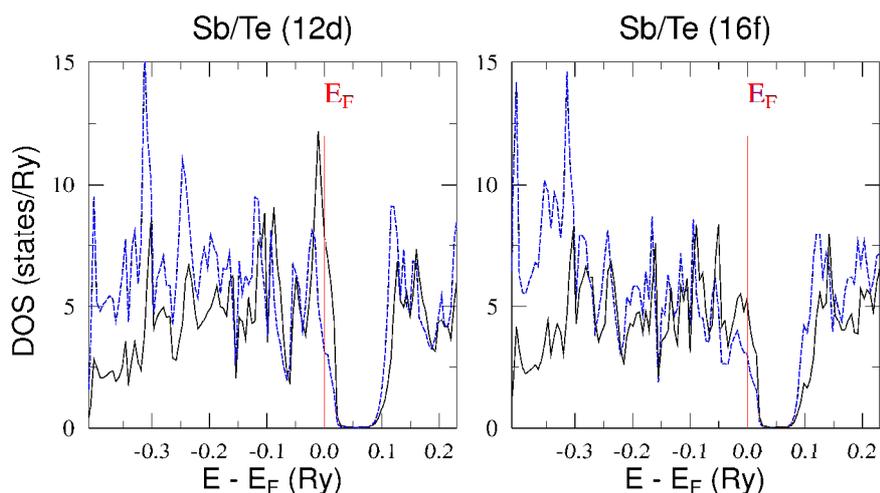


Figure V-37 : Densités d'états partielles des atomes d'antimoine (ligne pleine noire) et de tellure (ligne pointillée bleue) sur les sites 12*d* et 16*f*.

Les composés  $\text{Re}_3\text{As}_{7-x}\text{Ge}_x$  présentent des caractéristiques différentes (cf. figure V-38). En effet, quel que soit le site sur lequel se situent les atomes de germanium, la densité d'états au niveau de Fermi est peu différente. En revanche, si l'on regarde attentivement le bord des bandes de valence, nous pouvons clairement distinguer un pic de densité d'états très prononcé relatif aux atomes de germanium sur le site 12*d*. Ce pic contribue fortement à l'énergie totale du système et il apparaît que la substitution sur le site 16*f* est dans ce cas énergétiquement plus favorable. Par conséquent, ces calculs théoriques corroborent les résultats expérimentaux de Soheilnia et coll.<sup>92</sup>

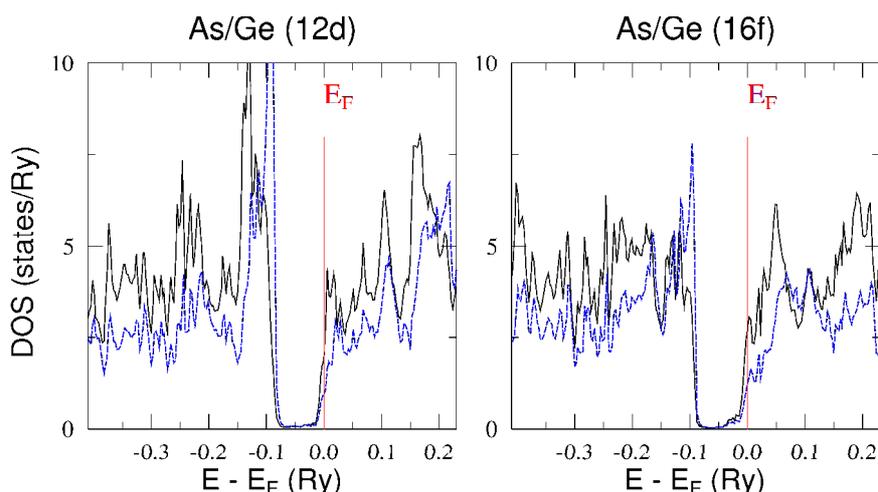


Figure V-38 : Densités d'états partielles des atomes d'arsenic (ligne pleine noire) et de germanium (ligne pointillée bleue) sur les sites 12*d* et 16*f*.

Revenons à présent sur les résultats des calculs KKR-CPA relatifs aux composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . La figure V-39 représente l'évolution de la densité d'états totale des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  en fonction de la concentration en tellure. Nous pouvons noter principalement deux régions distinctes délimitées par une concentration en tellure égale à 1. Si pour  $x < 1$  la densité d'états totale diminue très légèrement, pour  $x > 1$  la diminution est beaucoup plus marquée au fur et à mesure que l'on se rapproche de  $x = 2$ . Pour cette teneur, qui correspond à l'ajout de deux électrons par formule chimique, la densité d'états totale s'annule indiquant le passage vers un état semi-conducteur. La très nette diminution observée provient notamment de la forte chute de la densité d'états partielle des atomes de molybdène, les densités d'états associées aux atomes Sb1 et Sb2 présentant de faibles variations en fonction de la concentration de tellure.

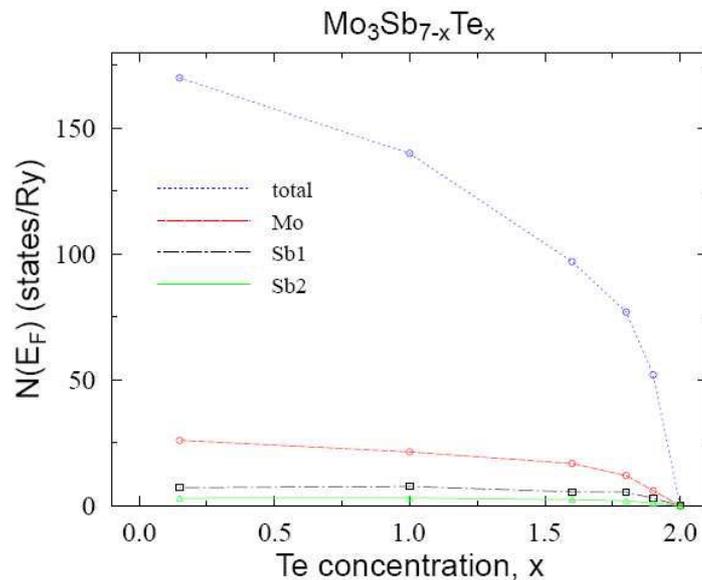


Figure V-39 : Evolution de la densité d'états totale et des densités d'états partielles de chaque atome au niveau de Fermi en fonction de la concentration de tellure.

Ces observations restent valables dans le cas des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  dont l'évolution de la densité d'états en fonction de la teneur en ruthénium est représentée figure V-40. Seul le comportement pour de faibles valeurs de  $y$  est différent. En effet, comme nous pouvons aisément le constater, la densité d'états diminue de façon relativement linéaire au fur et à mesure que la fraction de ruthénium augmente. Cette diminution provient également d'une forte diminution de la contribution des atomes de molybdène. Pour une concentration de  $y = 1$ , deux électrons par formule chimique sont apportés et toutes les contributions s'évanouissent : le niveau de Fermi entre dans le gap et le matériau atteint alors un état semi-conducteur.

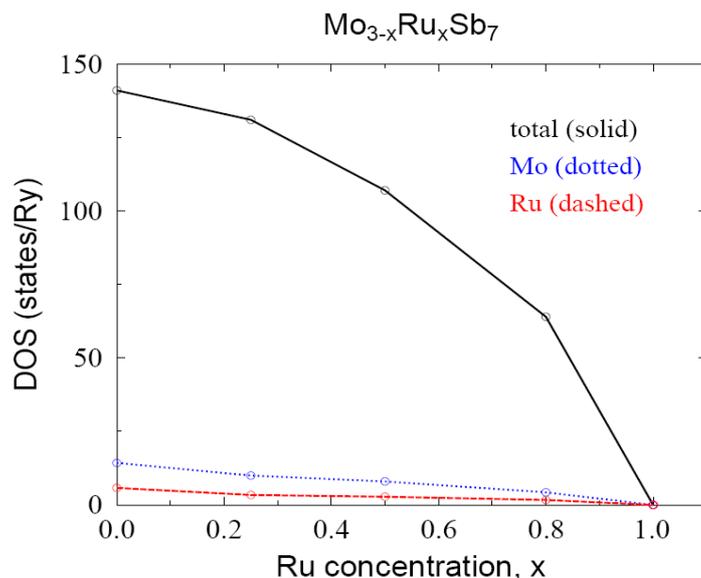


Figure V-40 : Evolution de la densité d'états totale et des densité d'états partielles au niveau de Fermi en fonction de la concentration de ruthénium.

La présence de tellure ou de ruthénium dans la structure implique un apport d'électrons dont le principal effet est de déplacer le niveau de Fermi vers le sommet des bandes de valence comme l'attestent les figures V-41a, V-41b et V-42. En effet, la forme globale des bandes qui se situent au voisinage de la bande interdite se trouve peu modifiée lorsque la concentration en tellure ou en ruthénium augmente : nous sommes par conséquent en présence d'un schéma de bande rigide.

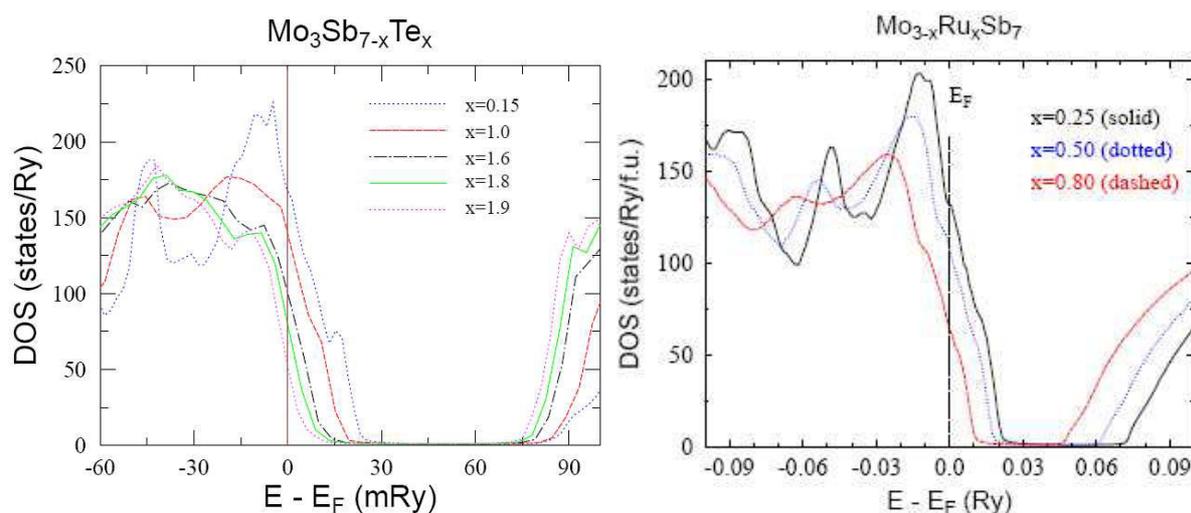


Figure V-41a : Evolution des bandes de valence des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  en fonction de la concentration en tellure et en ruthénium, respectivement.

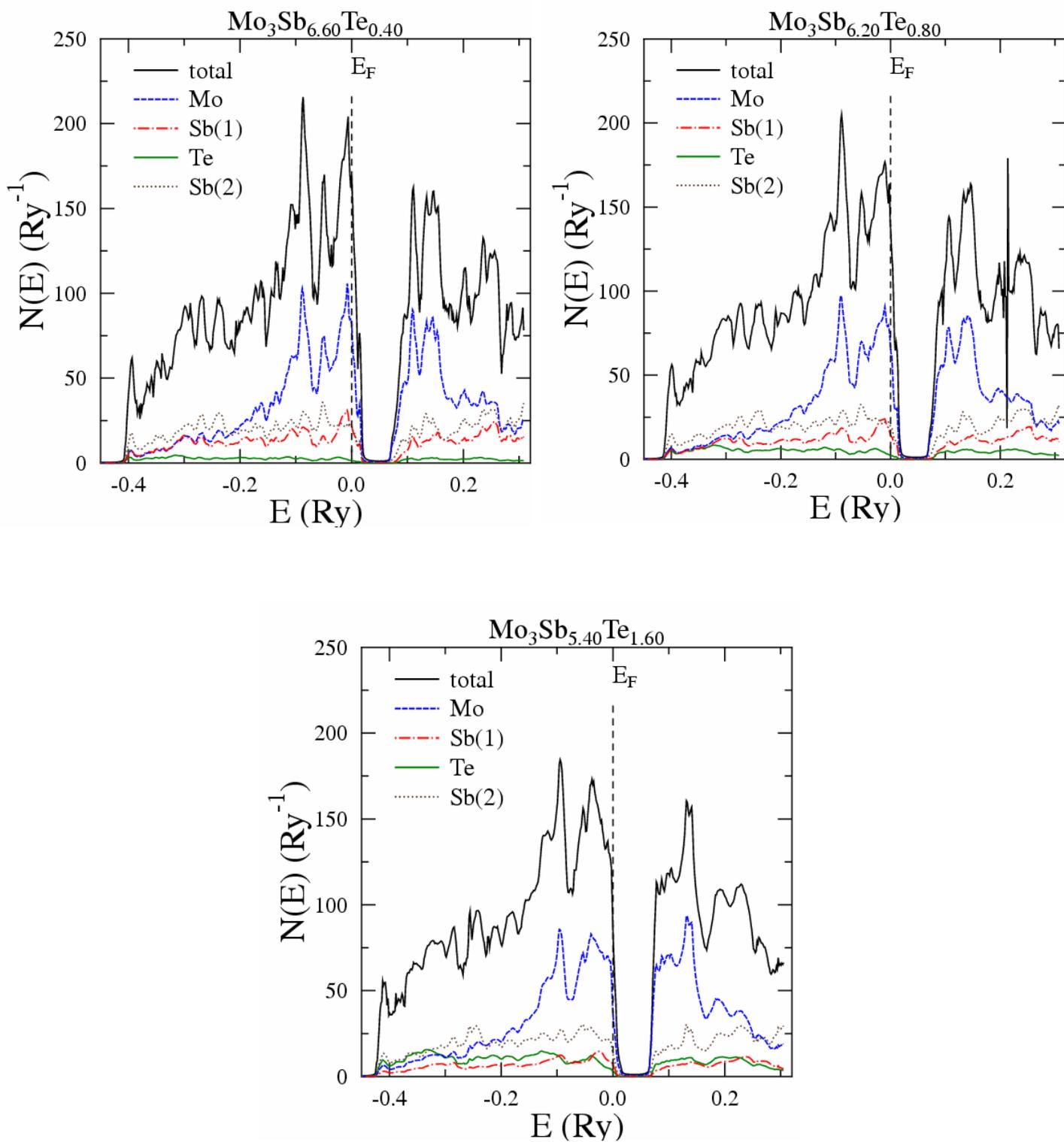


Figure V-41b : Evolution de la position du niveau de Fermi des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  en fonction de la concentration en tellure. Le niveau de Fermi  $E_F$  est symbolisé par la ligne en pointillée. Les contributions des atomes de molybdène, de ruthénium et d'antimoine sont également représentées.

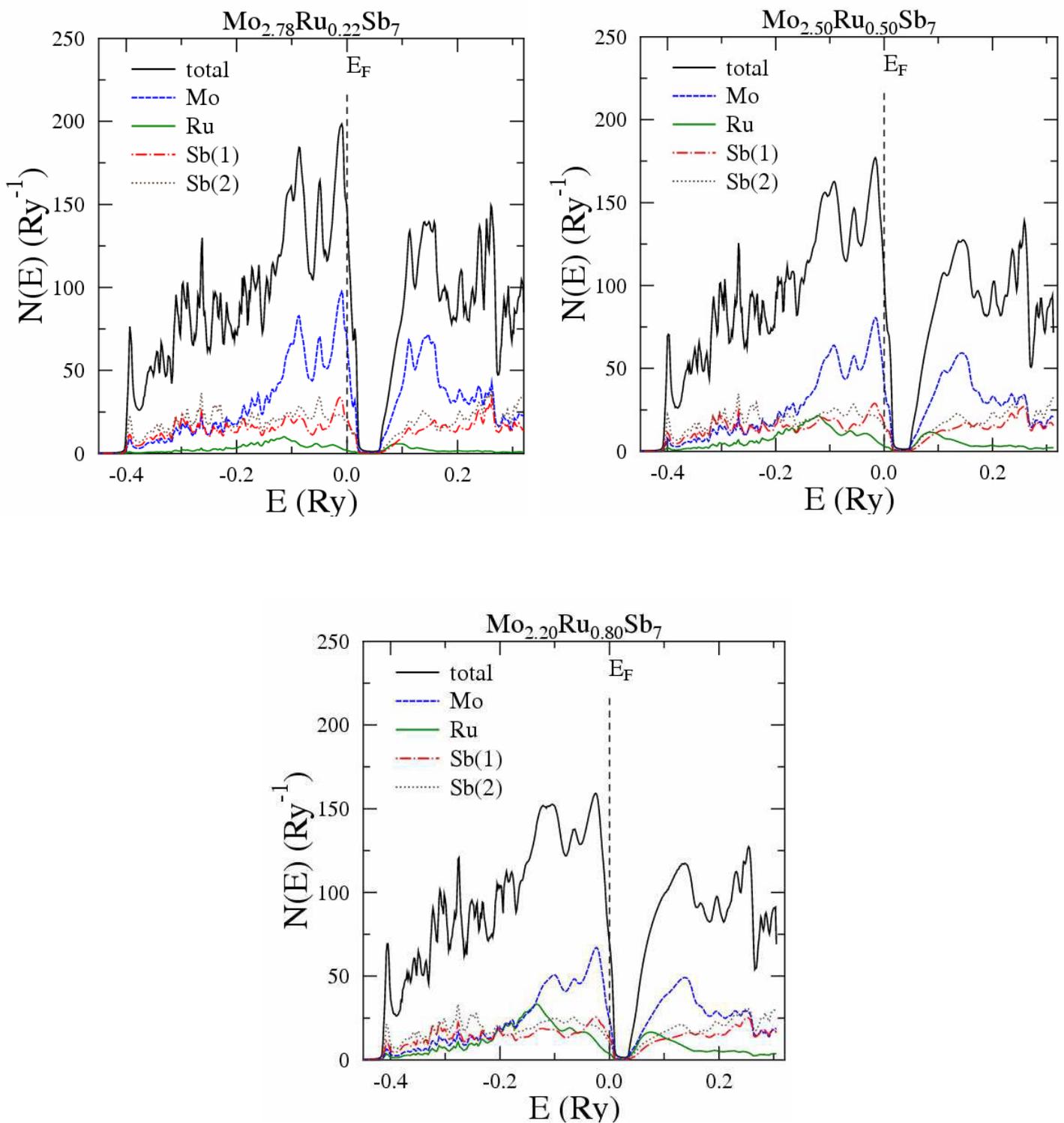


Figure V-42 : Evolution de la position du niveau de Fermi des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  en fonction de la concentration en ruthénium. Le niveau de Fermi  $E_F$  est symbolisé par la ligne en pointillée. Les densités d'états partielles des atomes de molybdène, de ruthénium et d'antimoine sont également représentées.

Afin de préciser l'impact de ces deux substitutions sur le pouvoir thermoélectrique, nous avons estimé le terme  $\alpha/T$  pour différentes concentrations en tellure et en ruthénium (cf. tableaux V-3 et V-4). Ces résultats suggèrent une nette augmentation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la teneur en élément de substitution.

Concentration en tellure $x$	Pente du terme $\alpha/T$ ( $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-2}$ )	Pouvoir thermoélectrique à 100 K ( $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )
1	0,18	18
1,6	0,31	31
1,8	0,40	40

Tableau V-3 : Evaluation de la pente du terme  $\alpha/T$  en fonction de la concentration en tellure (concentration réelle). Les valeurs théoriques du pouvoir thermoélectrique à 100 K sont également mentionnées.

Concentration en ruthénium $y$	Pente du terme $\alpha/T$ ( $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-2}$ )	Pouvoir thermoélectrique à 100 K ( $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )
0,25	0,92	9,2
0,5	0,15	15
0,8	0,19	19

Tableau V-4 : Evaluation de la pente du terme  $\alpha/T$  en fonction de la concentration en ruthénium (concentration réelle). Les valeurs théoriques du pouvoir thermoélectrique à 100 K sont également mentionnées.

Enfin, l'évolution de la structure de bande lorsque l'on substitue de l'antimoine par du tellure ou du molybdène par du ruthénium se reflète également sur les courbes de dispersion qui sont explicitées figure V-43 pour les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$ . La présence de tellure ou de ruthénium implique un déplacement du niveau de Fermi vers le bord des bandes de valence. Si l'insertion de ruthénium ne modifie que très faiblement la forme de ces dernières, la substitution de l'antimoine par du tellure provoque une évolution plus complexe de celles-ci. En effet, nous pouvons constater l'absence de contribution au niveau de Fermi au point  $\Gamma$  qui, rappelons-le correspond au centre de la première zone de Brillouin. De plus, les bandes très aplaties qui caractérisent le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  (cf. figure V-1) laissent place à des bandes de forme parabolique au point H.

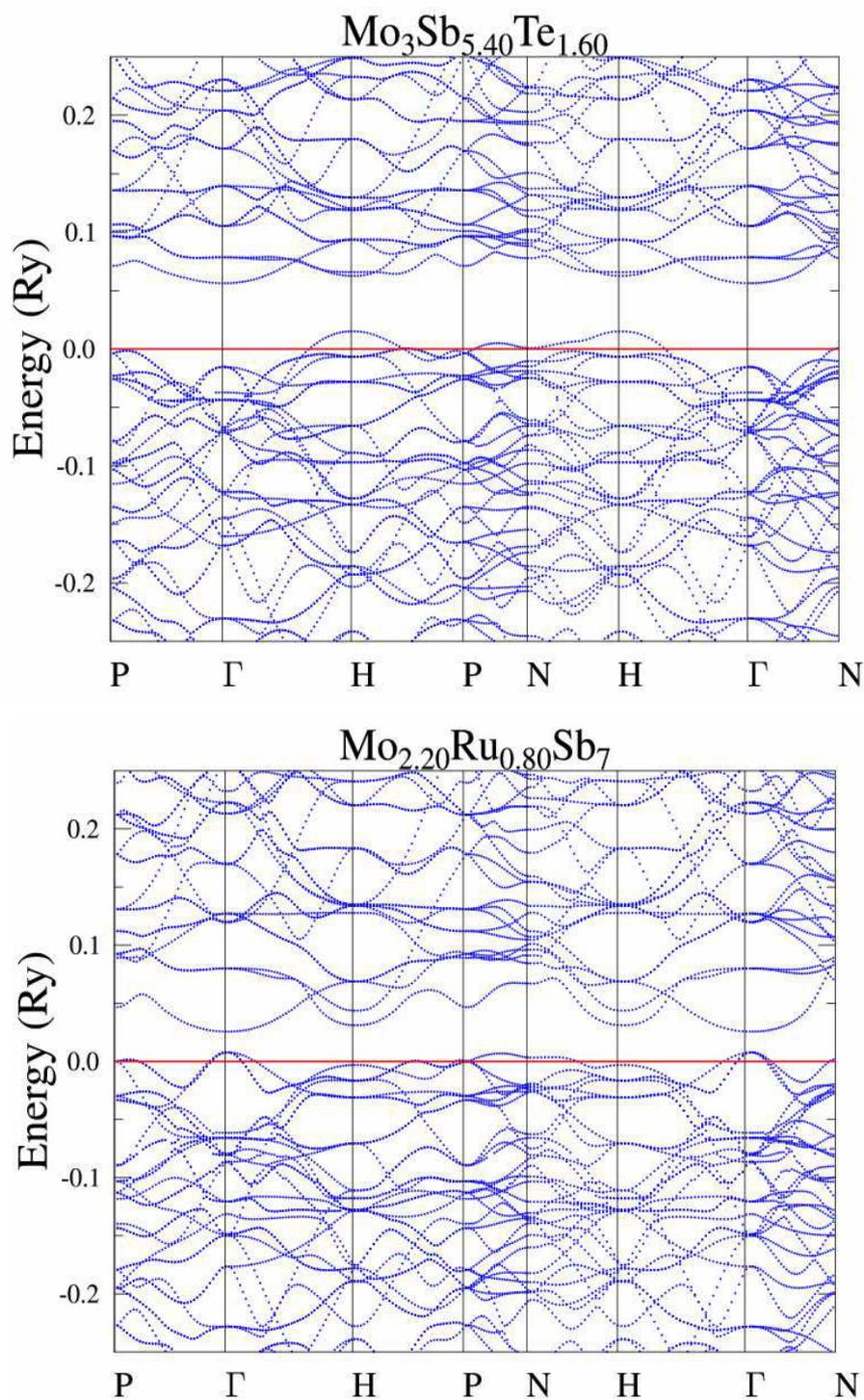


Figure V-43 : Courbes de dispersion des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.4}\text{Te}_{1.6}$  et  $\text{Mo}_{2.2}\text{Ru}_{0.8}\text{Sb}_7$ . L'insertion de ruthénium et de tellure se traduit par un déplacement rigide du niveau de Fermi vers le bord des bandes de valence.

Afin de confirmer expérimentalement les prédictions concernant notamment le pouvoir thermoélectrique, nous allons désormais nous focaliser sur les propriétés de transport à basse température des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ .

## II-2) Propriétés thermoélectriques des composés $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ et $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ à basse température

L'étude de la structure de bande des deux séries de composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  a montré que la présence de tellure ou de ruthénium devait avoir un impact très important sur leurs propriétés de transport notamment électriques. Par conséquent, nous avons décidé de débiter ce paragraphe par une étude approfondie de ces dernières.

Sur les figures V-44a et V-44b sont illustrées les dépendances en température de la résistivité électrique de nos deux séries d'échantillons  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour des teneurs réelles  $x = 0, 1, 1,6$  et  $1,8$  et  $y = 0, 0,22, 0,5$  et  $0,8$ , respectivement.

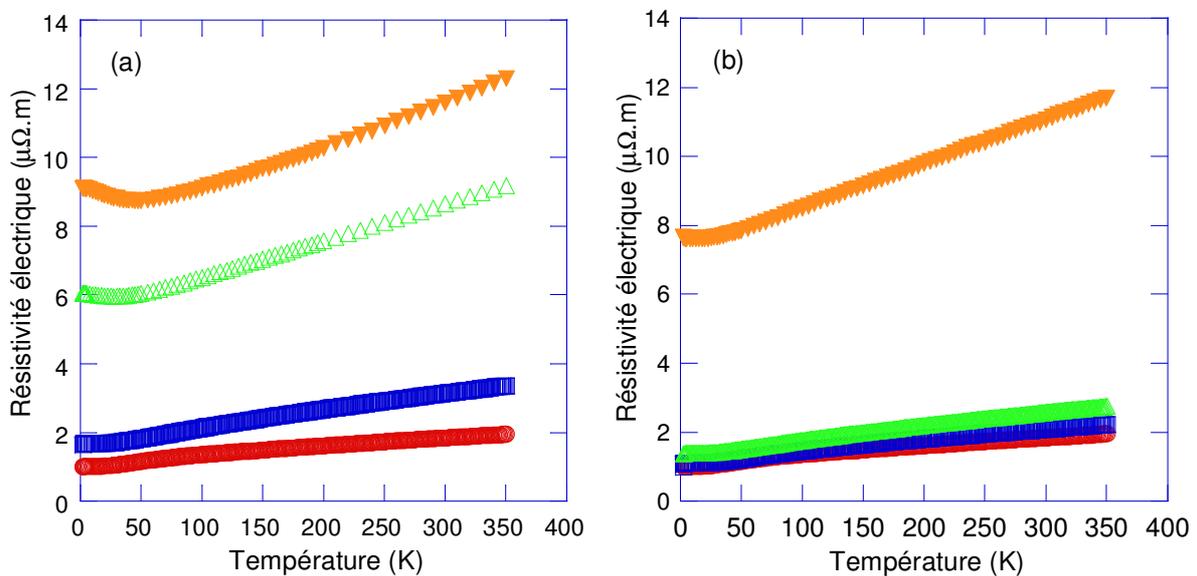


Figure V-44 : Evolution en température de la résistivité électrique des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $x = 0$  ( $\circ$ ),  $x = 1$  ( $\square$ ),  $x = 1,6$  ( $\triangle$ ) et  $x = 1,8$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour  $y = 0$  ( $\circ$ ),  $y = 0,25$  ( $\square$ ),  $y = 0,5$  ( $\triangle$ ) et  $y = 0,8$  ( $\nabla$ ).

De façon évidente, nous pouvons constater que la résistivité électrique augmente lorsque  $x$  ou  $y$  augmentent et ce, quelle que soit la température. D'autre part, pour  $T > 50$  K, la résistivité électrique augmente avec la température pour les composés  $x = 1,6$  et  $1,8$  et  $y = 0,8$ , caractéristique trahissant un comportement métallique. Les valeurs de la résistivité électrique à 300 K de l'ensemble des matériaux étudiés sont rassemblées dans le tableau V-5. Notons que la très nette différence qui existe entre les valeurs observées pour le composé  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  et les autres composés au ruthénium peut être imputable à une plus faible densité.

Cependant, des différences notables existent au sein de ces deux séries de matériaux. En effet, de fortes concentrations en tellure ou en ruthénium se traduisent par un comportement très différent. Que ce soient les composés  $x = 1,6$  et  $x = 1,8$  ou le composé  $y = 0,8$ , chacun d'entre eux se distingue par une diminution de la résistivité électrique à basse température lorsque la température augmente suivie d'un minimum dont la position dépend de l'échantillon étudié. La résistivité électrique présente ensuite une variation linéaire jusqu'à 350 K. Bien que ces résultats ne révèlent pas de comportement semi-conducteur et ce, même pour des concentrations aussi élevées, ils mettent néanmoins en évidence l'excellent accord existant entre théorie et expérience. En effet, l'absence de propriétés semi-conductrices est très clairement liée à une concentration en tellure et en ruthénium inférieure à  $x = 2$  et à  $y = 1$  respectivement, concentrations à partir desquelles le niveau de Fermi se positionne dans la bande interdite. Par conséquent, à partir de ces mesures, nous pouvons raisonnablement supposer que ces trois composés sont des semi-conducteurs fortement dégénérés.

Composition	$\rho$ ( $\mu\Omega.m$ )	$\alpha$ ( $\mu V.K^{-1}$ )	$\lambda$ ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	$p$ ( $cm^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )
Mo <sub>3</sub> Sb <sub>7</sub>	1,8	18	6,2	$8,5 \times 10^{21}$	4,1
Mo <sub>3</sub> Sb <sub>6</sub> Te	3,1	33	5,1	$5,0 \times 10^{21}$	4,0
Mo <sub>3</sub> Sb <sub>5,4</sub> Te <sub>1,6</sub>	8,6	48	3,8	$3,5 \times 10^{21}$	2,1
Mo <sub>3</sub> Sb <sub>5,2</sub> Te <sub>1,8</sub>	11,7	60	4,5	$2,2 \times 10^{21}$	2,4
Mo <sub>2,75</sub> Ru <sub>0,25</sub> Sb <sub>7</sub>	2,1	19	4,9	$6,0 \times 10^{21}$	5,0
Mo <sub>2,5</sub> Ru <sub>0,5</sub> Sb <sub>7</sub>	2,5	33	5,2	$2,4 \times 10^{21}$	10,0
Mo <sub>2,2</sub> Ru <sub>0,8</sub> Sb <sub>7</sub>	11,2	62	3,8	$1,2 \times 10^{21}$	5,0

Tableau V-5 : Valeurs à 300 K des propriétés thermoélectriques des composés Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7-x</sub>Te<sub>x</sub> et Mo<sub>3-y</sub>Ru<sub>y</sub>Sb<sub>7</sub>. Sont également mentionnées les valeurs des concentrations de porteurs de charge et de mobilité de Hall déterminées à partir de mesures d'effet Hall.

Enfin, des teneurs en tellure ou en ruthénium élevées s'accompagnent également d'une disparition de la supraconductivité. Seules de faibles concentrations préservent la transition comme l'illustre le composé Mo<sub>2,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>Sb<sub>7</sub> qui devient supraconducteur en deçà de 2,1 K (cf. figure V-45).

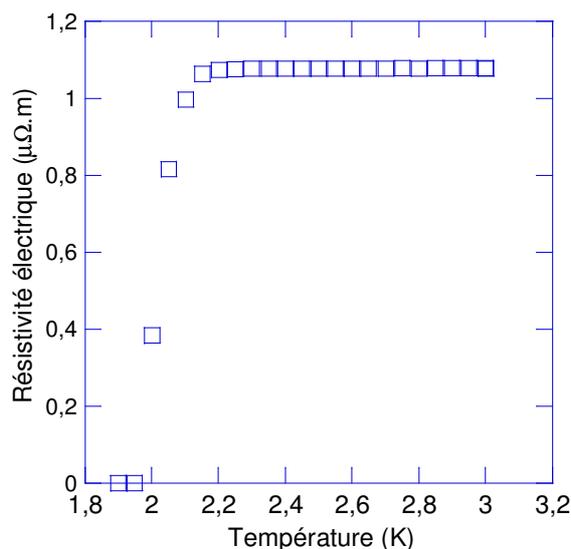


Figure V-45 : Transition supraconductrice du composé  $\text{Mo}_{2.75}\text{Ru}_{0.25}\text{Sb}_7$ .

La légère diminution de la température critique ainsi que l'absence de transition supraconductrice dans la gamme de température investiguée pour les autres composés suggère une diminution de la constante de couplage électron-phonon lorsque la teneur en Ru ou en Te augmente. Notons qu'il subsiste un doute au sujet du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$  pour lequel une transition à des températures inférieures à 2 K semble envisageable. Nous aborderons plus en détail ces aspects lors de l'étude de la chaleur spécifique de ces matériaux.

Les mesures galvanomagnétiques ne contredisent pas ce qui vient d'être dit : l'augmentation de la teneur en tellure et en ruthénium implique de profondes modifications des propriétés électroniques du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Pour s'en convaincre, analysons dans un premier temps la résistivité de Hall. Quel que soit l'échantillon considéré, nous pouvons clairement observer une pente positive qui suggère une conduction électrique assurée par les trous. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné pour le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , la présence d'interactions magnétiques se traduit par une évolution non linéaire de cette dernière en fonction du champ magnétique (cf. figure V-46a). Cette caractéristique est inhérente aux composés dont le taux de substitution est le plus faible et rend très difficile l'estimation de la concentration de porteurs de charge ou de leur mobilité à basse température. Par conséquent, le tableau V-5 regroupe uniquement les données déterminées à 300 K pour les composés  $x = 1$  et  $y = 0,22$  et  $0,5$ . En revanche, la situation est radicalement différente pour les composés contenant les fractions les plus élevées en tellure et en ruthénium (cf. figure 46b). En effet, les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  présentent une résistivité de Hall qui

varie de façon parfaitement linéaire et ce, jusqu'aux plus basses températures investiguées. Ces résultats indiquent une disparition des interactions magnétiques qui sont présentes dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et encore décelables dans les composés  $x = 1$  et  $y = 0,22$  et  $0,5$  lorsque la concentration en Te ou en Ru augmente. Ainsi, il est possible de déterminer les évolutions en température de la densité de porteurs de charge et de la mobilité de Hall pour les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$ .

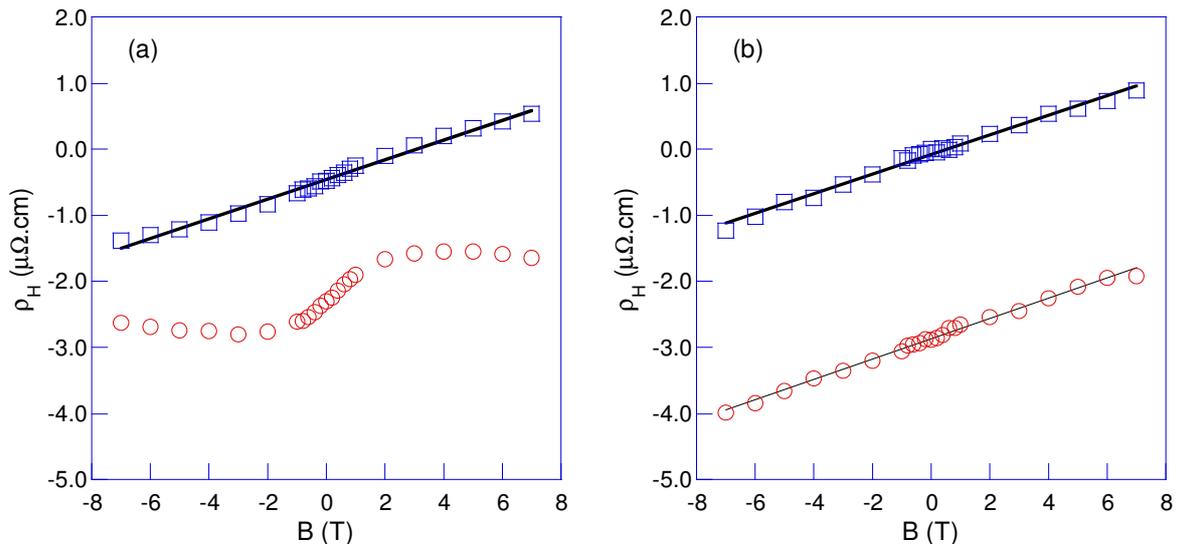


Figure V-46 : Résistivité de Hall,  $\rho_H$ , en fonction du champ magnétique appliqué à 5 K (○) et 300 K (□) pour les composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$  et (b)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ .

Le tableau V-5 regroupe les valeurs à 300 K de ces dernières pour nos deux séries d'échantillons  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . L'ensemble de ces données montre sans ambiguïté que plus la concentration en tellure ou en ruthénium est élevée et plus la densité de porteurs de charge est faible. Les valeurs observées ainsi que les dépendances en température des densités de porteurs des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  renforcent notre analyse de la résistivité électrique : aux concentrations les plus élevées correspondent des propriétés qui s'apparentent à celles de semi-conducteurs fortement dégénérés. Une autre preuve venant étayer cette hypothèse concerne la mobilité de Hall que nous avons calculée à partir des valeurs du coefficient de Hall et de la résistivité électrique (cf. tableau V-5). Ces valeurs sont en effet cohérentes avec les densités de porteurs élevées que nous avons obtenues et caractéristiques de celles rencontrées dans des semi-conducteurs fortement dopés. Notons que toutes les données concernant les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  sont en excellent accord avec celles obtenues par Gascoin et coll.<sup>93</sup> pour des teneurs de 1,5 et 1,6.

Les valeurs de concentrations de porteurs de charge observées vont également nous permettre de vérifier une hypothèse qui est à la base de toute notre étude : l'addition de deux atomes de tellure ou d'un atome de ruthénium devrait être synonyme d'addition de deux et d'un électron par formule chimique, respectivement. Pour ce faire, les figures V-47 illustrent la différence de concentration de porteurs entre le composé binaire  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  (valeur équivalente au nombre d'électrons ajoutés) en fonction de la concentration en atome de tellure ou de ruthénium de chaque composé. Pour chaque série, nous pouvons constater une dépendance relativement bien linéaire. La pente de chacune des droites représente alors le nombre d'électrons donnés par atome de tellure et de ruthénium. Celui-ci s'élève à 0,7 et 1,8 électrons respectivement. Ces valeurs sont par conséquent très proches des valeurs théoriques que nous avons évoquées.

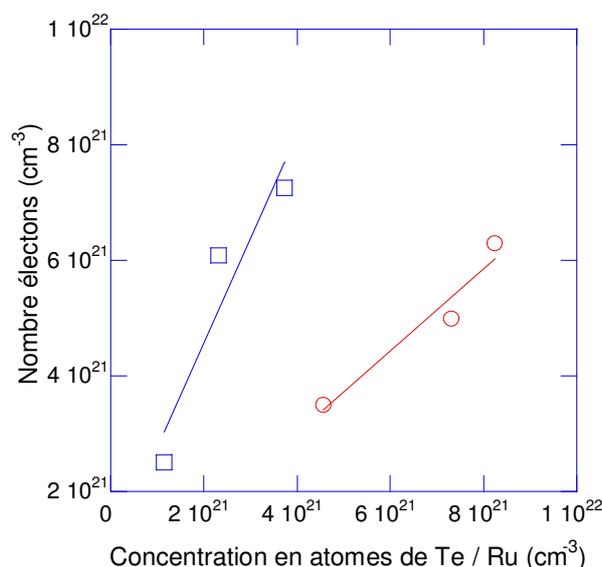


Figure V-47 : Nombre d'électrons donnés en fonction de la concentration en atomes de Te (○) et de Ru (□).

Des informations sur les mécanismes de diffusion des porteurs de charge peuvent également être extraites de la variation en température de la mobilité de Hall, illustrée figures V-48a et V-48b pour les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.4}\text{Te}_{1.6}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.2}\text{Te}_{1.8}$  et  $\text{Mo}_{2.2}\text{Ru}_{0.8}\text{Sb}_7$ . Pour ces matériaux, la mobilité de Hall est constante en dessous de 100 K suggérant une diffusion des trous par les impuretés neutres ( $\mu_H \sim \text{cste}$ ). Au dessus de cette température, la mobilité décroît jusqu'à 300 K. Ce comportement semble indiquer un mécanisme de diffusion mixte faisant intervenir les phonons acoustiques ( $\mu_H \sim T^{-3/2}$ ).

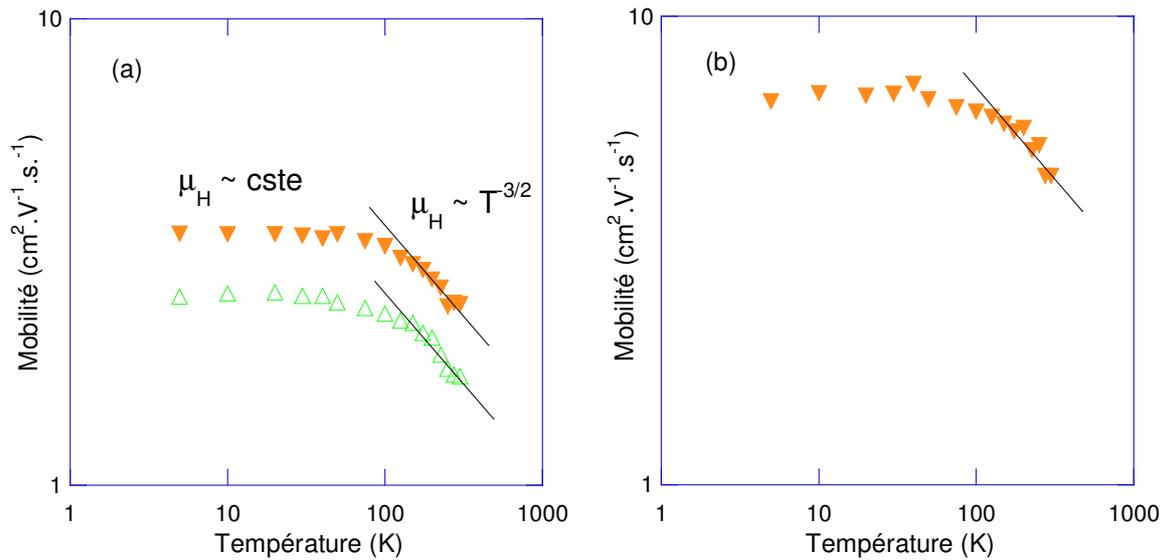


Figure V-48 : Dépendance en température de la mobilité des porteurs de charge des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.4}\text{Te}_{1.6}$  ( $\Delta$ ),  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.2}\text{Te}_{1.8}$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{2.2}\text{Ru}_{0.8}\text{Sb}_7$  ( $\nabla$ ). Les droites sont caractérisées par une pente dont la valeur est proche de  $\sim -1,5$ , valeur typique d'une diffusion des porteurs par les phonons acoustiques.

Nous venons de le voir, les substitutions de l'antimoine par du tellure et du molybdène par du ruthénium modifient de façon drastique la conduction électrique que ce soit sous champ nul ou sous champ magnétique. A ce titre, le pouvoir thermoélectrique ne fait pas exception. En effet, à l'instar de la résistivité électrique, plus la teneur en Te ou en Ru est élevée et plus le pouvoir thermoélectrique présente des valeurs élevées (cf. figure V-49a et V-49b). De plus, le pouvoir thermoélectrique est positif pour les deux séries d'échantillons indiquant une conduction dominée par les trous. Ceci confirme les mesures d'effet Hall décrites précédemment. Les dépendances en température des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_7$  sont monotones et typiques de matériaux semi-conducteurs fortement dopés. Si à partir de 150 K, le pouvoir thermoélectrique varie linéairement quelle que soit la valeur de  $x$  ou  $y$ , il n'en va pas de même à basse température où une évolution non linéaire peut clairement être distinguée. Dans ce type de matériaux, un tel comportement est généralement associé à un phonon-drag ou un magnon-drag. Aucun composé étudié ne présentant un ordre magnétique, la présence d'un magnon-drag peut de toute évidence être exclue. En revanche, les densités de porteurs élevées présentes dans ces composés rendent très probable la présence d'un phonon-drag. Une grande similitude entre ces deux séries de matériaux se dégage également des valeurs mesurées à température ambiante. En effet, les valeurs observées pour les composés au tellure sont similaires à celles mesurées dans les composés au ruthénium (cf. tableau V-5).

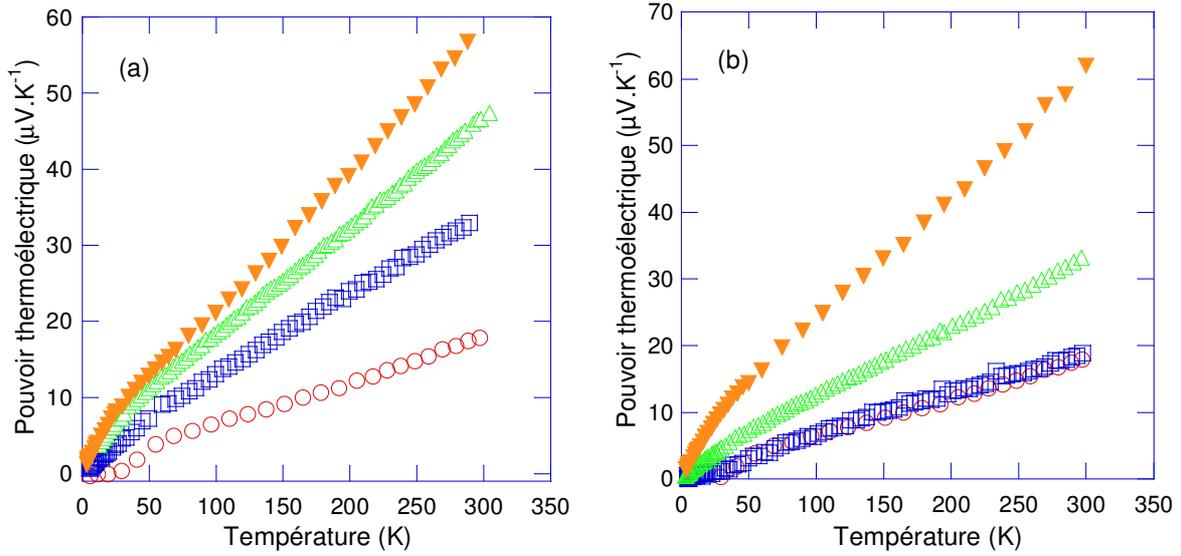


Figure V-49 : Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $x = 0$  ( $\circ$ ),  $x = 1$  ( $\square$ ),  $x = 1,6$  ( $\triangle$ ) et  $x = 1,8$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour  $y = 0$  ( $\circ$ ),  $y = 0,25$  ( $\square$ ),  $y = 0,5$  ( $\triangle$ ) et  $y = 0,8$  ( $\nabla$ ).

Aussi bien l'évolution en température du pouvoir thermoélectrique que les valeurs de densité de porteurs de charge mesurées à température ambiante sont caractéristiques de semi-conducteurs fortement dopés. Toutefois, il est surprenant que de telles densités soient associées à des valeurs relativement élevées du pouvoir thermoélectrique. Ces faits expérimentaux suggèrent que la masse effective des trous,  $m^*/m_0$  doit être élevée. Afin de vérifier cette hypothèse, il est possible d'estimer numériquement la masse effective en considérant un modèle de bande parabolique et les valeurs à température ambiante de  $S$  et de  $p$ . Si de plus, nous supposons que la diffusion des porteurs de charge est dominée par les phonons acoustiques, le pouvoir thermoélectrique et la concentration de trous s'expriment par les relations suivantes<sup>94</sup> :

$$S = -\frac{k_B}{e} \left( \frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right) \quad (\text{V-33})$$

$$p = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi n^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\eta) \quad (\text{V-34})$$

où  $\eta$  représente le niveau de Fermi réduit ( $\eta = E_F / k_B T$ ),  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck et  $F_i$  l'intégrale de Fermi d'ordre  $i$  définie par :

$$F_i(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^i}{e^{(x-\eta)} + 1} dx \quad (\text{V-35})$$

Les valeurs de la masse effective réduite  $m^*/m_0$  atteignent ainsi 5,4, 5 et 3,5 pour les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$ , respectivement.

Tous les résultats expérimentaux que nous venons d'exposer sont en excellent accord avec les calculs de structure de bande KKR-CPA. En effet, ces calculs montrent que l'augmentation de la concentration en tellure ou en ruthénium s'accompagne d'un déplacement du niveau de Fermi vers le bord des bandes de valence. Ceci implique une diminution du nombre de porteurs de charge qui participent à la conduction électrique, scénario corroboré par nos mesures d'effet Hall. De plus, la présence d'une densité de porteurs plus faible se traduit également par une augmentation du pouvoir thermoélectrique que nous avons soulignée de façon théorique et confirmée expérimentalement. Les calculs électroniques montrent enfin que la densité d'états au niveau de Fermi diminue lorsque la concentration en tellure ou en ruthénium augmente. Il est possible d'investiguer cette évolution au niveau expérimental en s'intéressant aux propriétés magnétiques et thermodynamiques de ces composés. De plus, l'étude de ces dernières va nous permettre de confirmer la disparition progressive des interactions magnétiques et de la supraconductivité lorsque les teneurs en tellure et en ruthénium augmentent.

### **II-3) Susceptibilité magnétique et chaleur spécifique des composés $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ et $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$**

La figure V-50 représente les résultats expérimentaux de l'aimantation sous champ externe des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour différentes températures. Quel que soit le composé considéré, nous pouvons noter la présence d'une composante ferromagnétique (dont l'origine provient probablement d'impuretés de nickel présentes dans le tellure et le ruthénium) qui sature au voisinage de 0,2 Tesla et qui ne varie pas avec la température. Afin d'analyser le comportement magnétique intrinsèque de ces matériaux, nous avons soustrait cette composante parasite indépendante de la température à nos données. Si les composés avec  $x = 1$  et  $y = 0,22$  et  $0,5$  présentent une composante majoritaire paramagnétique, la

situation est très différente dans le cas des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  et  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$ . En effet, pour ces derniers, nous pouvons observer une composante paramagnétique à basse température qui disparaît à plus haute température pour laisser place à une composante diamagnétique. En revanche, pour le composé  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$ , la composante majoritaire est diamagnétique et ce, même à basse température.

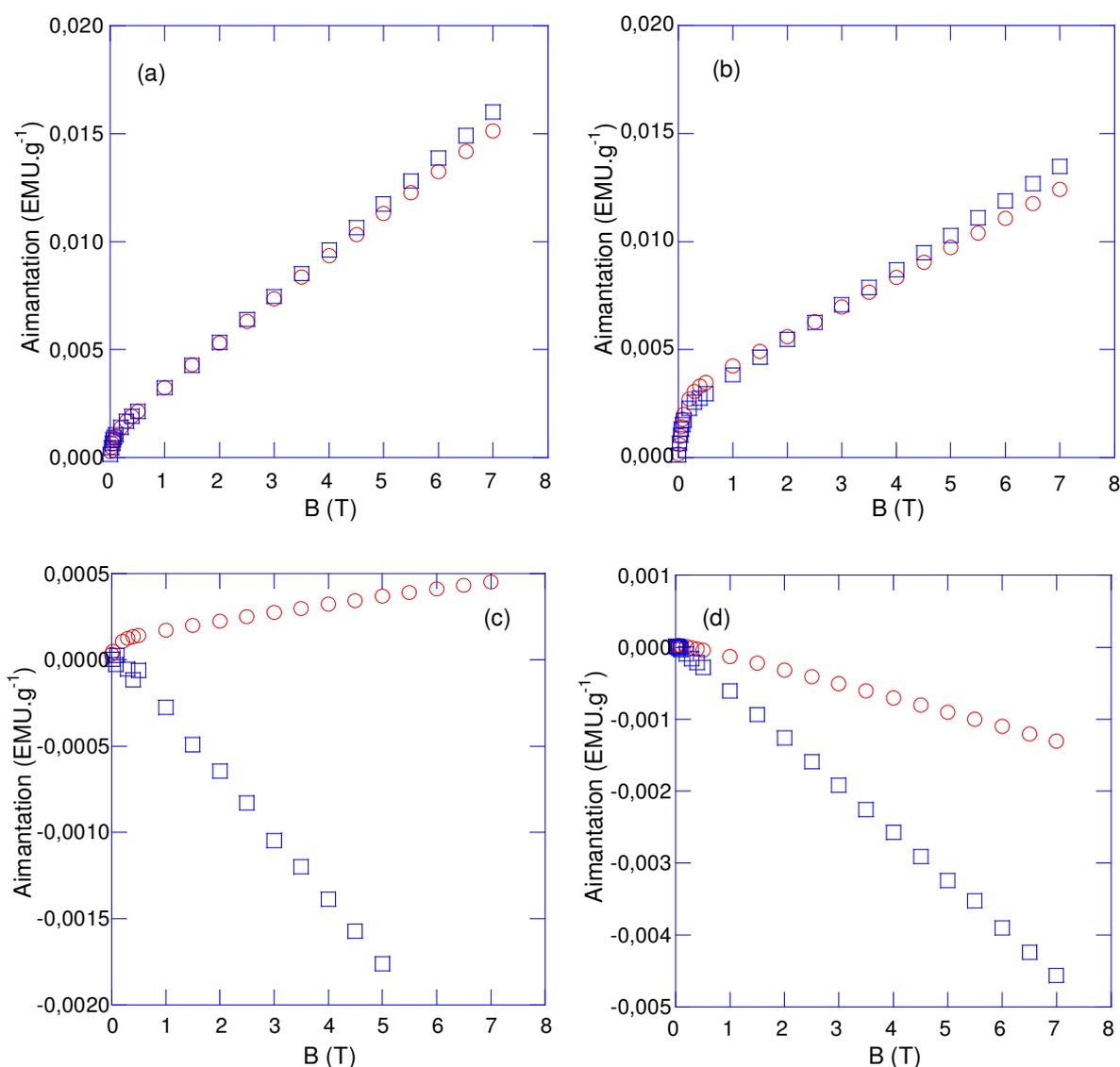


Figure V-50 : Courbes d'aimantation des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$  à 5 ( $\circ$ ) et 100 K ( $\square$ ), (b)  $\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_7$  à 20 K ( $\circ$ ) et 200 K ( $\square$ ), (c)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  à 20 ( $\circ$ ) et 300 K ( $\square$ ) et (d)  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  à 20 ( $\circ$ ) et 300 K ( $\square$ ) en fonction du champ magnétique.

Tous ces faits se reflètent sur la dépendance en température de la susceptibilité illustrée pour chacun de ces matériaux figure V-51a et V-51b. Les évolutions en température de la susceptibilité magnétique des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$ ,  $\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_7$  sont

similaires à celle du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  bien que les valeurs observées soient nettement inférieures. Ce résultat indique que les interactions antiferromagnétiques sont encore présentes dans ces matériaux. La susceptibilité magnétique des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  et  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$  présente en revanche un comportement quasi linéaire et paramagnétique à basse température qui devient diamagnétique pour des températures proches de la température ambiante. Cependant, les valeurs du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$  sont supérieures à celles du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  alors que nous pourrions nous attendre à ce qu'elles soient inférieures. Ce fait provient en réalité de la contribution d'impuretés paramagnétiques présentes dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$  (phase  $\text{MoTe}_2$ ). Le composé  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  présente quant à lui un comportement diamagnétique dans toute la gamme de température investiguée.

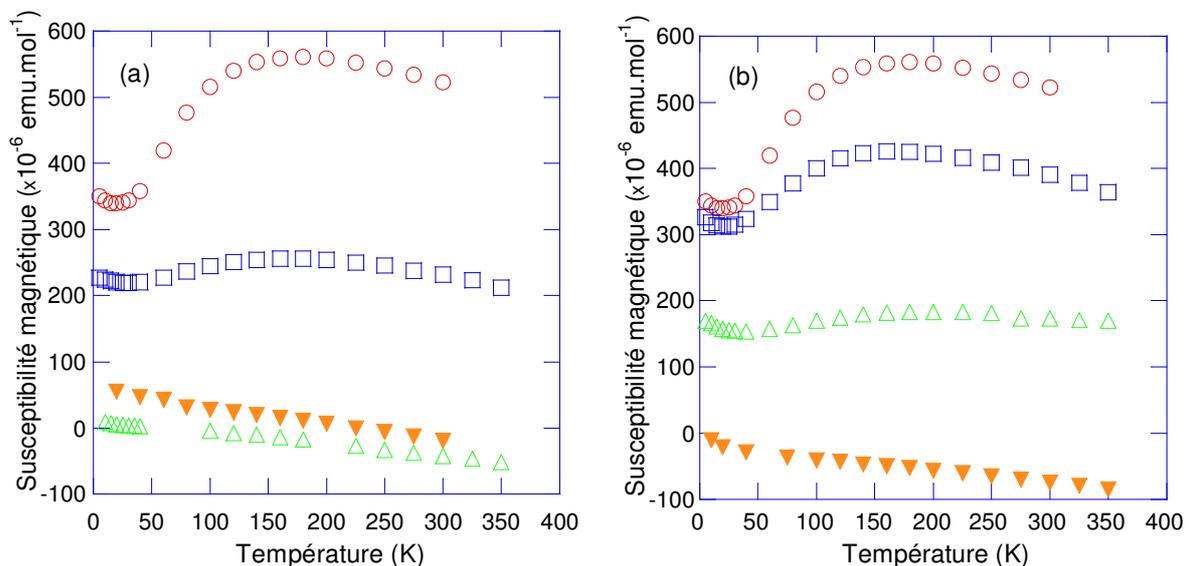


Figure V-51 : Dépendances en température de la susceptibilité magnétique des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $x = 0$  ( $\circ$ ),  $x = 1$  ( $\square$ ),  $x = 1,6$  ( $\triangle$ ) et  $x = 1,8$  ( $\blacktriangledown$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour  $y = 0$  ( $\circ$ ),  $y = 0,25$  ( $\square$ ),  $y = 0,5$  ( $\triangle$ ) et  $y = 0,8$  ( $\blacktriangledown$ ).

L'ensemble de ces résultats confirme l'hypothèse d'une disparition progressive des interactions antiferromagnétiques et par conséquent du gap de spin au fur et à mesure que la teneur en tellure ou en ruthénium augmente. De plus, l'évolution de la susceptibilité magnétique suggère une transition progressive vers un état semi-conducteur diamagnétique, en parfait accord avec nos calculs de structure de bande. Toutefois, les valeurs observées pour les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  ne correspondent pas à leur composante diamagnétique intrinsèque ( $\sim -300 \times 10^{-6}$  et  $-320 \times 10^{-6}$  emu.mol $^{-1}$ , respectivement) ce qui indique qu'à ces concentrations l'état semi-conducteur n'est pas encore atteint.

La disparition des interactions magnétiques à l'origine de l'ouverture du gap de spin est également corroborée par les variations en température de la chaleur spécifique des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$  et  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  d'une part et du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$  d'autre part. Commençons notre analyse par les matériaux substitués au tellure (cf. figures V-52a et V-52b). Si une transition du second ordre était clairement visible à 53 K pour le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , aucune anomalie de ce type ne peut être détectée pour les composés au tellure. L'absence de cette transition indique de ce fait qu'aucun gap de spin n'est présent dans le spectre des excitations magnétiques de ces matériaux.

L'analyse de la chaleur spécifique à basse température permet également de sonder la densité d'états au niveau de Fermi. Pour ce faire, nous avons réalisé un ajustement des données selon la relation V-5 sur l'intervalle 2 – 15 K. Les valeurs de  $\gamma_n$ ,  $\beta$  et  $\delta$  que nous avons obtenues sont regroupées dans le tableau V-6.

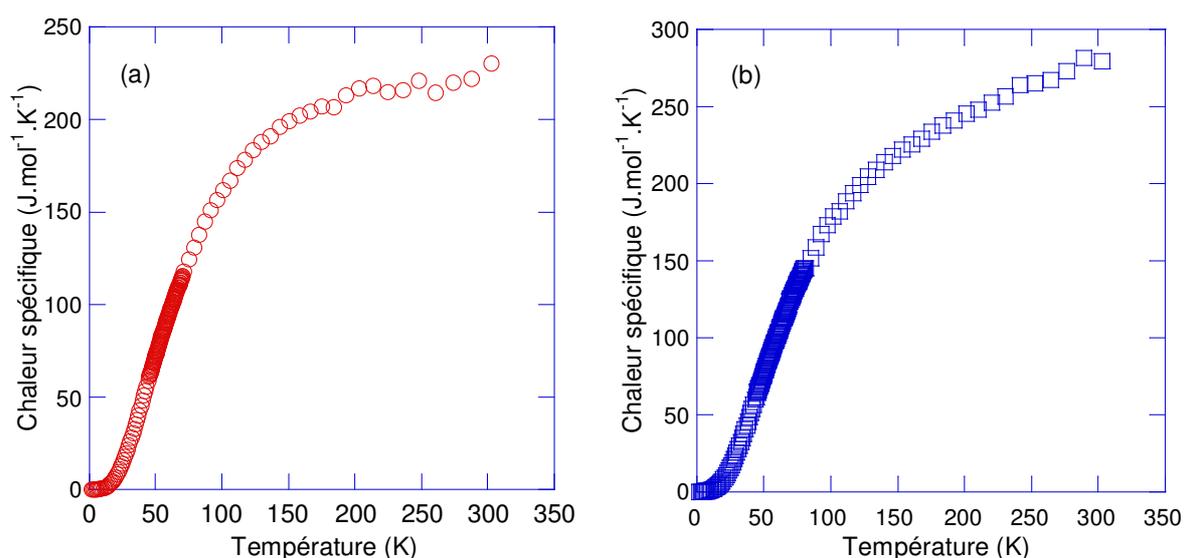


Figure V-52 : Dépendances en température de la chaleur spécifique des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$  et (b)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ .

	$\gamma_n$ ( $\text{mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ )	$\beta$ ( $\text{mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$ )	$\delta$ ( $\text{mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-6}$ )
$\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$	25,9	0,27	$1,65 \times 10^{-3}$
$\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$	16,3	0,95	/

Tableau V-6 : valeurs expérimentales des paramètres  $\gamma_n$ ,  $\beta$  et  $\delta$  des composés substitués au tellure.

Ces résultats montrent que la valeur de  $\gamma_n$  diminue lorsque la concentration en tellure augmente et par conséquent, indique très clairement une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi (cf. tableau V-7).

	Densité d'états théorique KKR-CPA (états.Ry <sup>-1</sup> )	Densité d'états expérimentale (états.Ry <sup>-1</sup> )
Mo <sub>3</sub> Sb <sub>6</sub> Te	140	150
Mo <sub>3</sub> Sb <sub>5,4</sub> Te <sub>1,6</sub>	80	95

Tableau V-7 : comparaison des densités d'états théorique et expérimentale.

De plus, ces valeurs permettent de déterminer la constante de couplage électron-phonon qui s'élève à ~ 0,1 et 0,2 pour les composés Mo<sub>3</sub>Sb<sub>6</sub>Te et Mo<sub>3</sub>Sb<sub>5,4</sub>Te<sub>1,6</sub> respectivement. Celles-ci sont inférieures à celle que nous avons déterminée pour le composé binaire et expliquent la disparition de la supraconductivité lorsque la concentration en tellure est élevée.

Des constats similaires émergent des données relatives au composé Mo<sub>2,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>Sb<sub>7</sub> illustrées figure V-53.

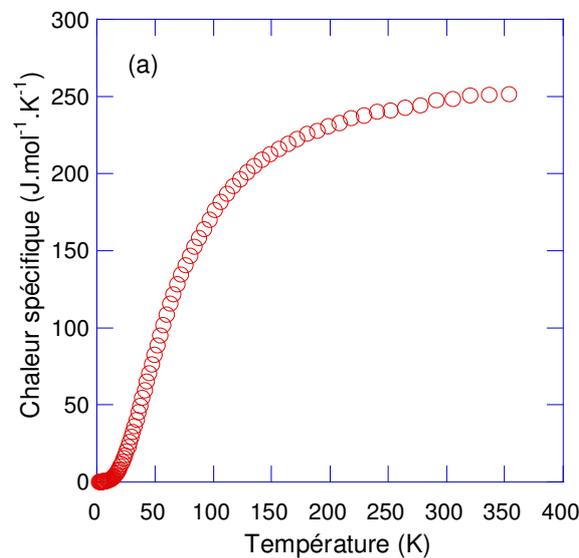


Figure V-53 : Dépendance en température de la chaleur spécifique du composé Mo<sub>2,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>Sb<sub>7</sub>.

Si une concentration de tellure  $x = 1$  semble trop élevée pour préserver la transition supraconductrice, il n'en va pas de même dans le cas du composé Mo<sub>2,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>Sb<sub>7</sub> pour lequel une telle transition était révélée par la chute brutale de la résistivité électrique à zéro en deçà

de 2,1 K. La dépendance en température de la chaleur spécifique de ce matériau corrobore cette analyse comme nous pouvons le constater figure V-51. Sans analyser en détail l'état supraconducteur de ce composé, nous pouvons tout de même noter que celui-ci peut également être classé parmi les supraconducteurs BCS de type II. En effet, la dépendance logarithmique de la chaleur spécifique dans l'état supraconducteur explicitée figure V-54 est caractéristique de ce type de supraconductivité. Un ajustement des données dans l'ensemble de la gamme de température aboutit à l'équation  $C_{es} / \gamma_n T_c = 6,65 \exp(-1,32T_c / T)$  qui est en bon accord avec l'équation théorique BCS (V-6). Par conséquent, la substitution du molybdène par du ruthénium préserve la nature classique de la supraconductivité du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Les valeurs des paramètres  $\gamma_n$ ,  $\beta$  et  $\delta$ , obtenues à partir d'un ajustement des données sur l'intervalle 2 – 10 K, sont égales à  $32,2 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,  $0,6 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-4}$  et  $1,8 \times 10^{-3} \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-6}$ , respectivement. Tout comme dans le cas des composés substitués au tellure, la légère diminution du paramètre de Sommerfeld  $\gamma_n$  suggère une diminution de la densité d'état au niveau de Fermi. Des mesures complémentaires sur les composés  $y = 0,5$  et  $0,8$  sont toutefois nécessaires pour le confirmer. Enfin, la valeur du paramètre  $\beta$  correspond à une température de Debye de l'ordre de 320 K, valeur en excellent accord avec celle obtenue par diffraction des neutrons (cf. Chapitre III).

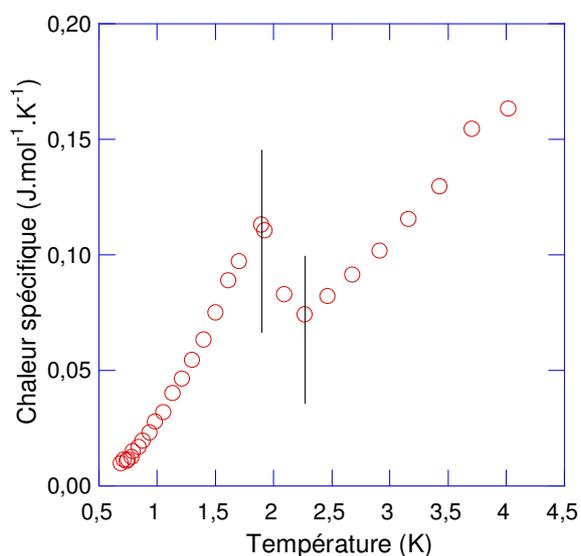


Figure V-54 : Transition supraconductrice du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$ . Les deux lignes verticales indiquent l'intervalle de température dans lequel la valeur moyenne correspond à la température critique. Dans le cas présent, cette dernière vaut 2 K.

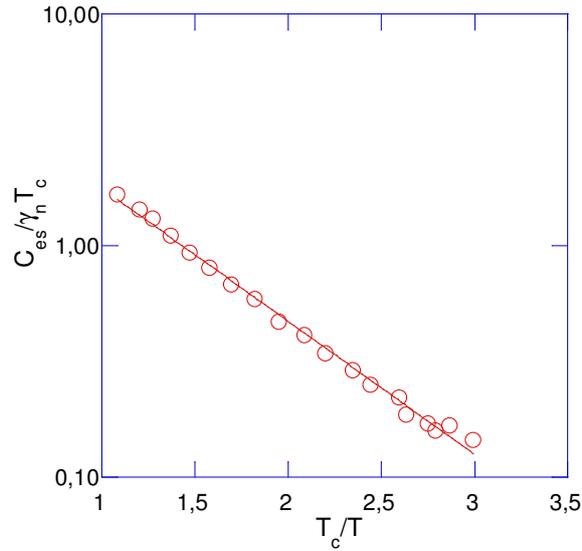


Figure V-55 : Illustration de la dépendance logarithmique de la chaleur spécifique électronique dans l'état supraconducteur du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$ . Cette dépendance révèle la nature BCS de la supraconductivité.

#### II-4) Propriétés thermiques des composés $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ et $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$

Les figures V-56a et V-56b illustrent les dépendances en température de la conductivité thermique totale des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . Notons qu'afin de pouvoir comparer les conductivités thermiques de nos matériaux, nous avons corrigé ces données afin de tenir compte des différences de densité selon la relation<sup>95</sup> :

$$\lambda_{cor} = \frac{2\lambda_{exp}}{3d - 1} \quad (\text{V-36})$$

où  $\lambda_{cor}$  représente la valeur de la conductivité thermique corrigée,  $\lambda_{exp}$  la valeur expérimentale et  $d$  la densité relative de l'échantillon. Quel que soit le composé considéré, la conductivité thermique à 300 K est faible (comprise entre 4 et 6  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), fait principalement dû à la structure cristalline complexe de ces matériaux. Si les dépendances en température des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$ ,  $\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_7$  sont sensiblement similaires à celle du composé binaire, les variations relatives aux composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  sont en revanche typiques de celle d'un cristal diélectrique. En effet, dans un cristal diélectrique parfait, la conductivité thermique évolue comme la chaleur spécifique à très basse température (c'est-à-dire en  $T^3$ ) et en  $T^{-1}$  à haute température.<sup>96</sup> De

plus, ces résultats révèlent une nouvelle fois de grandes similitudes entre ces deux familles de matériaux. En effet, nous pouvons constater une dépendance en température et des valeurs quasi identiques pour les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_6\text{Te}$  et  $\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_7$  d'une part et  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  d'autre part. Cependant, la caractéristique majeure réside sans conteste dans l'augmentation de la conductivité thermique totale à basse température lorsque la teneur en tellure ou en ruthénium augmente. Bien que surprenante si l'on considère que l'insertion de tellure ou de ruthénium augmente le désordre dans la maille cristalline, cette évolution semble résulter de l'augmentation de la conductivité thermique de réseau (déterminée en considérant  $L = L_0$ ) qui est illustrée figure V-57.

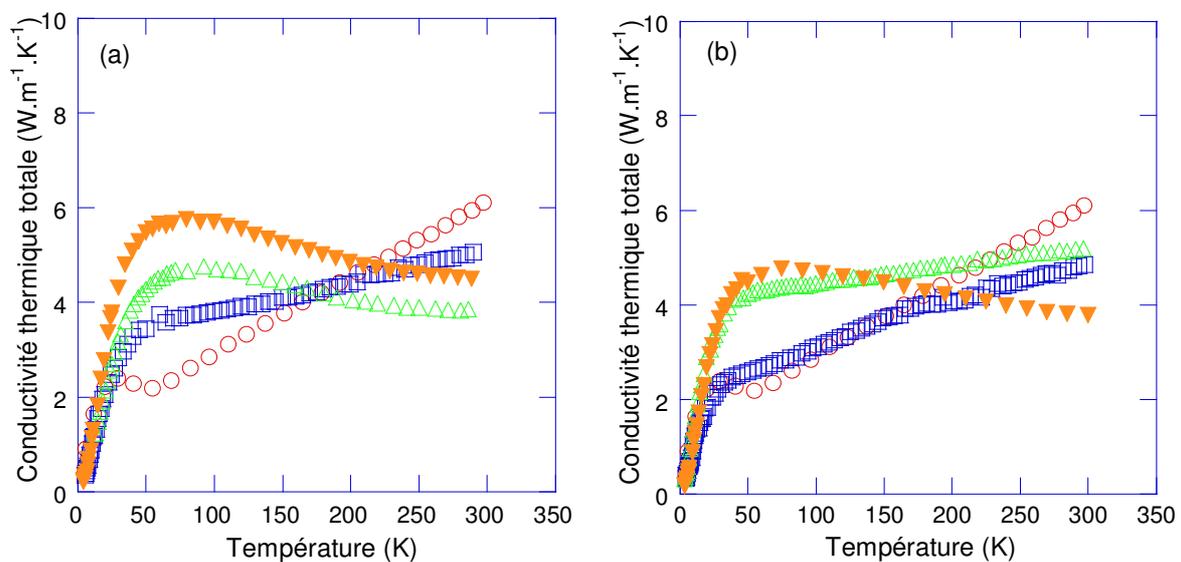


Figure V-56 : Dépendances en température de la conductivité thermique totale des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $x = 0$  ( $\circ$ ),  $x = 1$  ( $\square$ ),  $x = 1,6$  ( $\triangle$ ) et  $x = 1,8$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour  $y = 0$  ( $\circ$ ),  $y = 0,25$  ( $\square$ ),  $y = 0,5$  ( $\triangle$ ) et  $y = 0,8$  ( $\nabla$ ).

Ce résultat suggère la disparition progressive d'un ou plusieurs mécanismes de diffusion des phonons. L'évolution des dépendances en température en fonction de la fraction de tellure ou de ruthénium ainsi que l'absence d'anomalie à 53 K indiquent la disparition des interactions antiferromagnétiques et du gap de spin, en parfait accord avec nos mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique. Ce phénomène associé à la diminution de la constante de couplage électron-phonon est très probablement à l'origine du comportement exotique observé. De plus, ces résultats renforcent notre hypothèse concernant les mécanismes de diffusion responsables de l'évolution en température de la conductivité thermique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  : la présence de dimères semble bel et bien constituer un mécanisme de diffusion additionnel très efficace des phonons dans ce matériau.

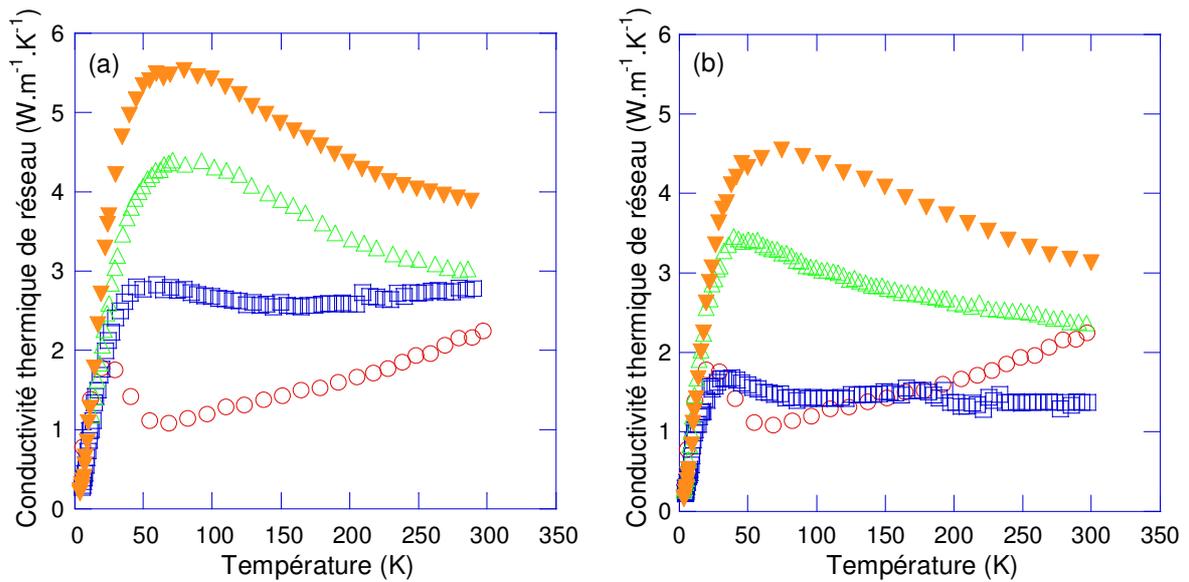


Figure V-57 : Variation en température de la conductivité thermique de réseau des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $x = 0$  ( $\circ$ ),  $x = 1$  ( $\square$ ),  $x = 1,6$  ( $\triangle$ ) et  $x = 1,8$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour  $y = 0$  ( $\circ$ ),  $y = 0,25$  ( $\square$ ),  $y = 0,5$  ( $\triangle$ ) et  $y = 0,8$  ( $\nabla$ ).

La connaissance des dépendances en température de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique nous permet de calculer les facteurs de mérite adimensionnel de ces six composés (cf. figure V-58). A l'instar du composé parent  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , le facteur  $ZT$  augmente continûment dans la gamme de température étudiée, que ce soit pour les composés contenant du tellure ou du ruthénium. Malheureusement, l'insertion de ces éléments ne permet pas d'atteindre des  $ZT$  élevés à température ambiante.

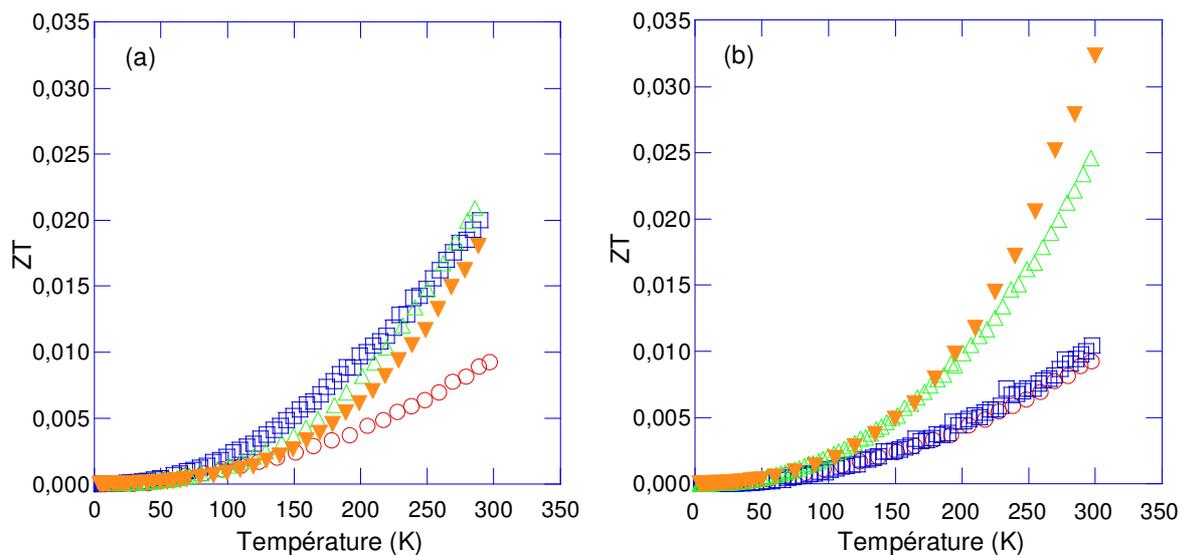


Figure V-58 : Evolution en température du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $x = 0$  ( $\circ$ ),  $x = 1$  ( $\square$ ),  $x = 1,6$  ( $\triangle$ ) et  $x = 1,8$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour  $y = 0$  ( $\circ$ ),  $y = 0,25$  ( $\square$ ),  $y = 0,5$  ( $\triangle$ ) et  $y = 0,8$  ( $\nabla$ ).

Ainsi, ces familles de matériaux ne sont guère intéressantes pour des applications thermoélectriques à des températures proches de la température ambiante et à fortiori à basse température. Qu'en est-il à plus haute température ?

## II-5) Propriétés thermoélectriques des composés $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ et $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ à haute température

La figure V-59 représente la dépendance en température de la résistivité électrique de nos deux séries d'échantillons dans l'intervalle 300 – 800 K.

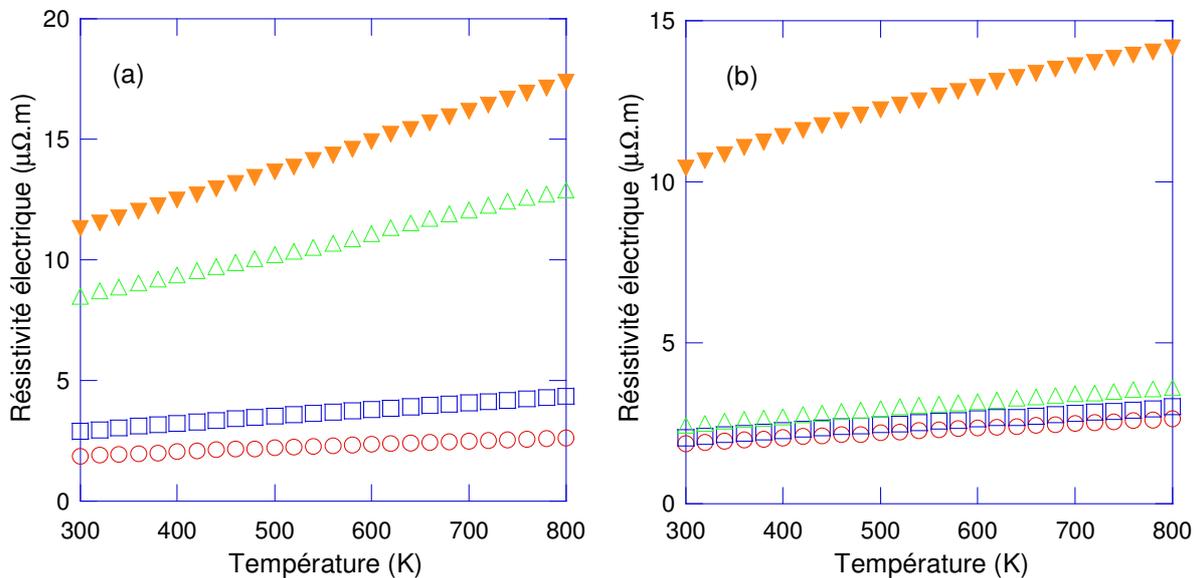


Figure V-59 : Evolution de la résistivité électrique des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $x = 0$  ( $\circ$ ),  $x = 1$  ( $\square$ ),  $x = 1,6$  ( $\triangle$ ) et  $x = 1,8$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour  $y = 0$  ( $\circ$ ),  $y = 0,25$  ( $\square$ ),  $y = 0,5$  ( $\triangle$ ) et  $y = 0,8$  ( $\nabla$ ).

Quelle que soit la concentration en Te ou en Ru, la résistivité électrique augmente de façon linéaire avec la température pour atteindre à 800 K 4,3, 15,5 et 17,4  $\mu\Omega.m$  pour les composés  $x = 1$ , 1,6 et 1,8 et 3, 3,6 et 14,2  $\mu\Omega.m$  pour les composés  $y = 0,22$ , 0,5 et 0,8 respectivement. Notons que les valeurs bien plus élevées du composé  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  sont liées à sa faible densité (cf. chapitre III). L'augmentation de la résistivité électrique en fonction de la température suggère que la mobilité des porteurs de charge est limitée par la diffusion électron-phonon.

Dans cette même gamme de température, le pouvoir thermoélectrique de tous les échantillons augmente linéairement et atteint une valeur maximale de 140  $\mu\text{V.K}^{-1}$  pour les

composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  (cf. figure V-60).

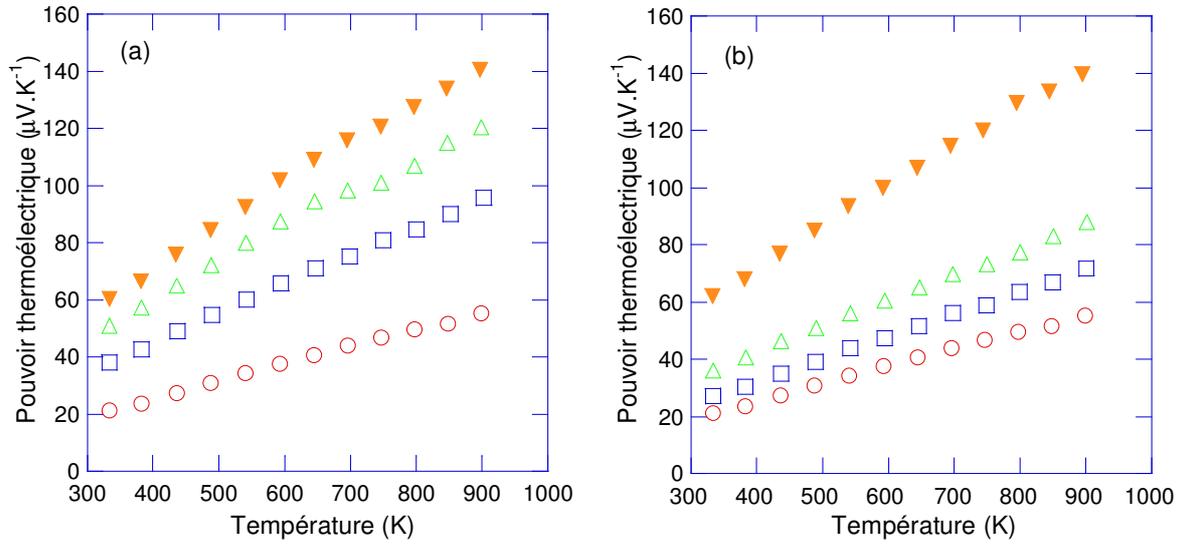


Figure V-60 : Evolution du pouvoir thermoélectrique des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $x = 0$  ( $\circ$ ),  $x = 1$  ( $\square$ ),  $x = 1,6$  ( $\triangle$ ) et  $x = 1,8$  ( $\blacktriangledown$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour  $y = 0$  ( $\circ$ ),  $y = 0,25$  ( $\square$ ),  $y = 0,5$  ( $\triangle$ ) et  $y = 0,8$  ( $\blacktriangledown$ ).

De plus, à haute température, l'influence des porteurs minoritaires demeure imperceptible et ce, même pour les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,2}\text{Te}_{1,8}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  qui présentent les densités de porteurs les plus faibles. En effet, lorsque des électrons et des trous agissent simultanément, le pouvoir thermoélectrique total peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$S = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (\text{V-37})$$

où  $\sigma_{n,p}$  et  $S_{n,p}$  sont les conductivités électriques et les pouvoirs thermoélectriques des électrons (type  $n$ ) et des trous (type  $p$ ), respectivement. Les signes de  $S_n$  et  $S_p$  étant opposés, l'influence des porteurs minoritaires se traduira par une diminution de la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique.

Les évolutions en température de la conductivité thermique de ces matériaux dans la gamme 300 - 1000 K sont explicitées figures V-61a et V-61b. La conductivité thermique des composés  $x = 1$  et  $y = 0,22$  et  $0,5$  est constante jusqu'à 1000 K, comportement qui résulte d'une compensation quasi parfaite entre la diminution de la contribution du réseau et l'augmentation de la conductivité thermique électronique. En revanche, pour des teneurs en

Te ou Ru plus élevées, la conductivité thermique totale diminue dans cet intervalle de température pour atteindre 2,9, 2,6 et 3,3  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour les composés  $x = 1,6$  et  $1,8$  et  $y = 0,8$  respectivement. Ces très faibles valeurs illustrent parfaitement les critères que nous avons énoncés au chapitre I : une structure cristalline complexe est susceptible de restreindre la conduction de la chaleur.

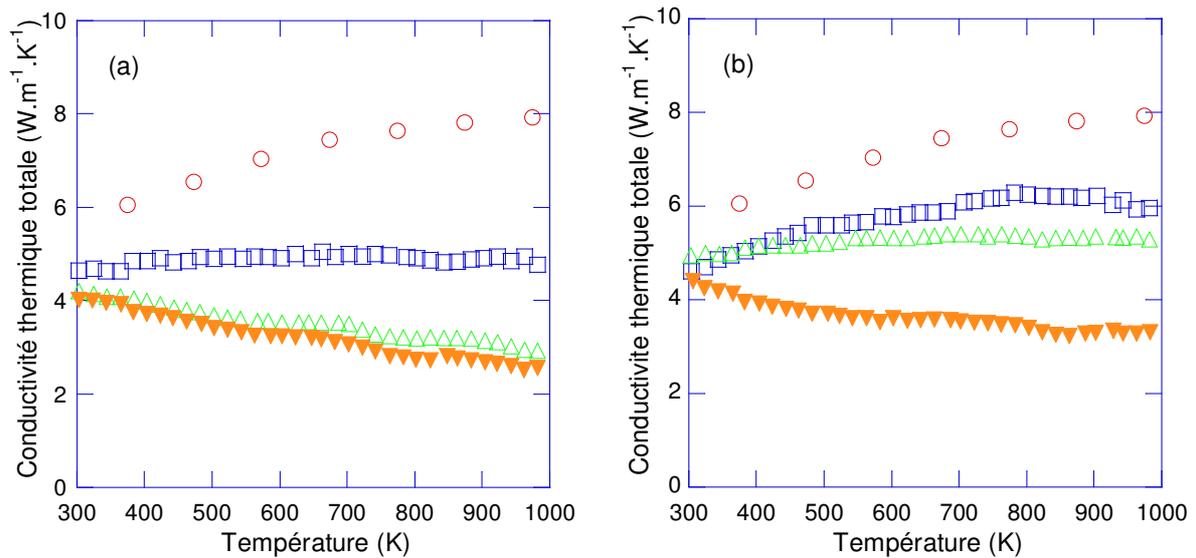


Figure V-61 : Dépendances en température de la conductivité thermique totale des composés (a)  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $x = 0$  ( $\circ$ ),  $x = 1$  ( $\square$ ),  $x = 1,6$  ( $\triangle$ ) et  $x = 1,8$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  pour  $y = 0$  ( $\circ$ ),  $y = 0,25$  ( $\square$ ),  $y = 0,5$  ( $\triangle$ ) et  $y = 0,8$  ( $\nabla$ ).

Les dépendances des composés  $x = 1,6$  et  $1,8$  et  $y = 0,8$  confirment également l'absence d'influence des porteurs minoritaires puisqu'aucune contribution ambipolaire (création de paires électron-trou) n'est décelable, cette dernière se traduisant par une augmentation de la conductivité thermique à haute température. De plus, les évolutions en température ainsi que les valeurs atteintes pour ces trois composés constituent une preuve supplémentaire en faveur de la disparition des interactions magnétiques présentes dans le composé parent. En effet, si pour ce dernier la séparation des contributions électronique et de réseau représentait un problème complexe, la situation est radicalement différente dans le cas de ces trois composés et ce, même en supposant valide l'approximation  $L/L_0 = 1$  (cf. figure V-62).

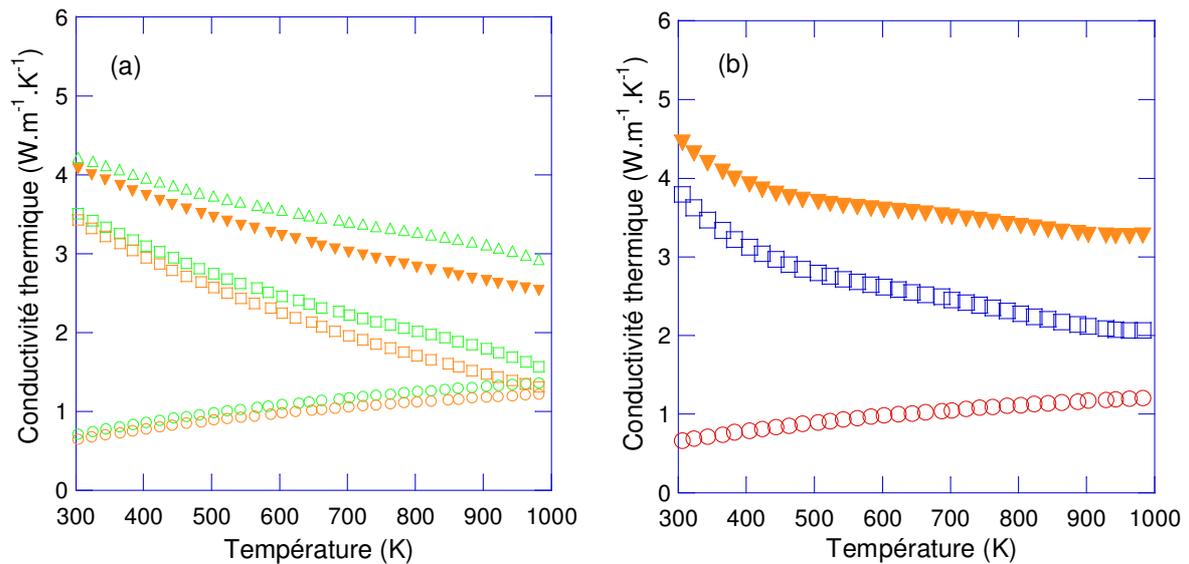


Figure V-62 : Variations en température de la conductivité thermique totale des composés (a) Mo<sub>3</sub>Sb<sub>5,4</sub>Te<sub>1,6</sub> (Δ) et Mo<sub>3</sub>Sb<sub>5,2</sub>Te<sub>1,8</sub> (▽) et (b) Mo<sub>2,2</sub>Ru<sub>0,8</sub>Sb<sub>7</sub> (▽). Les contributions électroniques (symbole ○) et de réseau (symbole □) sont également représentées.

Des valeurs élevées du pouvoir thermoélectrique associées à de faibles valeurs de la conductivité thermique devraient aboutir à des valeurs relativement élevées du  $ZT$ . C'est bien ce que nous pouvons observer figures V-63a et V-63b où ont été portées les dépendances en température du  $ZT$  des deux séries de composé.

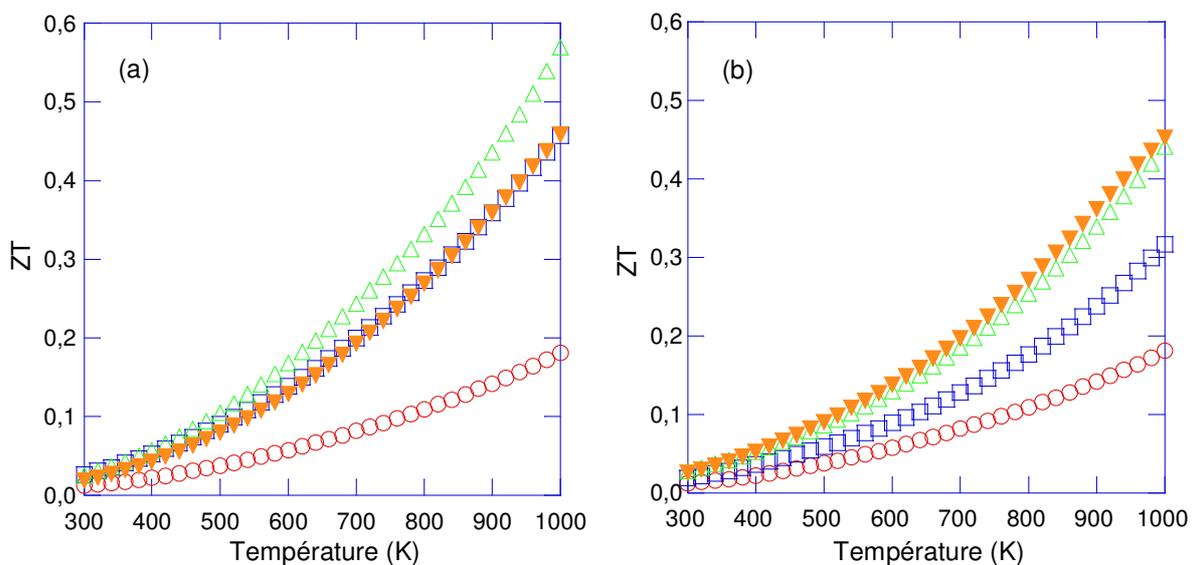


Figure V-63 : Variations en température du facteur  $ZT$  des composés (a) Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7-x</sub>Te<sub>x</sub> pour  $x = 0$  (○),  $x = 1$  (□),  $x = 1,6$  (Δ) et  $x = 1,8$  (▽) et (b) Mo<sub>3-y</sub>Ru<sub>y</sub>Sb<sub>7</sub> pour  $y = 0$  (○),  $y = 0,25$  (□),  $y = 0,5$  (Δ) et  $y = 0,8$  (▽).

Ce facteur augmente avec la température pour tous les matériaux étudiés et présente une valeur maximale de  $\sim 0,35$  à 800 K extrapolée à 0,6 à 1000 K pour le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ . Notons que pour obtenir cette dernière valeur, nous avons extrapolé les dépendances en température de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique en considérant une évolution linéaire de ces deux propriétés. Cette hypothèse est justifiée dans le cas des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  par les résultats obtenus à haute température (jusqu'à 1050 K) par Gascoin et coll.<sup>93</sup> Par conséquent, il semble raisonnable de supposer des évolutions similaires pour les composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . Les valeurs obtenues sont similaires aux facteurs  $ZT$  des solutions solides Si-Ge (type  $p$ ) et par conséquent, positionnent ces deux familles de composés parmi les candidats potentiels pour des applications en génération d'électricité.

L'étude des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  a montré que ces substitutions permettent non seulement de moduler les propriétés de transport du composé parent  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  mais aboutissent également à une disparition des interactions antiferromagnétiques et du gap de spin. De plus, l'évolution des propriétés thermoélectriques en fonction de la concentration en tellure et en ruthénium est apparue se conformer aux prédictions théoriques. Nous avons en effet pu mettre expérimentalement en évidence une diminution de la densité d'états totale au niveau de Fermi traduisant une transition progressive vers des propriétés qui s'apparentent à celles de semi-conducteurs fortement dopés. Malheureusement, les limites de solubilité du tellure et du ruthénium dans cette structure sont inférieures aux valeurs requises pour atteindre un état semi-conducteur et ainsi, augmenter davantage le pouvoir thermoélectrique. Néanmoins, si les valeurs du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  atteintes à température ambiante demeurent modestes, les mesures à haute température ont révélé le fort potentiel de ces composés pour des applications en génération d'électricité à une température de fonctionnement avoisinant les 1000 K.

Si le tellure et le ruthénium se sont montrés être des possibilités de substitution très intéressantes, une question soulevée au cours de notre analyse reste ouverte : est-il possible d'atteindre un état semi-conducteur via une substitution avec un autre élément et d'atteindre des  $ZT$  encore plus élevés ? Afin de lever cette interrogation ou tout du moins d'apporter des éléments de réponse, nous allons nous tourner vers l'étude des propriétés de transport des composés  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7$ .

### III) Structure électronique, propriétés thermoélectriques et magnétiques des composés $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7$

La possibilité de substituer les atomes de molybdène par des atomes de fer se trouve être intéressante aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. En effet, si nous pouvons légitimement nous interroger sur l'impact de cette substitution sur les propriétés thermoélectriques, il n'en demeure pas moins que l'ajout d'un élément ferromagnétique au sein de dimères où dominant des interactions antiferromagnétiques constitue un aspect intéressant.

Dans cette troisième partie, nous allons tout d'abord présenter l'évolution de la structure de bande de ces composés lorsque la teneur en fer s'accroît. Nous analyserons ensuite la variation en température de la susceptibilité magnétique des composés  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7$  afin de déterminer les conséquences d'une telle substitution sur le gap de spin. Nous aborderons enfin l'analyse détaillée de la chaleur spécifique puis des propriétés thermoélectriques et galvanomagnétiques.

#### III-1) Structure de bande des composés $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7$

Les figures V-64 et V-65 représentent la densité d'états totale  $N(E_F)$  des composés  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$ . Sont également présentées les densités d'états partielles des atomes Mo, Fe, Sb1 et Sb2. Ces deux figures montrent bien l'évolution non rigide de la structure de bande lorsque la concentration en fer augmente. En effet, le niveau de Fermi ne se déplace que très faiblement vers le bord des bandes de valence. Le niveau de Fermi se trouve à 270 meV dans le cas du composé  $z = 0,43$ , valeur similaire à celle observée dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  (340 meV). Par conséquent, la position du niveau de Fermi permet de classer sans ambiguïté ces composés dans la classe des métaux.

La densité d'états totale au niveau de Fermi  $N(E_F)$  est égale à 130 et 100 états. $\text{Ry}^{-1}.\text{f.u.}^{-1}$  pour les composés  $z = 0,25$  et  $0,43$ , respectivement, valeurs légèrement inférieures à celle du composé binaire  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Comme nous l'avons déjà constaté lors de l'étude de ce dernier, ces valeurs proviennent essentiellement de la contribution des atomes de molybdène et de fer. Les valeurs élevées des densités d'états partielles de ces atomes impliquent des valeurs

également élevées des facteurs de Stoner  $I.N_{d-Mo}(E_F)$  et  $I.N_{d-Fe}(E_F)$  qui valent  $\sim 0,6$  pour le composé  $Mo_{2,57}Fe_{0,43}Sb_7$ . De telles valeurs suggèrent par conséquent la présence de fluctuations de spin ferromagnétiques, hypothèse que nous pourrions confirmer ou infirmer lors de l'étude des propriétés de transport de ces composés. L'estimation du pouvoir thermoélectrique du composé  $Mo_{2,57}Fe_{0,43}Sb_7$  à partir de la formule de Mott (équation V-3) aboutit à une valeur de  $+33 \mu V.K^{-1}$  à 300 K (soit  $\alpha/T \sim 0,11 \mu V.K^{-2}$ ).

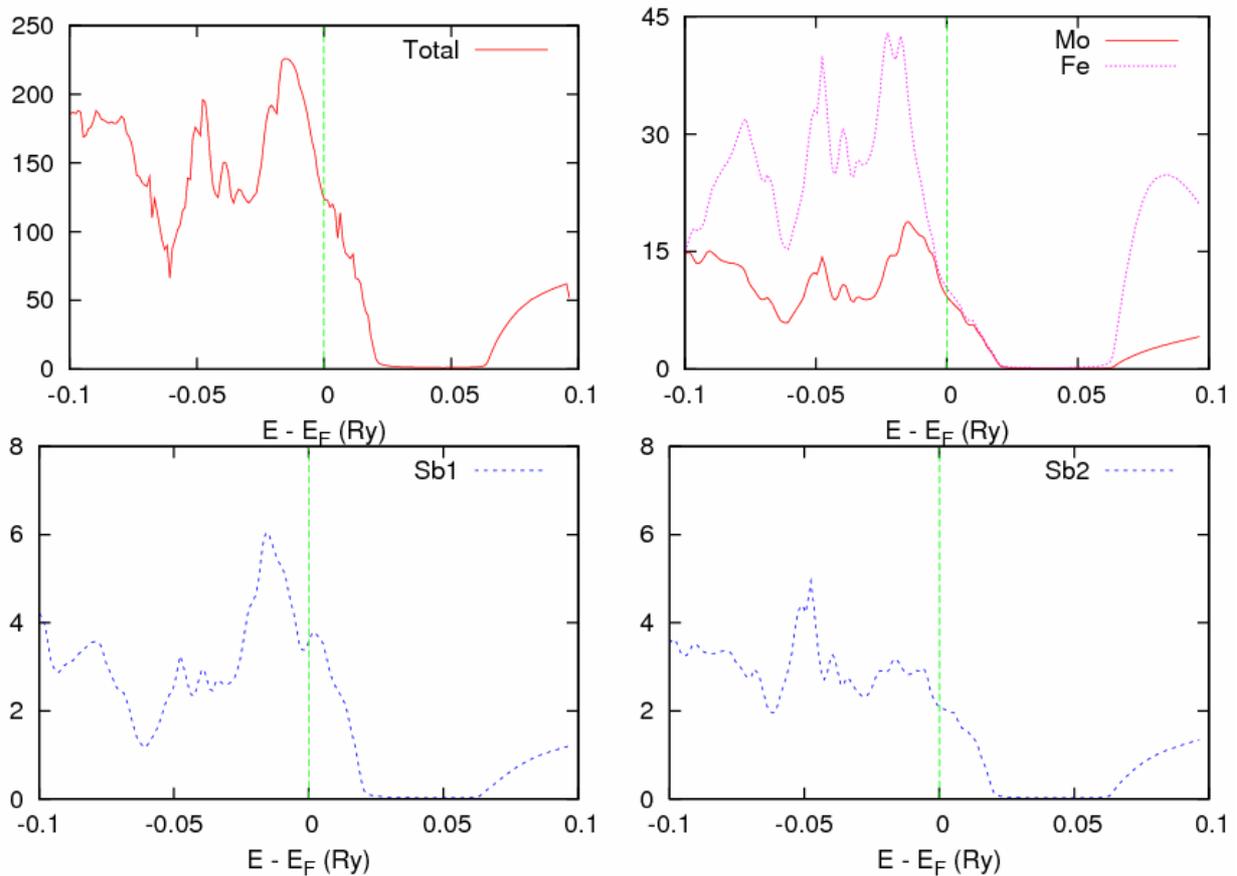


Figure V-64 : Densités d'états totales et partielles du composé  $Mo_{2,75}Fe_{0,25}Sb_7$ .

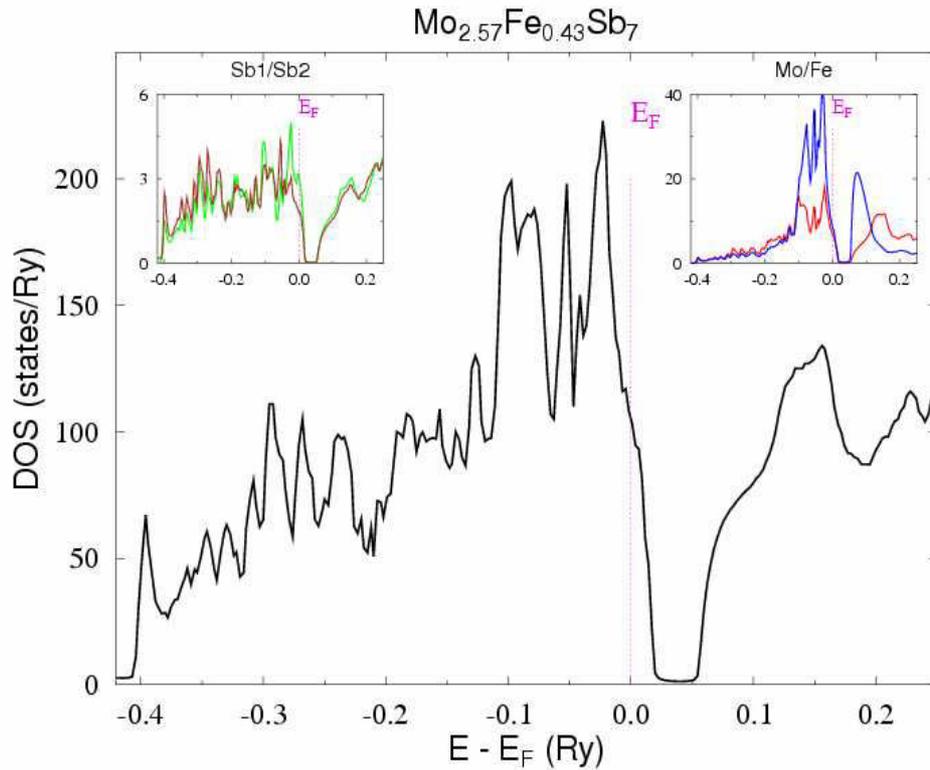


Figure V-65 : Densité d'états totale du composé  $\text{Mo}_{2.57}\text{Fe}_{0.43}\text{Sb}_7$ . Les inserts représentent les densités d'états partielles relatives aux atomes d'antimoine Sb1 (en vert) et Sb2 (en brun) et aux atomes de molybdène (en rouge) et de fer (en bleu).

Enfin, l'évolution non rigide de la structure de bande de ces composés se reflète également sans ambiguïté sur les courbes de dispersion explicitées figure V-66 pour le composé  $\text{Mo}_{2.57}\text{Fe}_{0.43}\text{Sb}_7$ .

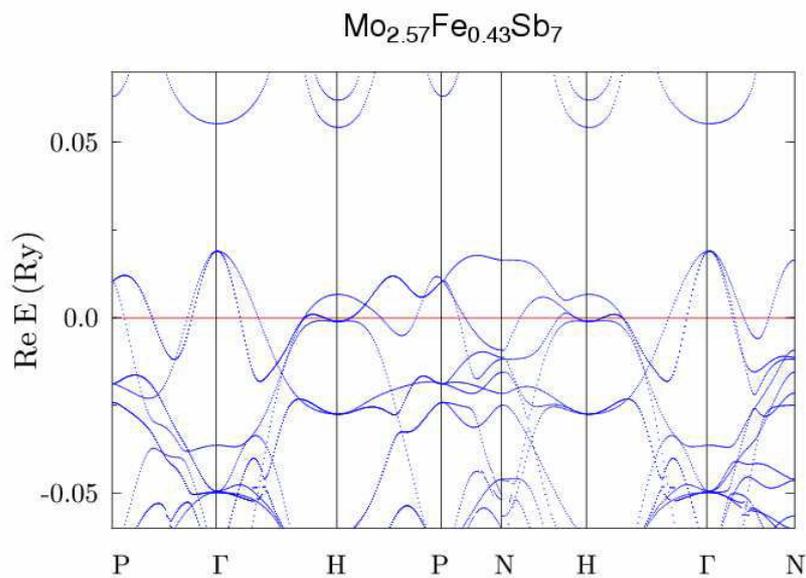


Figure V-66 : Courbes de dispersion du composé  $\text{Mo}_{2.57}\text{Fe}_{0.43}\text{Sb}_7$ .

### III-2) Propriétés magnétiques des composés $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7$

La figure V-67 illustre les courbes d'aimantation isothermes sous champ externe des composés  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$ . Quelle que soit la composition considérée, la contribution majoritaire est d'origine paramagnétique. Seule une très faible contribution ferromagnétique est décelable à champ faible. La susceptibilité magnétique de ces deux composés est représentée figure V-68. Si pour  $z = 0,25$ , la susceptibilité présente une variation relativement similaire à celle du composé binaire, le comportement observé pour  $z = 0,43$  est bien plus intrigant. Nous pouvons en effet distinguer une chute brutale de la susceptibilité à 60 K. Une telle variation pourrait être liée à l'ouverture d'un gap de spin ou à une transition antiferromagnétique. Cependant, nous verrons que l'absence de toute contribution magnétique à la chaleur spécifique nous permet de toute évidence d'exclure ces deux hypothèses.

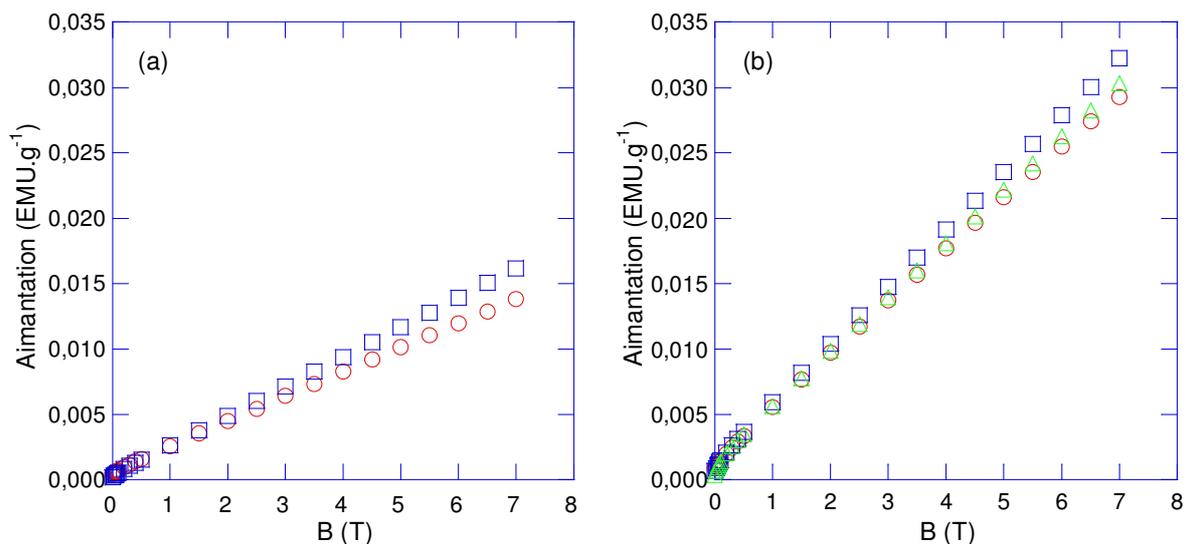


Figure V-67 : Courbes d'aimantation des composés (a)  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  à 10 et 200 K et (b)  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$  à 10 K ( $\circ$ ), 160 K ( $\square$ ) et 300 K ( $\Delta$ ) en fonction du champ magnétique.

Il semble également peu probable que ce phénomène puisse être dû à la présence d'impuretés qui présenteraient une transition antiferromagnétique à cette température. En effet, des mesures complémentaires réalisées sur un échantillon présentant une teneur en fer légèrement plus faible ( $z = 0,4$ , limitant ainsi de façon importante la présence de phases secondaires) corroborent les résultats précédents. Peut-il alors s'agir de fluctuations de spin ferromagnétiques ? L'absence de transition magnétique révélée par les mesures de chaleur spécifique que nous présenterons dans le paragraphe suivant et de diffraction des rayons X à

basse température (cf. Annexe 1) rend cette hypothèse probable. Une étude complémentaire par spectroscopie Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ) à basse température pourrait se révéler riche d'enseignements en décelant d'éventuelles interactions magnétiques locales subies par les atomes de fer, permettant ainsi de confirmer ou de réfuter notre hypothèse.

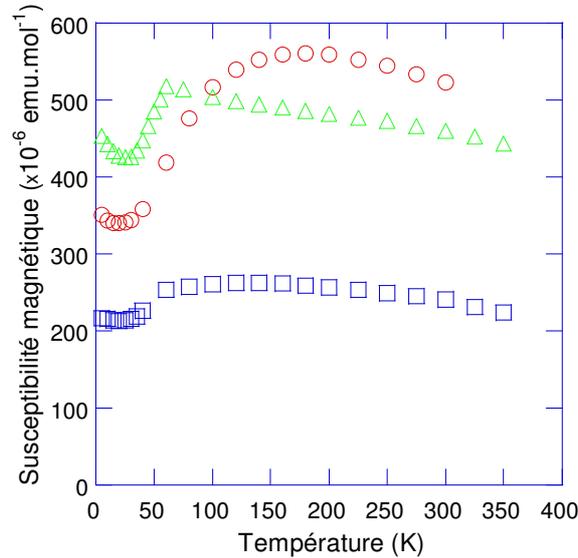


Figure V-68 : Evolution en température de la susceptibilité magnétique des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  ( $\circ$ ),  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  ( $\square$ ) et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$  ( $\triangle$ ).

### III-3) Chaleur spécifique des composés $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7$

La figure V-69 représente l'évolution en température de la chaleur spécifique des composés  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$  dans l'intervalle 2 – 300 K. Comme nous pouvons le constater, aucune transition supraconductrice ou d'origine magnétique n'est présente dans cette gamme de température suggérant notamment l'absence de gap de spin dans le spectre des excitations magnétiques de ces matériaux. Ainsi, l'absence de gap de spin semble être une caractéristique commune aux trois familles de composés substitués que nous avons étudiées jusqu'à présent. Nous pouvons également constater l'absence de contribution additionnelle imputable aux fluctuations de spin. Ce fait semble par conséquent être en contradiction avec les calculs de structure de bande que nous venons de présenter. Toutefois, les raisons que nous avons évoquées lors de l'étude du composé binaire  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et de la possible présence de fluctuations de spin sont également applicables dans le cas de ces composés (valeur de la température caractéristique de fluctuations de spin  $T_{sf}$  élevée et

facteur de Stoner  $S$  trop faible comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit). De ce fait, cette absence ne saurait constituer une preuve irréfutable de l'absence de ce phénomène dans ces composés.

Comme nous l'avons déjà mentionné à plusieurs reprises au cours de ce chapitre, la chaleur spécifique à basse température nous offre l'opportunité d'investiguer l'évolution de la densité d'états au niveau de Fermi lorsque la concentration en fer augmente. Pour ce faire, nous avons réalisé un ajustement des données dans l'intervalle 2 – 10 K à partir de l'équation V-5. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V-8.

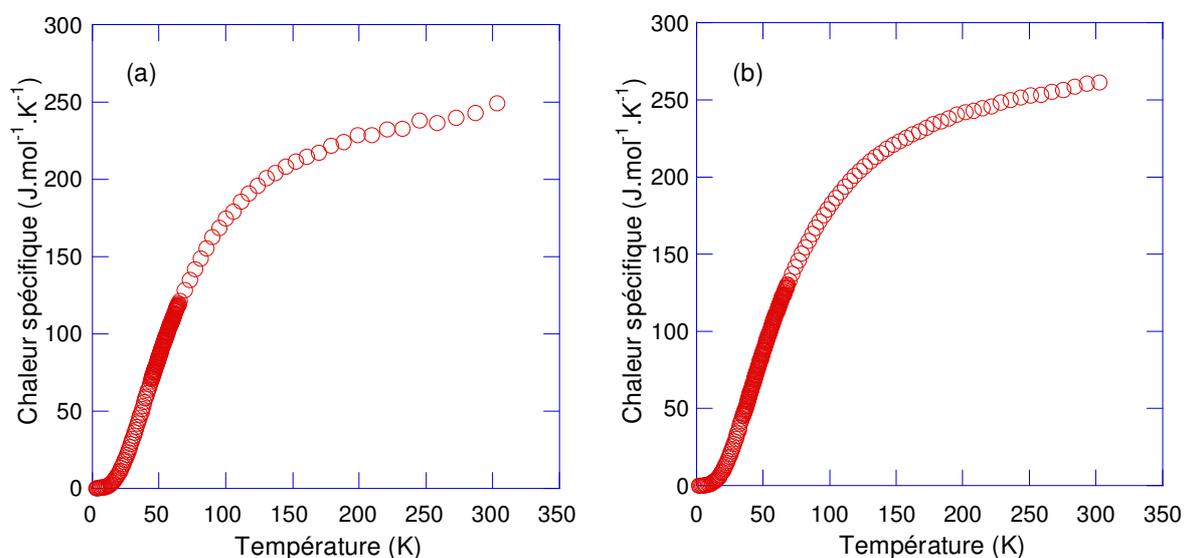


Figure V-69 : Dépendances en température de la chaleur spécifique des composés (a)  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  et (b)  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$ .

	$\gamma_0$ ( $\text{mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ )	$\beta$ ( $\text{mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$ )	$\delta$ ( $\text{mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-6}$ )
$\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$	35,1	0,49	$2,2 \times 10^{-3}$
$\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$	30,5	0,51	$2,5 \times 10^{-3}$

Tableau V-8 : valeurs des paramètres  $\gamma_0$ ,  $\beta$  et  $\delta$  des composés  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$ .

Face à ces résultats, plusieurs constatations s'imposent. Tout d'abord, les valeurs du paramètre de Sommerfeld  $\gamma_0$  demeurent similaires à celle du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . La situation est par conséquent différente de celle observée dans les séries  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  et se trouve être en excellent accord avec nos calculs KKR-CPA qui ont suggéré une évolution non rigide de la structure de bande en fonction de la concentration de fer. Ensuite, les valeurs

déterminées pour les paramètres  $\beta$  et  $\delta$  sont quasiment identiques à celles du composé parent, le premier de ces deux paramètres impliquant une température de Debye de l'ordre de 330 K. Cette valeur est relativement proche de celle obtenue pour le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  (285 K) et quasiment identique à celle observée pour le composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Ru}_{0,25}\text{Sb}_7$ . Enfin, les valeurs de  $\gamma_0$  vont nous permettre de préciser la valeur de la constante de couplage électron-phonon  $\lambda_{e-ph}$ . Celle-ci s'élève à 0,56 et 0,76 pour les composés  $z = 0,25$  et  $z = 0,43$ , respectivement. Ces valeurs sont ainsi légèrement plus élevées que celle observée pour le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Ce fait est d'autant plus surprenant que ces valeurs devraient induire la présence d'une transition supraconductrice. En effet, en considérant la formule de McMillan (relation V-7) et les valeurs de  $\lambda_{e-ph}$  et de la température de Debye  $\theta_D$ , les composés  $z = 0,25$  et  $z = 0,43$  devraient devenir supraconducteurs à une température comprise entre 3,5 et 5 K et 9 et 11 K, respectivement (en supposant une valeur de  $\mu^*$  comprise entre 0,1 et 0,13, cf. paragraphe I-2). Or, aucune transition supraconductrice n'est décelable dans la gamme de température investiguée pour ces deux composés. Cette situation peut cependant s'expliquer si l'on considère la présence de fluctuations de spin ferromagnétiques. Ce phénomène constitue en effet un mécanisme efficace de brisure des paires de Cooper qui se traduit par une forte diminution de la température critique.

En se référant au formalisme développé par Daams et coll.,<sup>97</sup> il est possible d'estimer la température critique en prenant en compte la présence de fluctuations de spin ferromagnétiques. Cette théorie repose sur l'équation de McMillan modifiée<sup>97-100</sup> :

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda_{e-ph})}{\lambda_{e-ph} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{e-ph})}\right) \quad (\text{V-38})$$

où  $\lambda_{eff}$  et  $\mu_{eff}^*$  sont des paramètres renormalisés définis par les expressions<sup>97,98,100</sup> :

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda_{e-ph}}{1 + \lambda_{sf}} \quad (\text{V-39})$$

$$\mu_{eff}^* = \frac{\mu^* + \lambda_{sf}}{1 + \lambda_{sf}} \quad (\text{V-40})$$

Dans ces dernières,  $\lambda_{sf}$  représente une contribution additionnelle provenant des fluctuations de spin qui peut être estimée via la relation<sup>101</sup> :

$$\lambda_{sf} = 4.5 \left( 1 - \frac{1}{S} \right) \ln \left( 1 + p_1^2 \frac{S-1}{12} \right) \quad (\text{V-41})$$

dans laquelle  $p_1$  est un paramètre de coupure de la théorie dont la valeur est voisine de 1 et  $S$  le facteur de Stoner défini par  $S = N^z(E_F) / N^0(E_F)$  (cf. paragraphe I-3). En considérant les valeurs de la susceptibilité magnétique extrapolée pour  $T \rightarrow 0K$  (susceptibilités de Pauli égales à  $\sim 500 \times 10^{-6}$  et  $600 \times 10^{-6}$  emu.mol<sup>-1</sup> pour les composés  $z = 0,25$  et  $0,43$ , respectivement) ainsi que les valeurs théoriques de densité d'états au niveau de Fermi, nous obtenons alors des valeurs de  $S$  égales à 1,6 et 2,5 pour  $z = 0,25$  et  $0,43$  respectivement.

L'estimation du paramètre  $p_1$  est en revanche beaucoup plus délicate. De ce fait, nous avons supposé une valeur similaire à celle estimée pour le palladium et le composé V<sub>3</sub>Ga à partir de mesures de résonance magnétique nucléaire ( $\sim 0,6$ ).<sup>100-102</sup> Notons que le choix d'une valeur différente conduirait aux mêmes conclusions. A partir de cette valeur et des valeurs du facteur de Stoner, le paramètre  $\lambda_{sf}$  caractérisant les fluctuations de spin peut être estimé à 0,03 et 0,11 pour les composés  $z = 0,25$  et  $0,43$  respectivement.

De plus, la constante de couplage électron-phonon  $\lambda_{e-ph}$  peut être évaluée à partir de la relation :

$$\gamma_0 = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda_{e-ph} + \lambda_{sf}) \quad (\text{V-42})$$

A partir des valeurs du paramètre de Sommerfeld, des densités d'états au niveau de Fermi théoriques et de  $\lambda_{sf}$ , la constante de couplage  $\lambda_{e-ph}$  est égale à 0,53 et 0,65 pour  $z = 0,25$  et  $0,43$ , respectivement.

Les valeurs de ces deux constantes de couplage nous permettent de déterminer les nouveaux paramètres  $\lambda_{eff}$  et  $\mu_{eff}^*$  à partir des relations V-39 et V-40. Pour ce faire, nous avons postulé une valeur de  $\mu^*$  comprise entre 0,1 et 0,13. Dans ce cas, le paramètre  $\lambda_{eff}$  vaut 0,51 et 0,58 pour les composés  $z = 0,25$  et  $0,43$  respectivement et le paramètre  $\mu_{eff}^*$  présente une

valeur comprise entre 0,12 et 0,15 et 0,19 et 0,21 pour les composés  $z = 0,25$  et  $0,43$ , respectivement.

Par conséquent, à partir de ces deux paramètres effectifs et de la température de Debye évaluée précédemment à 330 K, la température critique des composés  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$  devraient se situer entre 1,5 et 2,5 K et 0,8 et 1,3 K, respectivement. Cette estimation permet de rendre compte de l'absence de transition supraconductrice sur la gamme de température que nous avons investiguée.

Les fluctuations de spin ferromagnétiques semblent ainsi constituer un mécanisme susceptible d'expliquer l'absence de transition supraconductrice dans la gamme de température investiguée. Bien que cette analyse ne puisse pas être considérée comme une preuve indéniable de la présence de ce phénomène dans ces matériaux, il n'en demeure pas moins que cet aspect théorique est très intéressant et représente un indice en faveur de ce mécanisme magnétique. Des analyses complémentaires à plus basse température sont par conséquent nécessaires afin de déterminer si oui ou non ces deux composés présentent une transition supraconductrice. Comme nous l'avons déjà souligné dans le cas du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , les propriétés de transport et notamment la résistivité électrique peuvent être gouvernées par ce type de mécanisme. Afin d'apporter de nouveaux éléments de réponse quant à notre hypothèse, nous allons à présent étudier les propriétés thermoélectriques de ces deux composés à basse et à haute température.

#### **III-4) Propriétés thermoélectriques des composés $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7$**

La figure V-70 représente les dépendances en température de la résistivité électrique des deux composés  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$  entre 2 et 800 K. A l'instar de toutes les familles de composés que nous avons étudiées jusqu'à présent, la résistivité électrique augmente avec la température. Ces évolutions, associées à de faibles valeurs, soulignent le caractère métallique de ces matériaux. En revanche, si les valeurs de la résistivité électrique augmentent légèrement lorsque la concentration en fer passe de 0,25 à 0,43, la situation est radicalement différente si nous comparons ces données à celles du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Nous pouvons en effet clairement constater une nette diminution de la résistivité électrique du composé  $z = 0,25$  par rapport à celle du composé parent pour  $T < 150$  K. Ce fait pourrait être lié à la différence de densité relative de nos échantillons, les données présentées n'ayant pas

été corrigées. Si à 300 K, la résistivité électrique est égale à 2 et 2,3  $\mu\Omega.cm$ , elle n'augmente que très faiblement pour atteindre 2,7 et 3,35  $\mu\Omega.cm$  à 800 K pour les composés  $z = 0,25$  et 0,43, respectivement. De plus, de grandes similitudes avec l'évolution de la résistivité électrique du composé  $Mo_3Sb_7$  peuvent être observées. En effet, l'ensemble des caractéristiques décrites dans le cas du composé binaire reste valable en présence de fer, la courbure négative au-delà de 60 K étant même plus prononcée dans ces derniers. L'ensemble de ces caractéristiques combinées à l'absence de gap de spin suggère la présence de fluctuations de spin ferromagnétiques. Comme nous l'avons déjà évoqué pour le composé  $Mo_3Sb_7$ , l'évolution en température de la résistivité électrique permet d'estimer la température de fluctuations de spin  $T_{sf}$ . A partir des différentes relations qui caractérisent les différents régimes (cf. paragraphe I-3), cette température caractéristique est de l'ordre de 250 K pour ces deux composés. Cette valeur élevée est similaire à celle que nous avons obtenue pour le composé binaire et permet de rendre compte d'un point de vue qualitatif de l'absence de contribution additionnelle à la chaleur spécifique.

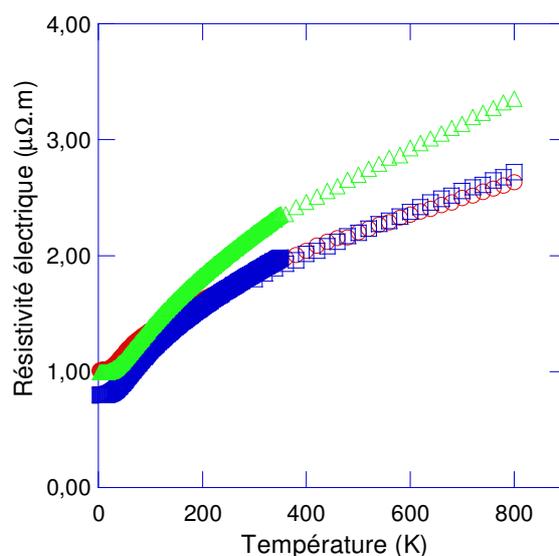


Figure V-70 : Dépendances en température de la résistivité électrique des composés  $Mo_3Sb_7$  ( $\circ$ ),  $Mo_{2,75}Fe_{0,25}Sb_7$  ( $\square$ ) et  $Mo_{2,57}Fe_{0,43}Sb_7$  ( $\Delta$ ).

Le caractère fortement métallique des composés  $Mo_{2,75}Fe_{0,25}Sb_7$  et  $Mo_{2,57}Fe_{0,43}Sb_7$  suggère une concentration de porteurs qui reste très élevée. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures galvanomagnétiques ont été réalisées sur ces deux échantillons. Une nouvelle fois, la présence d'interactions magnétiques rend difficile l'exploitation des données à basse température et par conséquent, nous nous contenterons d'analyser les résultats obtenus à température ambiante. Les concentrations de porteurs de charge à 300 K sont ainsi égales à

$1,2 \times 10^{22}$  et  $7,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pour les composés  $z = 0,25$  et  $0,43$  respectivement. Ces valeurs indiquent des concentrations de porteurs très importantes et suggèrent également une évolution non rigide de la structure de bande en fonction de la concentration de fer. De plus, si à partir de ces valeurs nous tentons d'estimer le nombre d'électrons qu'apporte un atome de fer, nous trouvons alors  $\sim 3,5$  électrons par atome, valeur qui suggère un état d'oxydation  $\text{Fe}^{3+}$ . Les mobilités de Hall à 300 K valent quant à elles 2,6 et 3,9  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et sont comparables à celles obtenues dans le cas des matériaux contenant du tellure et du ruthénium. Ainsi, les mesures de résistivité électrique que nous venons d'exposer indiquent que les composés  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$  demeurent des métaux à l'instar du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . De ce fait, nous pouvons raisonnablement supposer que les valeurs du pouvoir thermoélectrique devraient être relativement modestes.

Une image bien différente semble émerger des variations en température du pouvoir thermoélectrique illustrées figure V-71.

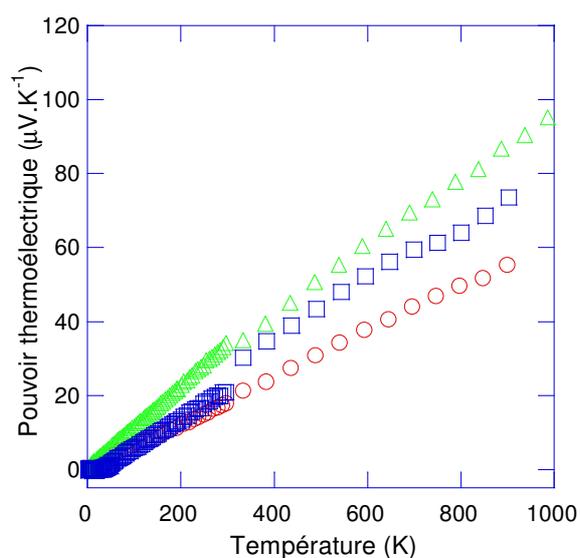


Figure V-71 : Evolution en température du pouvoir thermoélectrique des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  (○),  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  (□) et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$  (△).

En effet, si à température ambiante, ces mesures sont en parfait accord avec notre estimation théorique pour le composé  $z = 0,43$ , nous pouvons constater de fortes valeurs à haute température qui atteignent 74 et 87  $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  à 900 K (extrapolée à 80 et 95  $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  à 1000 K) pour  $z = 0,25$  et  $0,43$ , respectivement. De plus, le pouvoir thermoélectrique du composé  $z = 0,43$  augmente de façon parfaitement linéaire sur l'intervalle 5 – 1000 K, dépendance caractéristique d'un pouvoir thermoélectrique diffusif. Si à basse température, ces mesures

révèlent l'absence d'anomalie observée lors de l'étude du pouvoir thermoélectrique des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ , à haute température, aucune contribution additionnelle pouvant être liée à la présence d'interactions magnétiques n'est décelable. Cette dernière caractéristique est d'autant plus remarquable qu'à l'exception du palladium et du platine, peu de métaux présentent une telle variation dans une gamme de température aussi importante. De ce fait, si les valeurs observées à haute température demeurent modestes au regard de celles atteintes dans des matériaux thermoélectriques conventionnels, elles sont en revanche très élevées si nous prenons en considération la nature métallique de ces composés. Enfin, une forte valeur du coefficient Seebeck associée à une faible valeur de la résistivité électrique implique un facteur de puissance  $P$  égal à  $P = \alpha^2 / \rho \approx 26 \mu\text{W}.\text{cm}^{-1}.\text{K}^{-2}$  à 1000 K. Cette valeur est comparable à celles observées dans les meilleurs matériaux thermoélectriques de type  $p$  connus à ce jour.

La forte valeur du facteur de puissance obtenue à 1000 K laisse présager une valeur du facteur de mérite adimensionnel également élevée. Afin de le vérifier, la conductivité thermique totale des composés  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$  est explicitée figure V-72.

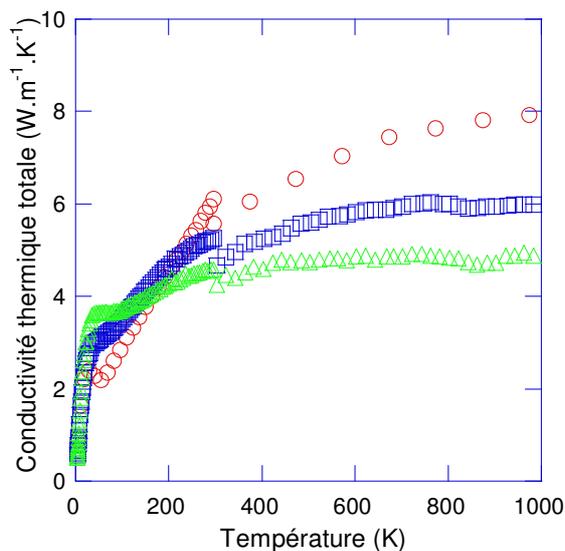


Figure V-72 : Evolution en température de la conductivité thermique totale des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  ( $\circ$ ),  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  ( $\square$ ) et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$  ( $\triangle$ ).

Comme nous pouvons le voir, l'évolution de la conductivité thermique totale en fonction de la teneur en fer est similaire à celle que nous avons déjà pu observer avec les composés au tellure et au ruthénium. Une forte concentration de fer implique ainsi une augmentation de la conductivité thermique totale à basse température par rapport à celle du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . En revanche, l'anomalie présente à 50 K dans le cas du composé binaire et liée à l'ouverture du

gap de spin ne peut plus être distinguée. Ce résultat est ainsi parfaitement cohérent avec les mesures de chaleur spécifique et de résistivité électrique. A haute température, la situation s'inverse. Si la conductivité thermique du composé  $z = 0,25$  n'augmente que très faiblement pour atteindre  $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 1000 K, la teneur la plus élevée en fer se traduit par une conductivité thermique plus faible et égale à  $4,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  qui reste constante de 300 à 1000 K. En supposant  $L/L_0 = 1$ , il est alors possible de déterminer la dépendance à basse température de la conductivité thermique de réseau de ces deux composés (cf. Figure V-73).

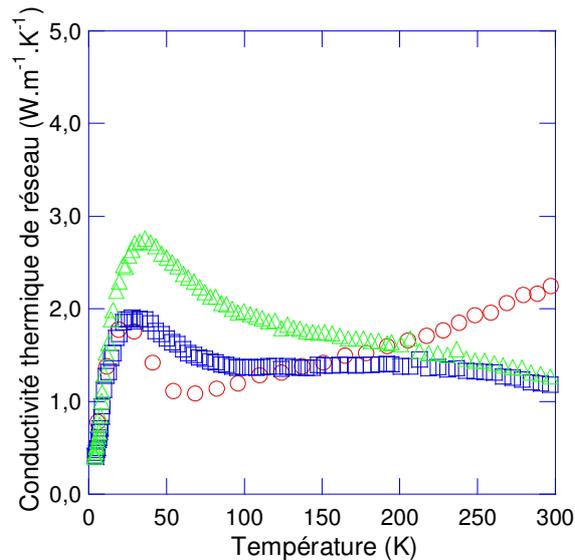


Figure V-73 : Evolution en température de la conductivité thermique de réseau des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  ( $\circ$ ),  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$  ( $\square$ ) et  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$  ( $\triangle$ ).

Ces variations en température soulignent clairement l'absence d'un gap de spin dans ces matériaux. En revanche, les valeurs observées sont plus faibles que celles que nous avons obtenu dans le cas des composés au tellure et au ruthénium. Nous devons toutefois rester prudent quant à ces évolutions et les valeurs qui y sont associées. En effet, si l'on souhaite analyser celles-ci à haute température, on se heurte alors à un problème majeur : toute tentative de séparation des contributions électroniques et de réseau au-delà de 400 K s'avère infructueuse si l'on suppose  $L/L_0 = 1$ . En effet, à partir de cette température, la contribution électronique calculée via la loi de Wiedemann-Franz devient supérieure à la conductivité thermique totale. En fait, les valeurs mesurées à haute température imposent une valeur maximale de  $L$  de l'ordre de 1,5. Cet échec souligne très clairement que l'hypothèse faite sur la valeur du nombre de Lorentz ne constitue qu'une grossière approximation dans le cas présent. Ceci semble ainsi indiquer l'existence d'un ou plusieurs mécanismes de diffusion

additionnels conduisant à des déviations notables du nombre de Lorentz par rapport à  $L_0$  comme nous l'avons déjà souligné dans le cas des composés présentant une faible concentration de tellure ou de ruthénium et du composé binaire  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . L'analogie avec ce dernier qui semble se dégager de nos résultats indique-t-elle la présence d'interactions antiferromagnétiques ? Si tel était le cas, ce phénomène serait cohérent avec les mesures de susceptibilité magnétique et pourrait expliquer ces évolutions pour le moins exotiques. Pour autant, ne perdons pas de vue que les fluctuations de spin sont également susceptibles d'apporter une réponse crédible : les variations observées pourraient alors résulter d'une interaction complexe phonon-paramagnon. En effet, les paramagnons peuvent être considérés comme des ondes de spin dont le temps de vie est insuffisant pour engendrer un moment magnétique.<sup>57</sup> Or, l'existence d'une interaction phonon-magnon dans les composés ferromagnétiques n'étant plus à démontrer,<sup>103</sup> il est envisageable que ce type d'interaction puisse survenir dans des composés proches d'un état ferromagnétique. Ces deux hypothèses dépendent très clairement du type d'interactions magnétiques présentes dans ces composés et il est par conséquent nécessaire de réaliser des analyses complémentaires si l'on souhaite lever le voile sur les phénomènes qui gouvernent l'évolution de la conductivité thermique de ces matériaux.

Les trois propriétés de transport que nous venons d'analyser nous permettent de déterminer l'évolution en température du facteur  $ZT$  qui est représentée figure V-74. Ce dernier augmente avec la température et atteint une valeur maximale de 0,55 à 1000 K pour le composé  $\text{Mo}_{2,57}\text{Fe}_{0,43}\text{Sb}_7$ . Mentionnons le fait que pour ces deux composés, nous avons également extrapolé les dépendances en température de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique dans l'intervalle 800 – 1000 K. La nature métallique de ce matériau rend cette valeur exceptionnelle et unique dans le domaine de la thermoélectricité, ce résultat allant à l'encontre des critères fondamentaux de sélection des matériaux thermoélectriques développés dans le chapitre I. Cette valeur résulte non seulement d'une dépendance en température parfaitement linéaire du pouvoir thermoélectrique mais également d'une augmentation des valeurs observées par rapport à celles du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Ce résultat est d'autant plus remarquable que cette valeur est trois ordres de grandeur plus importante que celle observée dans des métaux purs et cinq fois supérieure à celle du chromel (chrome-nickel), le meilleur alliage métallique thermoélectrique connu à ce jour.<sup>83</sup>

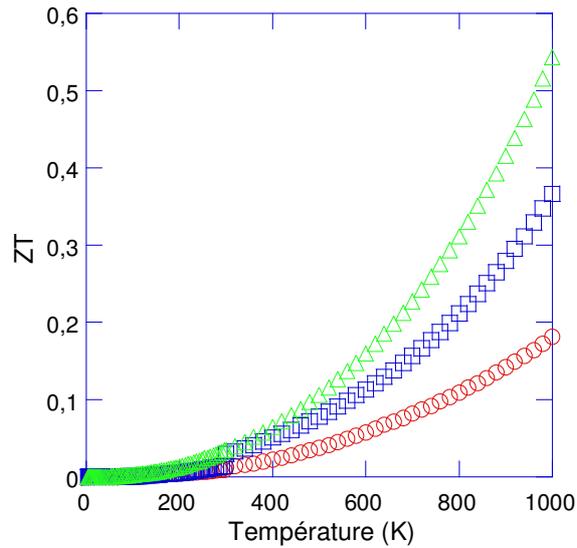


Figure V-74 : Evolution en température du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  ( $\circ$ ),  $\text{Mo}_{2.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_7$  ( $\square$ ) et  $\text{Mo}_{2.57}\text{Fe}_{0.43}\text{Sb}_7$  ( $\triangle$ ).

Nous venons d'étudier les propriétés de transport des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ ,  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_7$  dans une large gamme de température. Des teneurs élevées en élément de substitution impliquent une augmentation substantielle du  $ZT$  par rapport au composé de référence  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Afin de tenter d'optimiser davantage les propriétés thermoélectriques de nos composés, nous nous sommes intéressés aux doubles substitutions Ru-Te, Fe-Te et Fe-Ru. L'étude de ces deux dernières possibilités présente un double avantage : à l'augmentation des fluctuations de masse au sein de la maille cristalline peut s'ajouter l'impact bénéfique du fer sur le pouvoir thermoélectrique.

## **IV) Propriétés magnétiques et thermoélectriques des composés quaternaires $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ , $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ et $\text{Mo}_{3-y-z}\text{Ru}_y\text{Fe}_z\text{Sb}_7$**

Dans cette ultime partie, nous allons tout d'abord nous intéresser aux propriétés magnétiques et thermoélectriques des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ . Nous étudierons notamment si la présence combinée de ruthénium et de tellure se révèle une option intéressante pour diminuer davantage la conductivité thermique. Nous terminerons ensuite ce chapitre par l'étude des propriétés thermoélectriques des composés  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y-z}\text{Fe}_z\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . Au cours du chapitre III, consacré à la caractérisation physico-chimique de nos matériaux, nous avons pu constater que ces doubles substitutions impliquaient une 'compétition' entre les atomes de fer et les atomes de ruthénium et de tellure. En effet, l'augmentation de la concentration de ces derniers conduit à une diminution de la teneur en fer. Malheureusement, cette diminution conduit elle-même à une augmentation de la concentration en impuretés ferromagnétiques ce qui rend très difficile voire inextricable l'analyse des propriétés magnétiques intrinsèques de ces composés. Par conséquent, nous ne présenterons pas les courbes d'aimantation et l'évolution en température de la susceptibilité magnétique de ces deux familles de matériaux.

### **IV-1) Etude des composés $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$**

#### **1) Susceptibilité magnétique**

L'évolution en température de la susceptibilité magnétique des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  est représentée figure V-75a. Comme nous pouvons le constater, lorsque la concentration en tellure augmente, la susceptibilité magnétique passe d'un comportement similaire à celui du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  (cf. figure V-75b) à un comportement paramagnétique puis diamagnétique pour  $(y, x) = (0,3, 1)$ . Ces dépendances montrent que l'insertion simultanée de ruthénium et de tellure aboutit une nouvelle fois à la disparition des interactions antiferromagnétiques à l'origine du gap de spin présent dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Cette disparition n'est cependant pas surprenante compte-tenu des propriétés des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

$_x\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  que nous avons exposées précédemment. Ces résultats suggèrent également une transition progressive d'un état métallique paramagnétique vers un état semi-conducteur diamagnétique. Toutefois, bien que le composé  $\text{Mo}_{2,7}\text{Ru}_{0,3}\text{Sb}_6\text{Te}$  soit diamagnétique, les valeurs observées restent supérieures à la composante diamagnétique intrinsèque de ce matériau (évaluée à  $-310 \times 10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1}$ ). Par conséquent, les teneurs les plus élevées en tellure et en ruthénium semblent également ne pas permettre d'atteindre un état semi-conducteur. Nous allons voir que ce constat est corroboré par l'étude des propriétés thermoélectriques de ces composés.

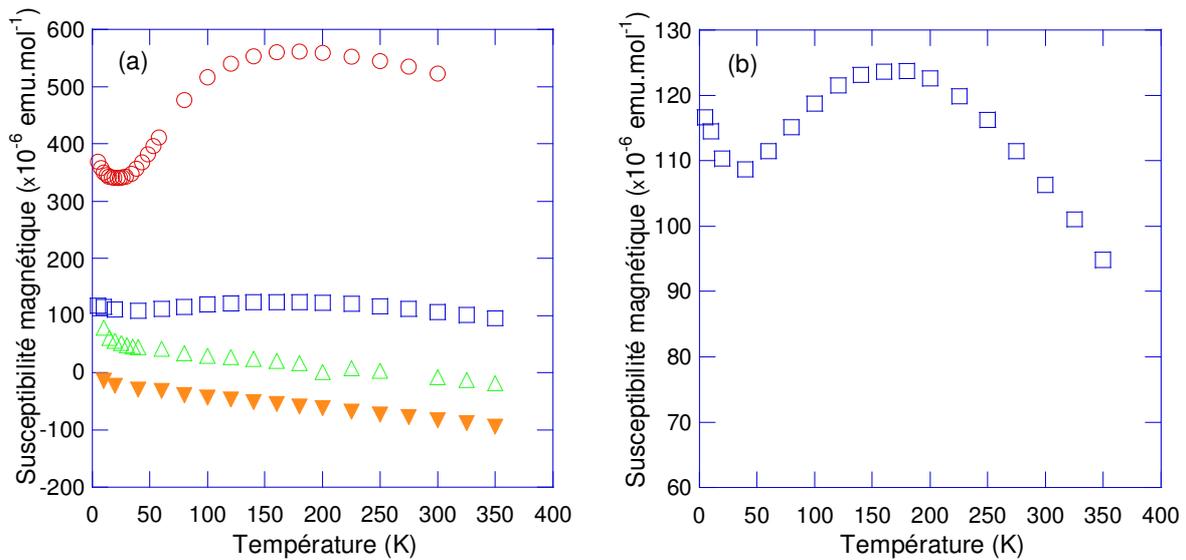


Figure V-75 : (a) Evolution en température de la susceptibilité magnétique des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $(y, x) = (0, 0)$  ( $\circ$ ),  $(y, x) = (0,5, 0,25)$  ( $\square$ ),  $(y, x) = (0,5, 0,5)$  ( $\triangle$ ) et  $(y, x) = (0,3, 1)$  ( $\nabla$ ). (b) Agrandissement pour le composé  $(y, x) = (0,5, 0,25)$ .

## 2) Propriétés thermoélectriques

La figure V-76 représente l'évolution en température de la résistivité électrique des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  dans l'intervalle 2 – 800 K. De façon évidente, nous retrouvons toutes les caractéristiques que nous avons évoqué lors de l'étude des composés ternaires  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  : la résistivité électrique augmente avec la température et la concentration en tellure pour atteindre 5,6, 9,2 et 13,2  $\mu\Omega.m$  à 800 K pour les composés  $(y, x) = (0,5, 0,25)$ ,  $(y, x) = (0,5, 0,5)$  et  $(y, x) = (0,3, 1)$ , respectivement. De plus, aussi bien les valeurs observées que l'évolution en température ou avec la teneur en tellure  $x$  indiquent une transition progressive vers un état semi-conducteur fortement dopé. Ces résultats sont non

seulement parfaitement cohérents avec nos mesures de susceptibilité magnétique décrites dans le paragraphe précédent mais ces derniers sont également corroborés par l'évolution de la densité de porteurs de charge en fonction de la concentration de tellure dont les valeurs à 300 K sont regroupées dans le tableau V-9. Mentionnons le fait que la présence simultanée de ruthénium et de tellure semble ne pas modifier les mécanismes de diffusion des porteurs de charge (phonons acoustiques  $\mu_H \sim T^{-3/2}$  pour  $T > 50$  K pour le composé  $\text{Mo}_{2,7}\text{Ru}_{0,3}\text{Sb}_6\text{Te}$ ).

Composition	$\rho$ ( $\mu\Omega.m$ )	$p$ ( $cm^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )
$\text{Mo}_3\text{Sb}_7$	1,8	$8,5 \times 10^{21}$	4,1
$\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_{6,75}\text{Te}_{0,25}$	3,8	$4,6 \times 10^{21}$	3,5
$\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{0,5}$	6,5	$4,0 \times 10^{21}$	2,4
$\text{Mo}_{2,7}\text{Ru}_{0,3}\text{Sb}_6\text{Te}$	8,8	$2,3 \times 10^{21}$	3,0

Tableau V-9 : Valeurs à 300 K de la résistivité électrique, de la concentration de porteurs de charge et de la mobilité de Hall des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ .

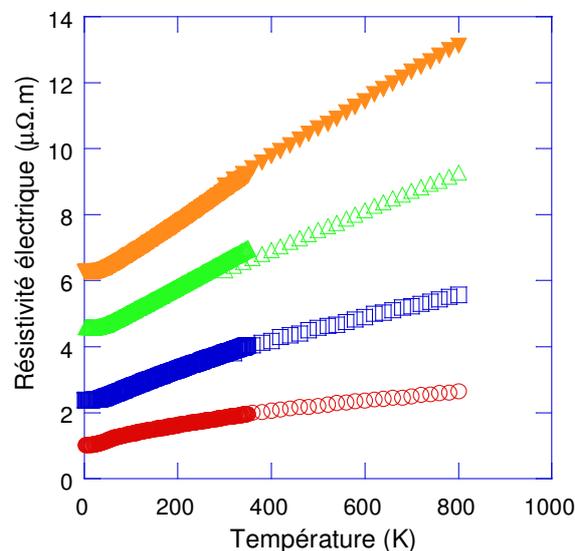


Figure V-76 : Dépendances en température de la résistivité électrique des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $(y, x) = 0$  ( $\circ$ ),  $(y, x) = (0,5, 0,25)$  ( $\square$ ),  $(y, x) = (0,5, 0,5)$  ( $\triangle$ ) et  $(y, x) = (0,3, 1)$  ( $\nabla$ ).

L'évolution du pouvoir thermoélectrique, représentée figure V-77, est également en parfait accord avec tout ce qui vient d'être dit : la dépendance en température ainsi qu'en fonction de la concentration de tellure est similaire à celles que nous avons observées dans les

composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . Cependant, la teneur maximale en tellure se traduit par un pouvoir thermoélectrique à haute température légèrement plus élevé que ceux que nous avons rencontrés avec les composés ternaires. En effet, celui-ci atteint  $150 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à 900 K alors que les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,8}$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Sb}_7$  possèdent un pouvoir thermoélectrique qui avoisine  $140 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à cette même température.

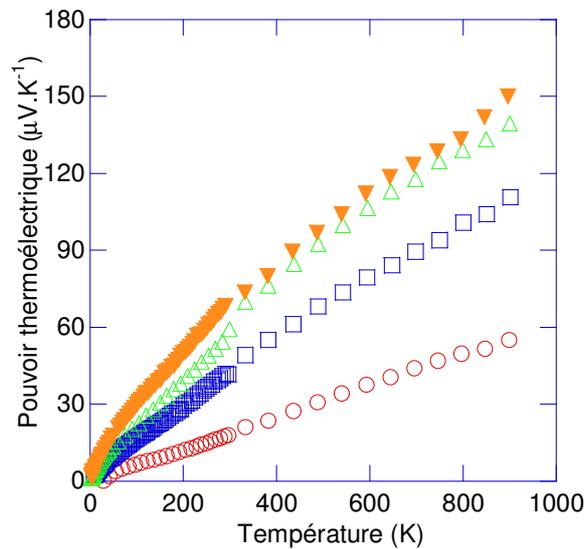


Figure V-77 : Variations en température du pouvoir thermoélectrique des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $(y, x) = 0$  (○),  $(y, x) = (0,5, 0,25)$  (□),  $(y, x) = (0,5, 0,5)$  (△) et  $(y, x) = (0,3, 1)$  (▽).

Tout comme la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique, la conductivité thermique n'offre que très peu de surprise et le comportement en température qui est exposé figure V-78 est en tout point similaire à celui caractérisant les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . La seule interrogation soulevée ici concerne les valeurs atteintes à haute température : l'augmentation du désordre au sein de la maille cristalline occasionné par la double substitution se traduit-elle par une diminution de la conductivité thermique de réseau ? Pour éclaircir la situation, nous avons séparé la contribution de réseau et la contribution électronique de la conductivité thermique totale du composé  $\text{Mo}_{2,7}\text{Ru}_{0,3}\text{Sb}_6\text{Te}$  dans l'intervalle 300 – 1000 K (cf. figure V-79) en supposant toujours valide la loi de Wiedemann-Franz ( $L = L_0$ ). La conductivité thermique de réseau s'élève alors à  $1,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 1000 K, valeur comparable à celles que nous avons rencontrées dans les systèmes ternaires  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ . Par conséquent, il semble que l'insertion simultanée de ruthénium et de tellure dans le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  ne permet pas d'optimiser davantage les propriétés thermiques. Ceci est très probablement dû à la faible différence de masse entre les atomes de molybdène et de ruthénium d'une part et entre les atomes d'antimoine et de tellure d'autre part.

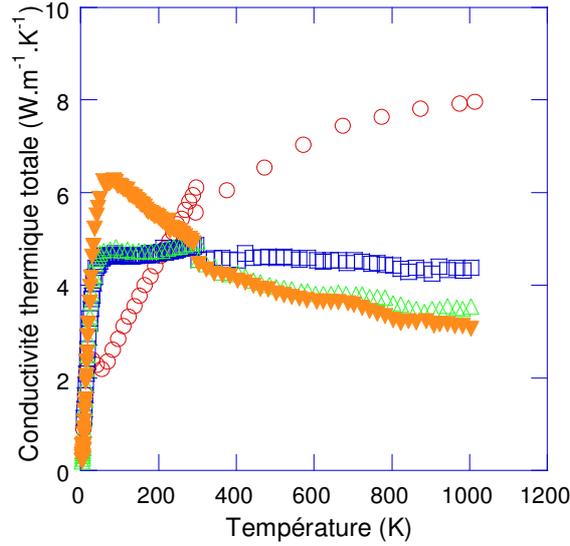


Figure V-78 : Dépendances en température de la conductivité thermique totale des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_x\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $(y, x) = 0$  ( $\circ$ ),  $(y, x) = (0,5, 0,25)$  ( $\square$ ),  $(y, x) = (0,5, 0,5)$  ( $\triangle$ ) et  $(y, x) = (0,3, 1)$  ( $\blacktriangledown$ ).

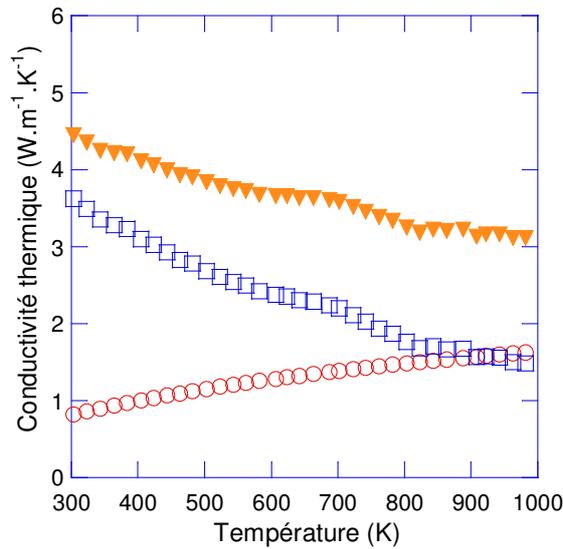


Figure V-79 : Dépendances en température de la conductivité thermique totale ( $\blacktriangledown$ ), électronique ( $\circ$ ) et de réseau ( $\square$ ) du composé  $\text{Mo}_{2,7}\text{Ru}_{0,3}\text{Sb}_6\text{Te}$ .

Le facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  de ces composés est représenté figure V-80 dans la gamme 2 – 1000 K. Pour ce faire, nous avons extrapolé la résistivité électrique entre 800 et 1000 K et le pouvoir thermoélectrique entre 900 et 1000 K. Le facteur  $ZT$  augmente avec la température pour atteindre une valeur maximale de 0,7 à 1000 K pour le composé  $\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{0,5}$ , valeur sensiblement plus élevée que celles atteintes par les composés ternaires  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  à cette même température. De plus, ces résultats suggèrent qu'une concentration élevée en ruthénium est préférable à une forte teneur en tellure.

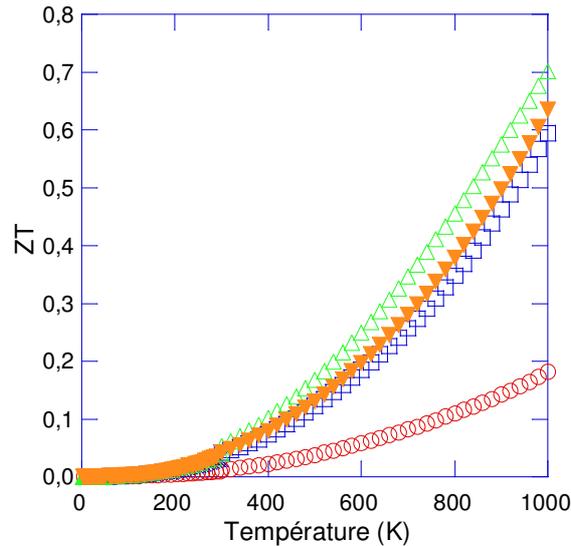


Figure V-80 : Variations en température du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  des composés  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $(y, x) = 0$  ( $\circ$ ),  $(y, x) = (0,5, 0,25)$  ( $\square$ ),  $(y, x) = (0,5, 0,5)$  ( $\triangle$ ) et  $(y, x) = (0,3, 1)$  ( $\blacktriangledown$ ).

#### IV-2) Propriétés thermoélectriques des composés $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ et $\text{Mo}_{3-y-z}\text{Fe}_z\text{Ru}_y\text{Sb}_7$

La figure V-81 représente l'évolution de la résistivité électrique des phases de Zintl  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y-z}\text{Fe}_z\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  en fonction de la température et de la teneur en élément de substitution. A l'instar des composés ternaires  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$ , la résistivité électrique augmente aussi bien avec la concentration en tellure ou en ruthénium qu'avec la température. Les valeurs de résistivité électrique de ces six composés ainsi que les valeurs des différentes propriétés thermoélectriques mesurées à 800 K sont regroupées dans le tableau V-10. Sont également mentionnées pour ces deux séries de matériaux les valeurs de la concentration de porteurs de charge et de leur mobilité de Hall obtenues à 300 K. Les valeurs observées demeurent relativement faibles si nous les comparons à celles que nous avons déjà rencontrées dans les paragraphes précédents. Ce fait est très probablement lié à la présence de fer dans ces composés. En effet, nous avons vu que la substitution du molybdène par cet élément permet de conserver de très faibles valeurs de résistivité électrique. Notons enfin que les mécanismes de diffusion des trous sont toujours dominés par les phonons acoustiques ( $\mu_H \sim T^{-3/2}$  pour  $T > 50$  K pour le composé  $\text{Mo}_{2,93}\text{Fe}_{0,07}\text{Sb}_{5,5}\text{Te}_{1,5}$ ), la présence de fer ne semblant pas impliquer de mécanisme additionnel (par exemple, par des impuretés ionisées pour lesquelles  $\mu_H \sim T^{3/2}$ ).

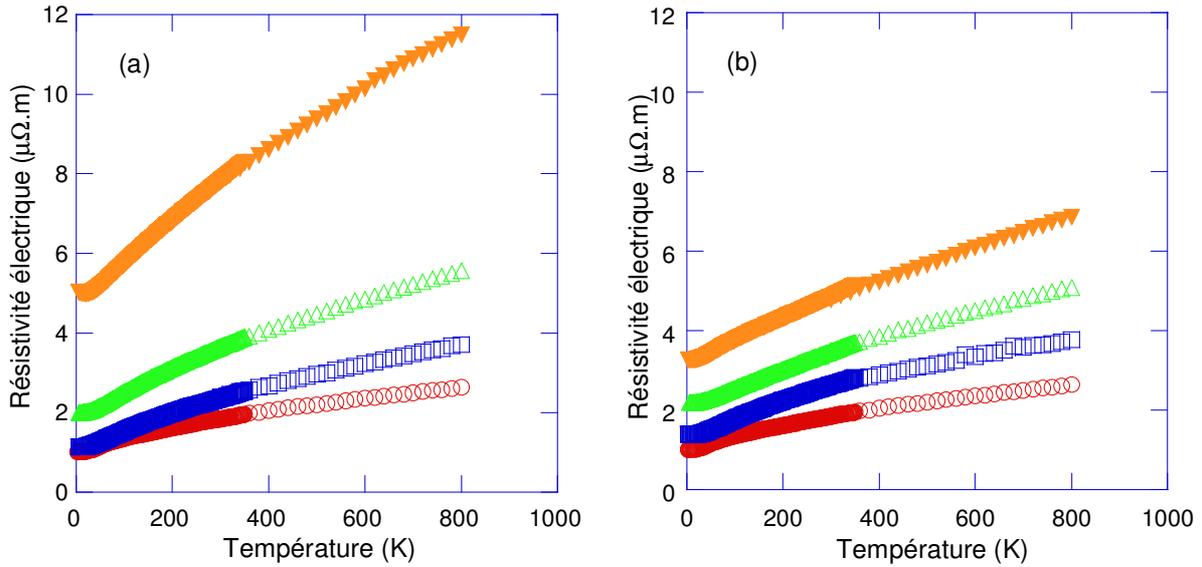


Figure V-81 : Dépendances en température de la résistivité électrique des composés (a)  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_x\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $(z, x) = (0, 0)$  ( $\circ$ ),  $(z, x) = (0,25, 0,5)$  ( $\square$ ),  $(z, x) = (0,13, 1)$  ( $\triangle$ ) et  $(z, x) = (0,07, 1,5)$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y-z}\text{Ru}_y\text{Fe}_x\text{Sb}_7$  pour  $(y, z) = (0, 0)$  ( $\circ$ ),  $(y, z) = (0,25, 0,25)$  ( $\square$ ),  $(y, z) = (0,16, 0,5)$  ( $\triangle$ ) et  $(y, z) = (0,1, 0,7)$  ( $\nabla$ ).

Composition	$\rho$ ( $\mu\Omega.m$ )	$\alpha$ ( $\mu V.K^{-1}$ )	$\lambda$ ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	$p$ ( $cm^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )
$\text{Mo}_3\text{Sb}_7$	2,6	50	7,7	$8,5 \times 10^{21}$	4,1
$\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{0,5}$	3,7	86	4,8	$7,0 \times 10^{21}$	3,7
$\text{Mo}_{2,87}\text{Fe}_{0,13}\text{Sb}_6\text{Te}$	5,0	98	4,3	$3,0 \times 10^{21}$	5,9
$\text{Mo}_{2,93}\text{Fe}_{0,07}\text{Sb}_{5,5}\text{Te}_{1,5}$	11,0	130	3,4	$2,6 \times 10^{21}$	3,0
$\text{Mo}_{2,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$	3,8	86	4,6	$2,5 \times 10^{22}$	1,0
$\text{Mo}_{2,34}\text{Ru}_{0,5}\text{Fe}_{0,16}\text{Sb}_7$	5,0	110	3,8	$3,4 \times 10^{21}$	5,9
$\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Sb}_7$	6,9	122	3,9	$1,6 \times 10^{21}$	3,7

Tableau V-10 : Valeurs à 800 K des propriétés thermoélectriques des composés  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y-z}\text{Ru}_y\text{Fe}_z\text{Sb}_7$ . Nous avons également ajouté les valeurs de concentration de porteurs de charge et de mobilité de Hall à 300 K déterminées à partir de mesures d'effet Hall.

L'évolution en température du pouvoir thermoélectrique, représentée figure V-82, est en tout point similaire à celle des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  : à une quasi variation linéaire qui survient à des températures supérieures à 100 K s'ajoute à basse température une contribution probablement due au mécanisme de phonon-drag. De plus, que ce soit à température ambiante ou aux plus hautes températures investiguées, les valeurs observées concordent également avec celles que nous avons présentées dans les paragraphes précédents

(cf. tableau V-10). Par conséquent, au regard des valeurs maximales obtenues qui s'élèvent à 144 et 133  $\mu V.K^{-1}$  à 900 K pour les composés  $Mo_{2,93}Fe_{0,07}Sb_{5,5}Te_{1,5}$  et  $Mo_{2,2}Ru_{0,7}Fe_{0,1}Sb_7$ , il semble évident que la compétition qui existe entre le fer et le ruthénium ou entre le fer et le tellure est au détriment de l'optimisation du pouvoir thermoélectrique. En effet, une concentration élevée en ruthénium ou en tellure s'accompagne d'une faible teneur en fer comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre III et de ce fait semble nous interdire l'accès à des valeurs encore plus élevées.

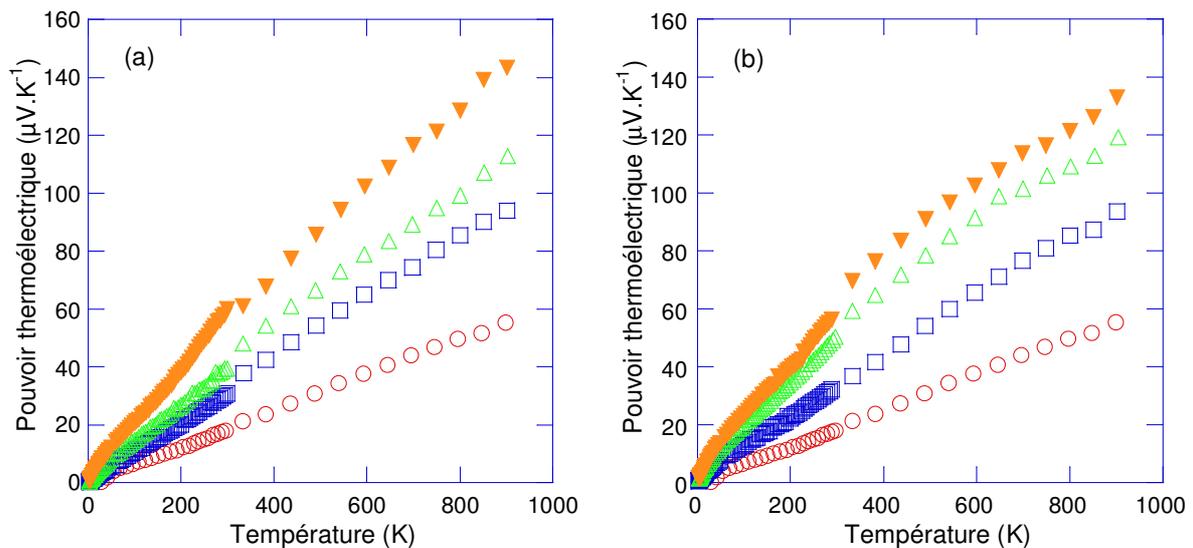


Figure V-82 : Dépendances en température du pouvoir thermoélectrique des composés (a)  $Mo_{3-z}Fe_xSb_{7-x}Te_x$  pour  $(z, x) = (0, 0)$  ( $\circ$ ),  $(z, x) = (0,25, 0,5)$  ( $\square$ ),  $(z, x) = (0,13, 1)$  ( $\triangle$ ) et  $(z, x) = (0,07, 1,5)$  ( $\nabla$ ) et (b)  $Mo_{3-y-z}Ru_yFe_xSb_7$  pour  $(y, z) = (0, 0)$  ( $\circ$ ),  $(y, z) = (0,25, 0,25)$  ( $\square$ ),  $(y, z) = (0,16, 0,5)$  ( $\triangle$ ) et  $(y, z) = (0,1, 0,7)$  ( $\nabla$ ).

Les dépendances en température de la conductivité thermique totale de ces composés ne tranchent pas avec ce qui vient d'être dit (cf. figure V-83). Une nouvelle fois, nous pouvons constater une augmentation de la conductivité thermique totale à basse température lorsque la concentration en ruthénium ou en tellure augmente. A haute température, les évolutions en température observées sont similaires à celles des composés ternaires contenant du tellure ou du ruthénium. Cependant, quel que soit le composé considéré, nous pouvons noter des valeurs légèrement plus élevées à 1000 K par rapport à celles des composés ternaires (cf. tableau V-10). Ceci est essentiellement dû aux plus faibles valeurs de résistivité électrique qui induisent une conductivité thermique électronique plus élevée.

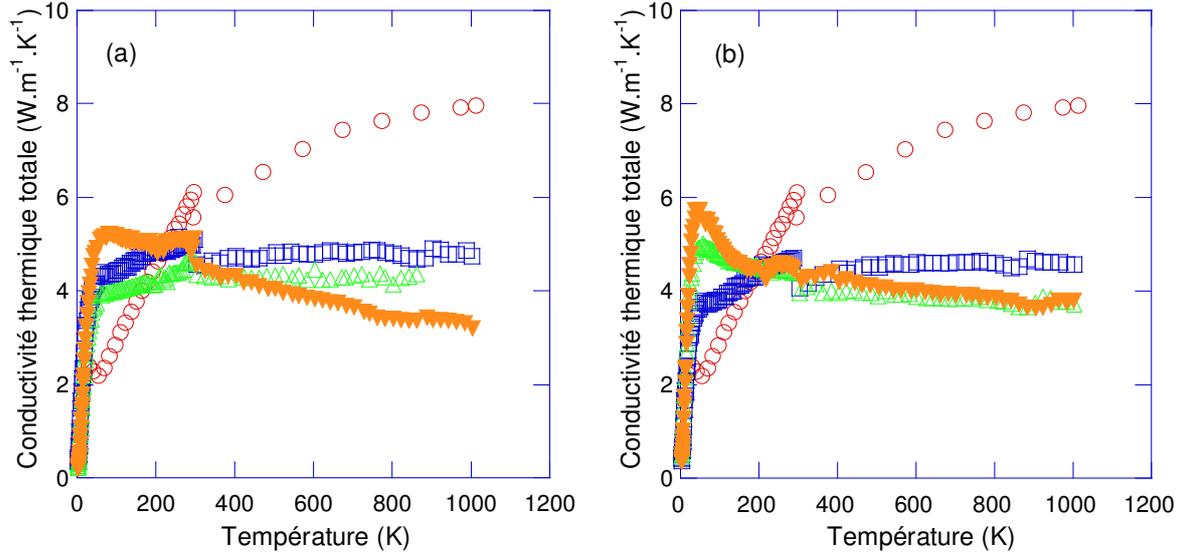


Figure V-83 : Dépendances en température de la conductivité thermique totale des composés (a)  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $(z, x) = (0, 0)$  ( $\circ$ ),  $(z, x) = (0,25, 0,5)$  ( $\square$ ),  $(z, x) = (0,13, 1)$  ( $\triangle$ ) et  $(z, x) = (0,07, 1,5)$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y-z}\text{Ru}_y\text{Fe}_z\text{Sb}_7$  pour  $(y, z) = (0, 0)$  ( $\circ$ ),  $(y, z) = (0,25, 0,25)$  ( $\square$ ),  $(y, z) = (0,16, 0,5)$  ( $\triangle$ ) et  $(y, z) = (0,1, 0,7)$  ( $\nabla$ ).

L'ensemble de ces mesures nous donne accès aux variations en température des facteurs de mérite adimensionnels de ces six composés, illustrées figure V-84.

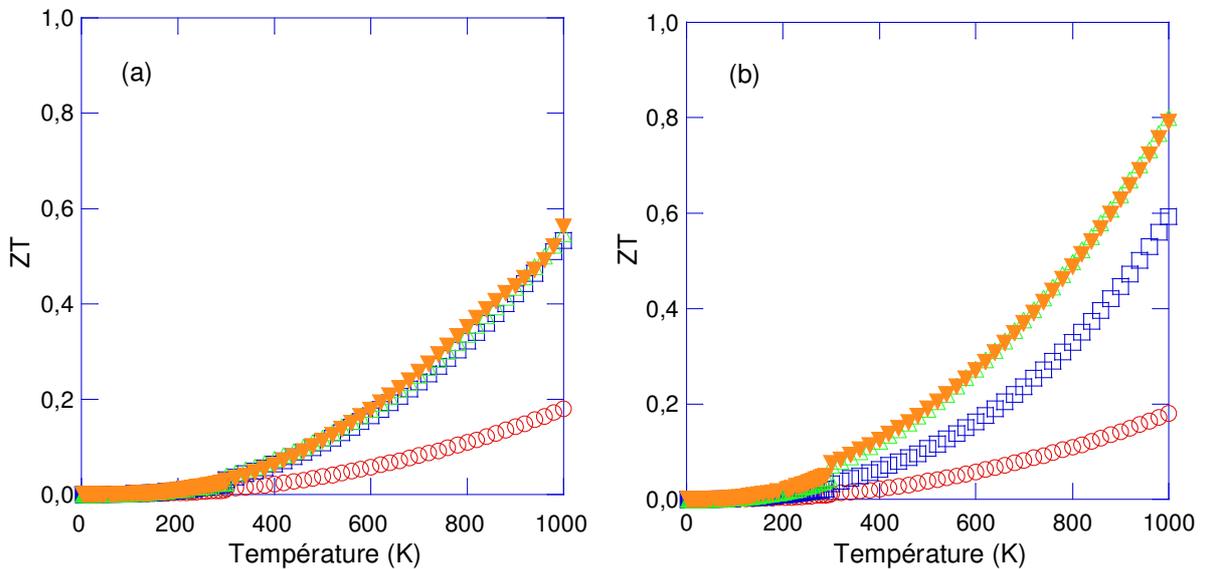


Figure V-84 : Evolutions en température du facteur  $ZT$  des composés (a)  $\text{Mo}_{3-z}\text{Fe}_z\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  pour  $(z, x) = (0, 0)$  ( $\circ$ ),  $(z, x) = (0,25, 0,5)$  ( $\square$ ),  $(z, x) = (0,13, 1)$  ( $\triangle$ ) et  $(z, x) = (0,07, 1,5)$  ( $\nabla$ ) et (b)  $\text{Mo}_{3-y-z}\text{Ru}_y\text{Fe}_z\text{Sb}_7$  pour  $(y, z) = (0, 0)$  ( $\circ$ ),  $(y, z) = (0,25, 0,25)$  ( $\square$ ),  $(y, z) = (0,16, 0,5)$  ( $\triangle$ ) et  $(y, z) = (0,1, 0,7)$  ( $\nabla$ ).

Parmi les doubles substitutions Fe-Te et Fe-Ru, la seconde permet d'atteindre un facteur  $ZT$  maximal de 0,8 à 1000 K pour les composés  $\text{Mo}_{2,34}\text{Ru}_{0,5}\text{Fe}_{0,16}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Sb}_7$ . Cette valeur représente la valeur la plus élevée atteinte lors de notre étude et positionne ces composés parmi les meilleurs matériaux thermoélectriques de type  $p$  susceptibles d'opérer à cette température. De plus, il est intéressant de noter que ces deux familles de matériaux présentent chacune deux composés possédant les mêmes valeurs de  $ZT$  à haute température. Ce fait, qui peut paraître surprenant, résulte de la compétition entre les atomes de ruthénium et de tellure d'une part et les atomes de fer d'autre part. Au regard de ces résultats, il est probable que les compositions présentées dans ce paragraphe ne soient pas optimales. Ainsi, l'optimisation des propriétés thermoélectriques de ces composés passe par une étude approfondie de leurs évolutions en fonction de la teneur en fer et en ruthénium ou en tellure.

## Conclusion

Dans cet ultime chapitre, nous avons présenté en détail les propriétés de transport et les propriétés magnétiques de matériaux apparentés au composé binaire  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , composé de référence de toute notre étude. La structure de bande électronique de ce matériau, que nous avons calculée par la méthode KKR et sa variante relativiste SR-KKR, est caractérisée par la présence de bandes aplaties au niveau de Fermi qui impliquent une densité d'états élevée. De plus, le niveau de Fermi se situe à proximité d'une bande interdite qui résulte de la forte hybridation des orbitales  $d$  des atomes de molybdène et  $p$  des atomes d'antimoine. D'un point de vue fondamental, ce matériau présente des propriétés pour le moins exotiques. Au-delà d'une supraconductivité de type BCS, l'analyse des propriétés de transport de ce dernier a révélé l'ouverture d'un gap de spin dans le spectre des excitations magnétiques. Cette propriété, qui semble résulter d'un mécanisme de dimérisation des atomes de molybdène, se trouve très probablement à l'origine de la déformation structurale observée par diffraction des rayons X à basse température (cf. Annexe 1). De plus, ces interactions magnétiques gouvernent non seulement l'évolution de la chaleur spécifique, de la susceptibilité magnétique et de la résistivité électrique à basse température mais semblent également constituer un mécanisme de diffusion additionnel des phonons au-delà de 50 K et ce, jusqu'aux plus hautes températures investiguées. Cependant, la nature métallique de ce matériau conduit à un facteur de mérite adimensionnel très faible.

Afin de tenter d'optimiser les performances thermoélectriques de ce composé, nous nous sommes tournés vers les substitutions de l'antimoine par du tellure et du molybdène par du fer ou du ruthénium. L'insertion de tellure et de ruthénium a résulté en une augmentation significative du pouvoir thermoélectrique, évolution corroborée par des calculs de structure de bande électronique. Ces derniers indiquent que la structure évolue de manière 'rigide' lorsque la concentration en tellure ou en ruthénium augmente et suggèrent une transition progressive d'un état métallique vers un état semi-conducteur. Cependant, l'ensemble de nos résultats expérimentaux montre très clairement l'absence de propriétés semi-conductrices, résultats que nous avons déjà pressentis lors de l'étude physico-chimique de nos matériaux (chapitre III). Pour autant, les valeurs élevées du pouvoir thermoélectrique associées à de faibles valeurs de résistivité électrique et de conductivité thermique se sont traduites par des valeurs élevées du facteur  $ZT$  à haute température.

Si les substitutions du molybdène par du ruthénium ou de l'antimoine par du tellure conduisent à des propriétés de transport similaires, la situation est radicalement différente en présence de fer. En effet, l'ensemble des propriétés de ces composés semble suggérer la présence de fluctuations de spin ferromagnétiques. L'insertion de fer aboutit également à de profondes modifications de la structure de bande électronique qui n'évolue alors plus de façon 'rigide'. La densité d'états élevée au niveau de Fermi qui en résulte implique alors de fortes valeurs du pouvoir thermoélectrique. Bien que ces composés soient des métaux, cette principale caractéristique explique les valeurs très élevées du facteur  $ZT$  observées à haute température.

Enfin, pour tenter d'optimiser davantage les performances thermoélectriques de nos matériaux, nous nous sommes intéressés aux doubles substitutions Ru-Te, Fe-Ru et Fe-Te. L'évolution des propriétés de transport de ces composés quaternaires s'est avérée être similaire à celles observées pour les composés ternaires indiquant l'absence de propriétés semi-conductrices. Cependant, bien qu'il soit probable que les compositions présentées dans ce chapitre ne soient pas optimales, les composés quaternaires les plus intéressants présentent néanmoins des facteurs  $ZT$  sensiblement plus élevés. Ainsi, les composés  $\text{Mo}_{2,34}\text{Ru}_{0,5}\text{Fe}_{0,16}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Sb}_7$  présentent un facteur  $ZT$  maximal de 0,8 à 1000 K. Cette valeur positionne cette famille de composés parmi les meilleurs matériaux thermoélectriques de type  $p$  découverts jusqu'à présent dans la gamme de température 800 – 1200 K.

## Conclusion générale

L'objectif poursuivi au cours de cette thèse financée par la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) était l'étude de nouveaux matériaux thermoélectriques susceptibles d'être utilisés dans des applications en génération d'électricité.

Après avoir considéré l'état de l'art des matériaux thermoélectriques conventionnels et des nouvelles familles apparues durant les deux dernières décennies, nous nous sommes orientés vers une nouvelle classe de matériaux récemment envisagée pour des applications thermoélectriques : les phases de Zintl. Les différentes études réalisées sur ce type de composés, bien qu'encore peu nombreuses, ont démontré le potentiel de ces matériaux pour des applications thermoélectriques à haute température (800 – 1200 K). Parmi ces travaux, les résultats concernant les composés cristallisant dans une structure de type  $\text{Ir}_3\text{Ge}_7$  et plus particulièrement le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et ses dérivés substitués au tellure  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  se sont avérés être très prometteurs. Par conséquent, nous avons focalisé notre attention sur ce composé et sur les différentes possibilités de substitution sur le site du molybdène et de l'antimoine permettant d'atteindre des performances thermoélectriques élevées. Nous nous sommes ainsi intéressés aux composés binaires, ternaires et quaternaires de type  $\text{Mo}_{3-y}\text{T}_y\text{Sb}_{7-x}\text{P}_x$  avec  $\text{T} = \text{Mn, Re, Fe, Ru}$  et  $\text{P} = \text{Te, Se}$ .

La première étape de ce travail a consisté en la mise en œuvre d'une technique de synthèse par métallurgie de poudres permettant d'obtenir des matériaux homogènes en composition et quasi exempts de phases secondaires. La diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage et la microsonde de Castaing ont révélé que, parmi les différents éléments envisagés (Mn, Re, Fe, Ru, Te et Se), seuls le fer, le ruthénium et le tellure étaient susceptibles de s'insérer dans la structure cristalline du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Malheureusement, ces analyses ont également démontré sans ambiguïté l'existence d'une limite de solubilité inférieure à la limite requise pour atteindre un état semi-conducteur. Les affinements réalisés par la méthode de Rietveld sur des diffractogrammes de diffraction des neutrons réalisés à basse température et à température ambiante nous ont offert la possibilité de préciser les caractéristiques cristallographiques de ces différents composés. Cette étude a ainsi permis de mieux cerner la forte contraction subie par la maille cristalline lors de la substitution du molybdène par du fer et du ruthénium et dans une moindre mesure de

l'antimoine par du tellure. Nous avons également pu clairement démontrer sur quel site cristallographique étaient localisés les atomes de tellure et de fer grâce à la diffraction des neutrons sur poudre et la spectroscopie Mössbauer.

La deuxième étape de ce travail a ensuite concerné l'étude détaillée des propriétés de transport et des propriétés magnétiques dans une large gamme de température du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et des composés ternaires et quaternaires synthétisés. L'analyse des propriétés de transport du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  a révélé, outre une supraconductivité de type BCS, des propriétés exotiques dont les évolutions à basse température sont gouvernées par l'ouverture d'un gap de spin à 53 K dans le spectre des excitations magnétiques. Cette caractéristique se reflète sur la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique, de la conductivité thermique, de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique.

L'introduction de tellure ou de ruthénium dans la structure de ce composé implique la disparition de ce gap et des interactions antiferromagnétiques qui en sont à l'origine. Ceci constitue une explication très probable de l'évolution exotique de la conductivité thermique de réseau lorsque la teneur en tellure et en ruthénium augmente. D'un point de vue thermoélectrique, ces deux substitutions aboutissent à une augmentation significative des performances thermoélectriques du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  à haute température ( $ZT \sim 0,4 - 0,6$  à 1000 K). De plus, l'évolution des propriétés thermoélectriques des composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Mo}_{3-y}\text{Ru}_y\text{Sb}_7$  s'est trouvée être en très bon accord avec les prédictions théoriques issues de calculs de structure de bande réalisés à l'aide de la méthode KKR-CPA.

La substitution du molybdène par du fer nous a également permis d'obtenir un facteur de mérite surprenant à haute température ( $ZT \sim 0,5$  à 1000 K), résultat notamment dû à un fort pouvoir thermoélectrique mesuré à cette température. La nature métallique de ces matériaux, révélée non seulement par des calculs théoriques de structure de bande électronique mais également par les dépendances en température des différentes propriétés de transport, rend cette valeur exceptionnelle d'un point de vue thermoélectrique. De plus, aussi bien l'évolution des propriétés de transport lorsque la teneur en fer s'accroît que la nature des interactions magnétiques sont très différentes de celles rencontrées dans les composés au tellure et au ruthénium. L'ensemble des propriétés de transport observées semble ainsi cohérent avec la présence de fluctuations de spin ferromagnétiques.

L'étude des propriétés de transport des composés quaternaires a mis en valeur l'impact bénéfique de ces doubles substitutions sur les propriétés thermoélectriques. Ainsi, des valeurs élevées du facteur  $ZT$  ont pu être obtenues à haute température pour les composés  $\text{Mo}_{2,34}\text{Ru}_{0,5}\text{Fe}_{0,16}\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_{2,2}\text{Ru}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Sb}_7$  ( $ZT \sim 0,8$  à 1000 K), faisant de ces matériaux de type  $p$  des candidats potentiels pour des applications thermoélectriques en génération d'électricité.

## Annexe 1 : Diffraction des rayons X à basse température

Au cours de notre étude, Koyama et coll.<sup>1</sup> ont réalisé une analyse du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  basée sur la spectroscopie muonique et la résonance quadrupolaire nucléaire des atomes  $^{121/123}\text{Sb}$ . Ces auteurs ont suggéré que ce matériau subit une déformation structurale survenant à  $\sim 50$  K, température qui correspond à l'ouverture du gap de spin. Ils ont de plus proposé que cette transformation fait passer le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  d'une structure cubique ( $Im\bar{3}m$ ) à une structure tétragonale ( $I4/mmm$ ) dont le paramètre de maille  $c$  diffère du paramètre de la maille cubique  $a$  de 0,2% à 15 K. D'un point de vue cristallographique, cette légère modification de la structure cristalline abaisse la symétrie du système et par conséquent se traduit par une augmentation du nombre de pics de diffraction observé à basse température. La connaissance de ce type de transformation structurale est importante si l'on souhaite réaliser des calculs de structure de bande électronique (cf. Chapitre V) ou des calculs plus complexes tels que la détermination de la densité d'états des phonons (cf. Annexe 2).

Afin de tenter de déterminer plus précisément la nouvelle structure qu'adopte le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , nous avons réalisé une analyse de cette transition en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre à basse température en collaboration avec le Pr. B. Malaman du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) de l'Université Henri Poincaré à Nancy et E. Wenger du Laboratoire de Cristallographie et de Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B). Les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre qui utilise la raie  $K\alpha_1$  du cuivre pour générer un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ . Ce diffractomètre est également équipé d'un 'doigt froid' qui permet d'atteindre une température minimale de 15 K.

La figure A1-1 représente le diffractogramme réalisé à 15 K. Si les pics situés aux faibles angles ne présentent pas de différence notable par rapport au diffractogramme à 300 K, la situation est radicalement différente pour les pics apparaissant au-delà de  $50^\circ$ . Afin de clairement discerner ces modifications, un agrandissement des trois zones les plus représentatives ( $57 - 58^\circ$ ,  $61 - 62^\circ$  et  $64 - 65^\circ$  dont les réflexions correspondent aux plans (600), (620) et (622) respectivement) est illustré figure A1-2. De plus, afin de déterminer la

température à laquelle se produit cette transition ainsi que son caractère brutal ou continu, sont également présentées des mesures complémentaires à différentes températures comprises entre 15 et 70 K.

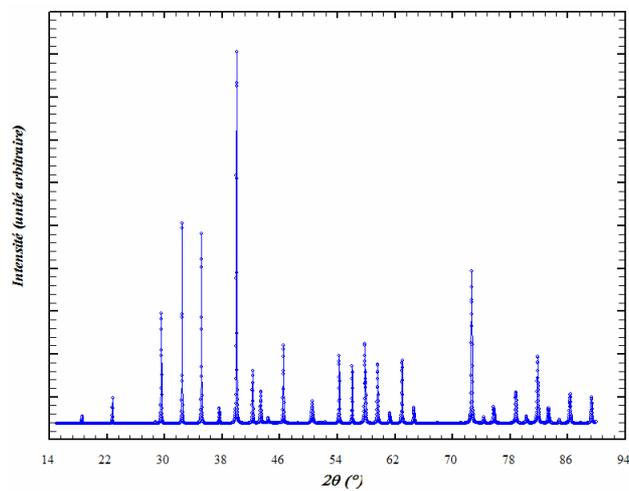
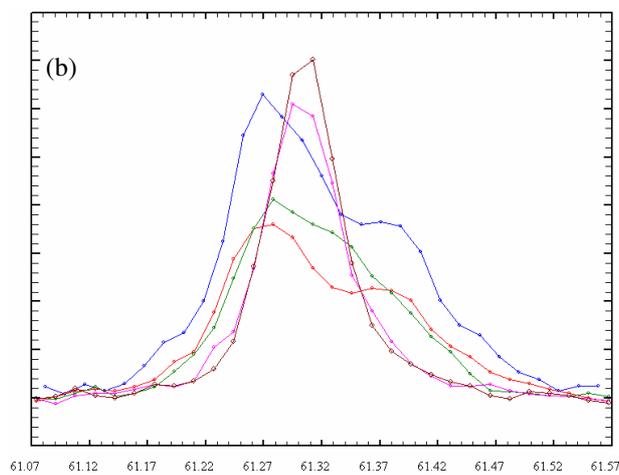
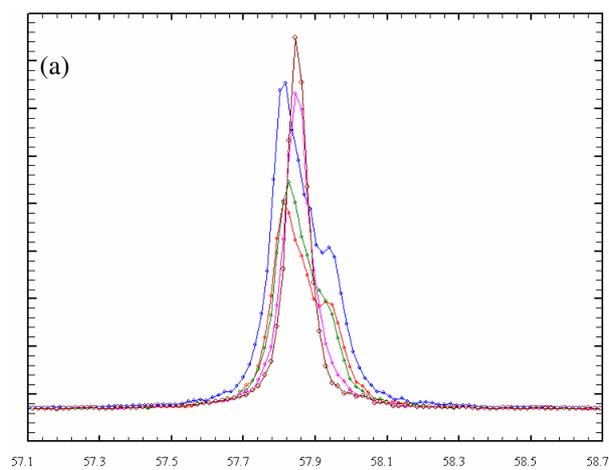


Figure A1-1 : Diffractogramme de rayons X du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  à 15 K.



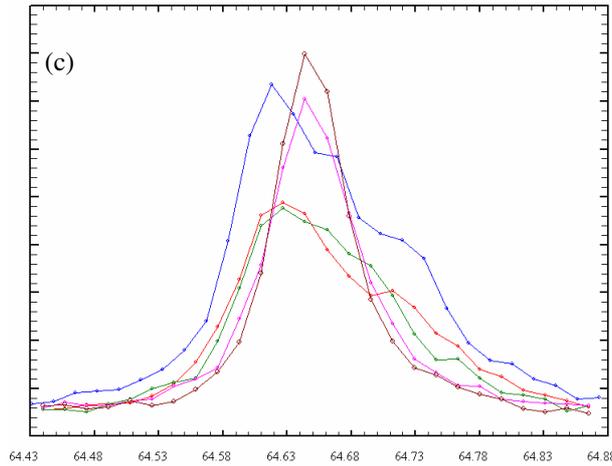


Figure A1-2 : Agrandissement des pics de diffraction des plans (600) (a), (620) (b) et (622) (c) à 15 K (en bleu), à 30 K (en rouge), à 45 K (en vert), à 55 K (en rose) et à 70 K (en brun) du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

Comme nous pouvons le constater, des pics supplémentaires apparaissent pour des températures inférieures à 55K. Ce fait peut s'expliquer si nous considérons l'expression des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  qui, dans le cas d'un système cubique, est donnée par :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{A-1})$$

A partir de cette formule, il est alors possible de rendre compte de l'apparition de pics de diffraction supplémentaires en considérant une déformation de la maille cristalline. Dans ce cas, cette dernière n'est plus cubique et, si cette déformation se produit dans les trois directions de l'espace, elle est alors définie par trois nouveaux paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ . L'équation (A-1) devient :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{A-2})$$

Par conséquent, deux plans équivalents dans un système cubique ne le sont alors plus suite à l'abaissement de la symétrie de la maille cristalline. Ce phénomène est très précisément à l'origine des pics de diffraction supplémentaires observés dans le cas du plan (600) par exemple. En effet, au-delà de 55K, la structure est cubique et ce dernier se trouve être équivalent aux plans (006), (442), (424) et (244). En revanche, à 45 K, nous pouvons observer

un dédoublement qui correspond aux plans (600) et (006) qui ne sont plus équivalents d'après la relation (A-2). Notons que l'intensité des pics de diffraction relatifs aux autres plans que nous avons mentionnés est trop faible pour que ces derniers puissent être distingués. Un raisonnement similaire s'applique dans le cas des plans (620) et (622) (cf. figure A1-2). Par conséquent, l'ensemble de ces résultats se trouve être en excellent accord avec l'hypothèse d'une déformation structurale de la maille cristalline du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  qui survient brutalement à une température comprise entre 45 et 55 K.

Afin de tenter de déterminer la nouvelle structure cristalline du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , nous avons réalisé un affinement du spectre de diffraction obtenu à 15 K par la méthode de Rietveld en supposant que la structure à face centrée persiste. Nous avons alors considéré trois cas de figure : une structure tétragonale (groupe d'espace  $I4/mmm$ ), orthorhombique ( $Immm$ ) ou monoclinique ( $I2/m$ ). La qualité de l'affinement s'améliore très clairement au fur et à mesure que l'on abaisse la symétrie de la structure. En effet, la différence entre le diffractogramme expérimental et théorique est plus faible lorsque l'on passe d'une structure tétragonale à une structure monoclinique, cette dernière permettant d'obtenir le meilleur des trois affinements que nous avons réalisés. De plus, la déformation subie par ce composé est faible au regard des variations que présentent les paramètres de maille de la structure (quelle que soit la structure considérée, tétragonale, orthorhombique ou monoclinique, ces variations n'excèdent pas 0,25%). Ainsi, ces résultats sembleraient suggérer que le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  présente une structure proche d'une structure monoclinique à basse température. En effet, ces mesures sur poudre ne sont pas suffisantes pour définir avec certitude la nouvelle structure cristallographique et à fortiori les nouveaux paramètres de maille ainsi que les nouvelles positions atomiques. Afin d'investiguer en détail la phase cristalline 'basse température' du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ , il serait nécessaire de réaliser une étude complémentaire sur un échantillon monocristallin. Malheureusement, faute de temps, nous n'avons pas pu réaliser cette étude au cours de cette thèse.

Néanmoins, cette analyse montre que la déformation subie, et qui semble être engendrée par l'ouverture du gap de spin, est très faible. Par conséquent, il semble très peu probable que ce phénomène puisse induire de profondes modifications de la structure de bande électronique que nous avons présentée au chapitre V. Ceci justifie ainsi l'utilisation des paramètres cristallographiques de la phase cubique lors de nos calculs. De plus, cette hypothèse semble être confirmée par des mesures de diffraction inélastique des neutrons sur le composé polycristallin  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  qui donnent accès à la densité d'état des phonons (cf. Annexe 2). Enfin,

il est important de souligner que la diffraction des neutrons ne permet pas d'observer cette très faible déformation (cf. Chapitre III), la largeur des pics observés étant dans ce cas bien supérieure à celle des pics de diffraction des rayons X. Par conséquent, l'élargissement des pics dû à l'abaissement de la symétrie de la maille cristalline est inobservable dans le cas présent par cette technique.

Enfin, le dernier point essentiel à éclaircir concerne l'évolution de cette transition structurale lorsque l'on substitue de l'antimoine par du tellure ou encore du molybdène par du ruthénium ou du fer. Pour ce faire, nous avons également réalisé des mesures de diffraction à basse température sur le composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$ . La figure A1-4 illustre les pics de diffraction relatifs aux plans (600) et (622). De façon évidente, aucun dédoublement des pics n'est observable traduisant l'absence de transition structurale dans ce composé. Par conséquent, il semble que l'insertion de fer implique la disparition de cette déformation, la structure conservant une symétrie cubique à toute température. Ceci constitue également un indice en faveur d'un lien étroit entre l'ouverture du gap de spin et la déformation structurale. Ce résultat est en effet en parfait accord avec les mesures de chaleur spécifique réalisées sur ce composé (cf. Chapitre V) qui ont montré l'absence de gap de spin dans ce composé. Bien que nous n'ayons pas effectué de mesures sur des composés au tellure et au ruthénium, il semble envisageable que ces deux éléments aboutissent également à une disparition de cette déformation.

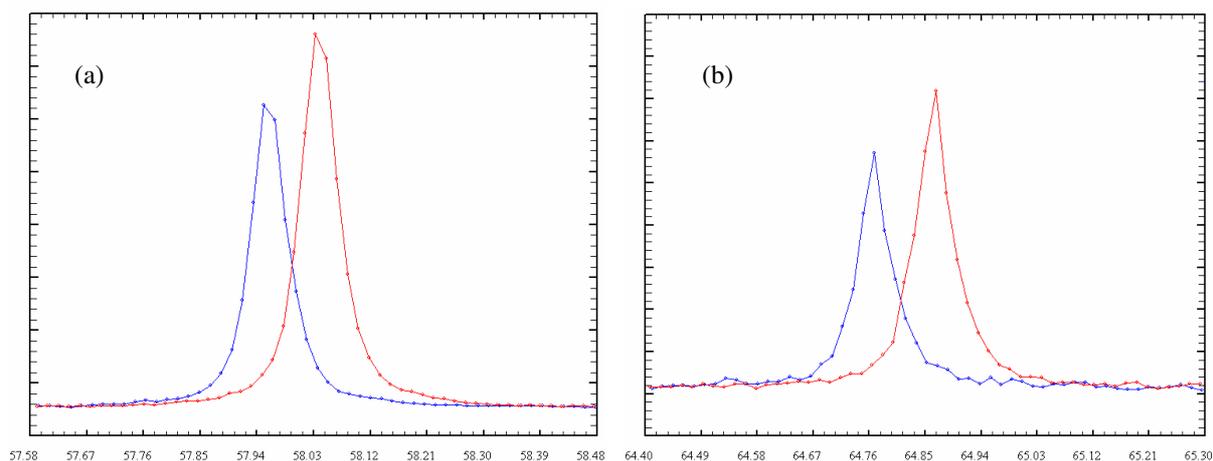


Figure A1-4 : Agrandissement des pics de diffraction des plans (600) (a) et (622) (b) à 15 K (en rouge) et à 293 K (en bleu) du composé  $\text{Mo}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Sb}_7$ .

## Annexe 2 : Diffusion inélastique des neutrons

Dans cette annexe, nous présentons quelques résultats relatifs à la diffusion inélastique des neutrons sur poudre réalisée sur les composés  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$ . Cette étude a été effectuée en collaboration avec le Dr. M.M. Koza à l'aide des spectromètres en temps de vol IN6 et IN4 de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble. Malheureusement, faute de temps, nous n'avons pas pu approfondir l'interprétation des résultats obtenus avec IN4 à basse température (jusqu'à 2 K) et par conséquent, nous nous contenterons de présenter dans cette annexe les résultats relatifs aux mesures réalisées sur le composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  à 300 K à l'aide du spectromètre IN6.

Ce spectromètre offre la possibilité d'étudier la densité d'états des phonons du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  jusqu'à des températures de l'ordre de 100 K. Nous aborderons également de façon succincte les implications que ce type de mesure peut avoir sur l'étude de la supraconductivité ou sur l'étude de la chaleur spécifique du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

Les mesures ont été effectuées sur environ 12 g de poudre placée dans un porte-échantillon en aluminium et positionné dans un cryostat qui permet d'atteindre une température minimale de 2 K. Les données ont été collectées pendant environ 12 h. Au cours de cette étude, la longueur d'onde du faisceau incident était de 4,1 Å ce qui permet d'atteindre une énergie maximale d'environ 3 meV. Les données ont ensuite été corrigées afin de tenir compte notamment des contributions parasites provenant du porte-échantillon (mesure du porte-échantillon vide à 300 K et mesure de l'échantillon à 2 K), de l'efficacité des détecteurs et des processus multi-phonons.

La figure A2-1 illustre la densité d'états généralisée des phonons  $G(\omega)$  en fonction de l'énergie obtenue à 300 K à l'aide du mode haute résolution du spectromètre IN6.

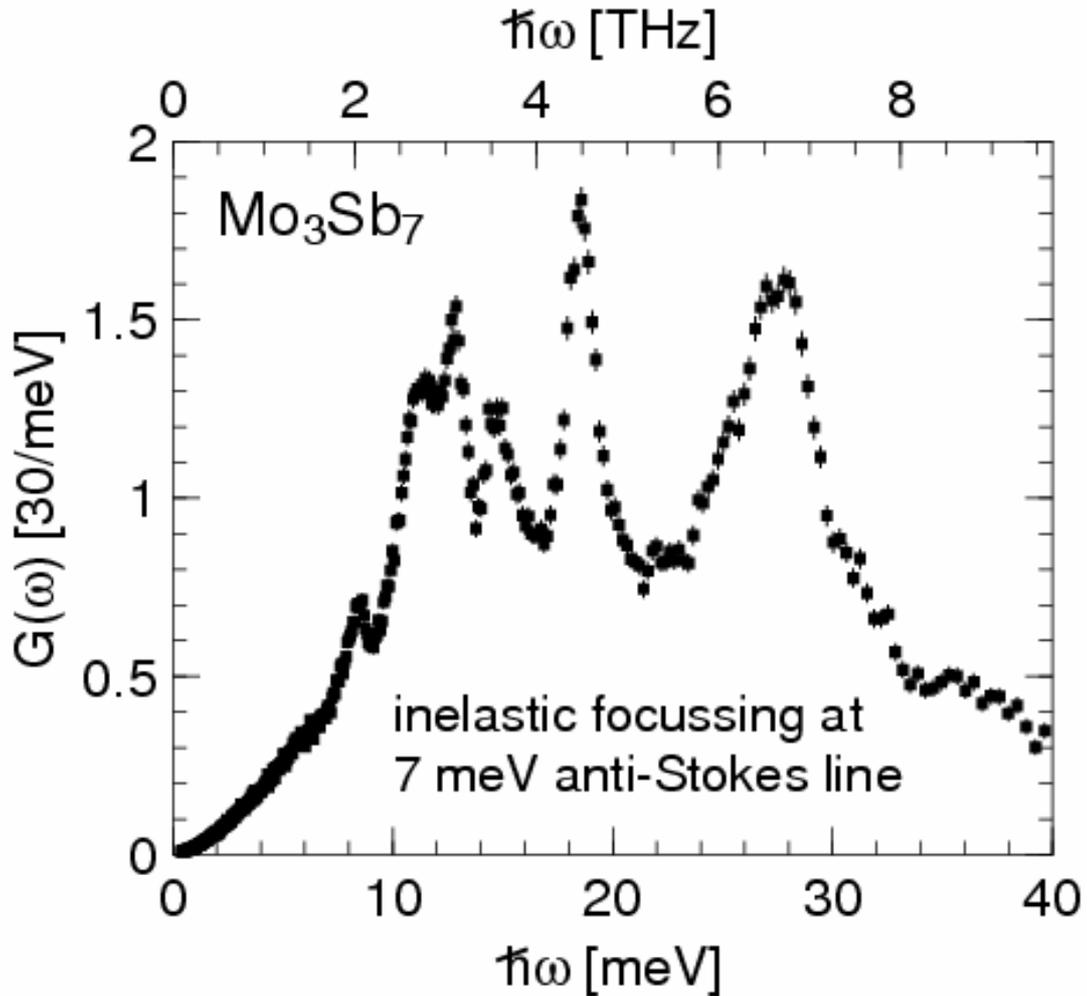


Figure A2-1 : Spectre de densité d'états généralisée des phonons  $G(\omega)$  du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  obtenu à 300 K à l'aide du spectromètre IN6 en mode haute résolution.

Ce spectre se compose principalement de trois blocs de pics situés entre 10 et 30 meV. A basse énergie, seul un pic centré à 8 meV peut être distingué. Ce résultat indique par conséquent l'absence de modes de basse énergie (3-6 meV) qui peuvent être à l'origine de faibles valeurs de conductivité thermique. Notons également que la région de basse énergie présente une dépendance en  $\omega^2$ , variation suggérée par le modèle de Debye.

Afin de pouvoir comparer ce spectre expérimental à la densité d'états théorique, nous avons réalisé des calculs de courbes de dispersion et de densité d'états des phonons en collaboration avec le Pr. K. Parlinski de l'Université des Sciences et Technologies de Cracovie (Pologne). Ces calculs ont été menés à l'aide du logiciel VASP et sont représentés figure A2-2.<sup>1-3</sup>

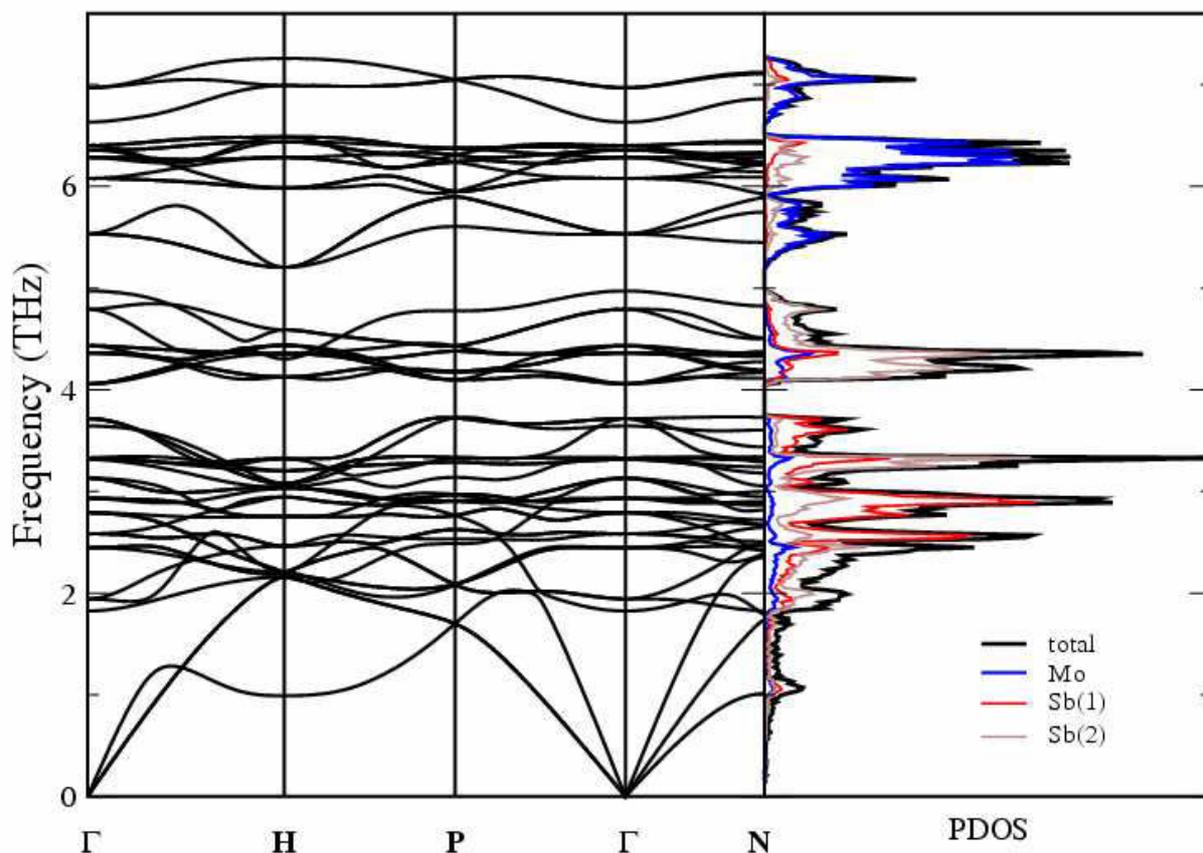


Figure A2-2 : A droite, courbes de dispersion des phonons du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  selon des directions de haute symétrie. Le point  $\Gamma$  représente le centre de la première zone de Brillouin. A gauche, densités d'états partielles et totale des phonons.

A basse énergie (de 2 à 4 THz soit de 8 à 16 meV), les contributions majoritaires à la densité d'états totale proviennent essentiellement des atomes d'antimoine Sb1 et Sb2 alors que la région à plus haute énergie (de 5 à 7 THz soit de 20 à 28 meV) est très nettement dominée par la contribution des atomes de molybdène.

Afin de pouvoir comparer ce spectre théorique avec le spectre expérimental de la figure A2-1, il est nécessaire de considérer la résolution de l'instrument utilisé. La convolution de la fonction de résolution et du spectre théorique permet alors d'obtenir le spectre susceptible d'être observé expérimentalement. La figure A2-3 représente ce calcul en supposant une résolution de 5, 7,5 et 10 %.

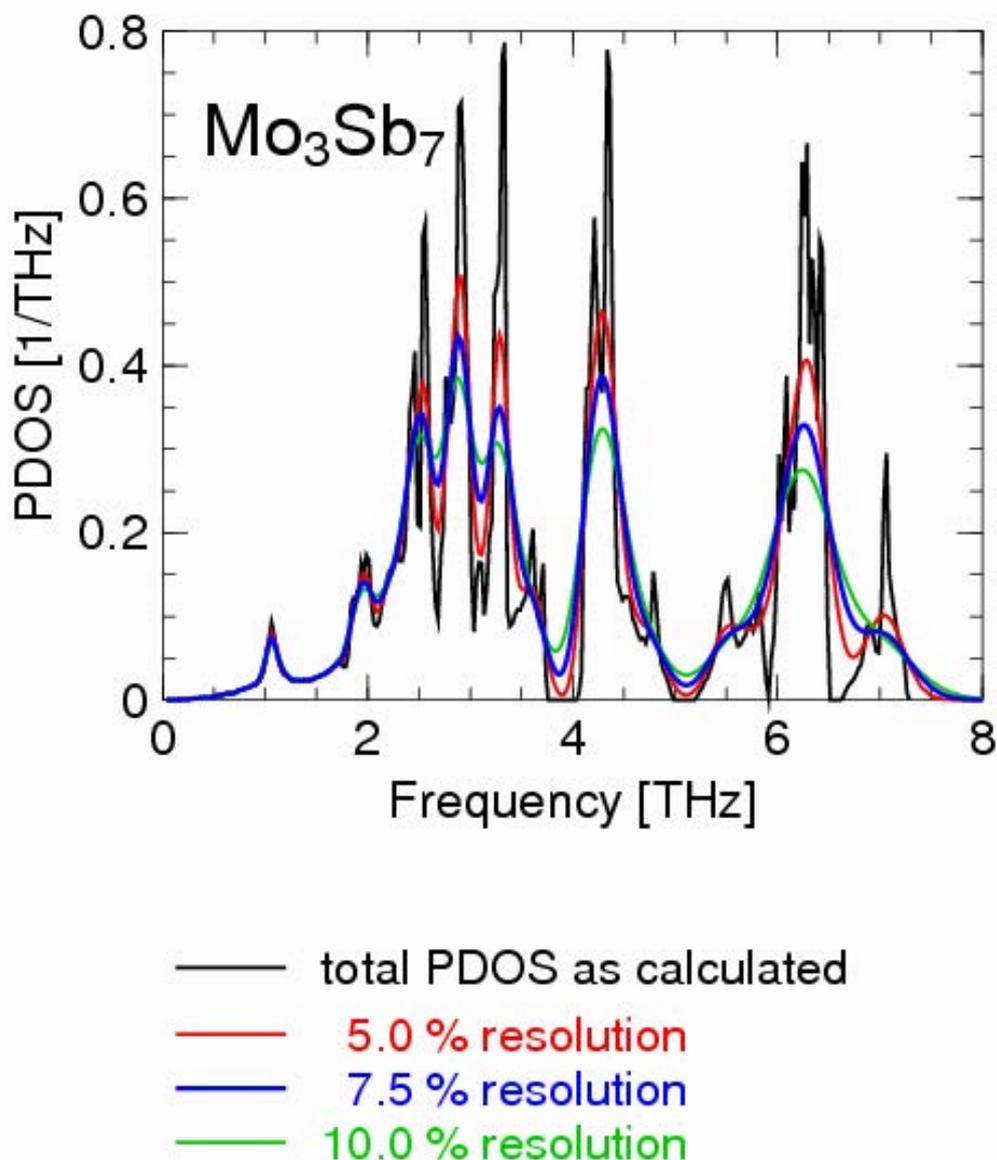


Figure A2-3 : Représentation de la convolution du spectre théorique et de la fonction de résolution instrumental en supposant une résolution de 5, 7,5 et 10 %.

Comme nous pouvons le constater, nous obtenons un spectre en très bon accord avec les mesures de diffusion inélastique de neutron représentées figure A2-2. En effet, les principales caractéristiques du spectre expérimental sont clairement visibles, que ce soient les trois blocs de modes situés entre 2 et 7 THz (valeurs qui correspondent à un intervalle de 10 à 30 meV) ou le mode de plus basse énergie centré à 2 THz (8 meV). La seule différence notable est liée à la présence d'un mode de très basse énergie (à 1 THz soit 4 meV) présent dans le spectre théorique et absent du spectre expérimental. Cette absence pourrait être due à l'anharmonicité du réseau cristallin du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Des calculs complémentaires sont toutefois nécessaires afin de définitivement valider cette hypothèse.

Le spectre théorique de densité d'états des phonons va nous permettre aussi bien d'investiguer l'évolution en température de la chaleur spécifique que de déterminer la constante de couplage électron-phonon  $\lambda_{e-ph}$  du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Commençons notre étude par la chaleur spécifique dont la dépendance en température est représentée figure A2-4.

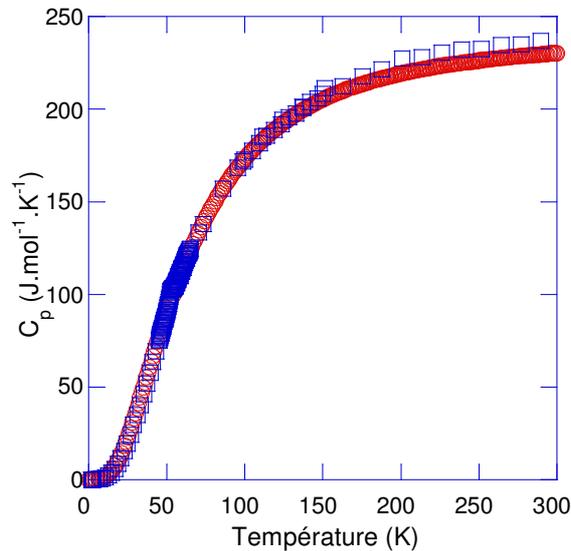


Figure A2-4 : Evolution en température de la chaleur spécifique théorique (○) et expérimentale (□).

Plusieurs remarques émergent de ces résultats. Tout d'abord, nous pouvons noter un excellent accord pour des températures comprises entre 55 et 300 K (cf. figure A2-5). La légère différence qui apparaît au-delà de 150 K est due à l'anharmonicité du réseau cristallin qui s'accroît lorsque la température augmente. En revanche, pour des températures inférieures à 55 K, une différence entre les deux courbes est visible (cf. figure A2-6). Comme nous avons eu l'occasion de le souligner dans le chapitre V, à 53 K se produit l'ouverture d'un gap de spin qui s'accompagne d'une déformation de la maille cristalline (cf. Annexe 1). C'est précisément cette déformation qui semble être à l'origine de la différence observée. En effet, une faible modification des positions atomiques va entraîner de légères variations de la densité d'états des phonons qui est directement liée à la chaleur spécifique. La différence qui existe est cependant faible et indique une faible déformation du réseau cristallin, conclusion qui semblait également se dégager de notre étude de diffraction des rayons X à basse température (cf. Annexe 1).

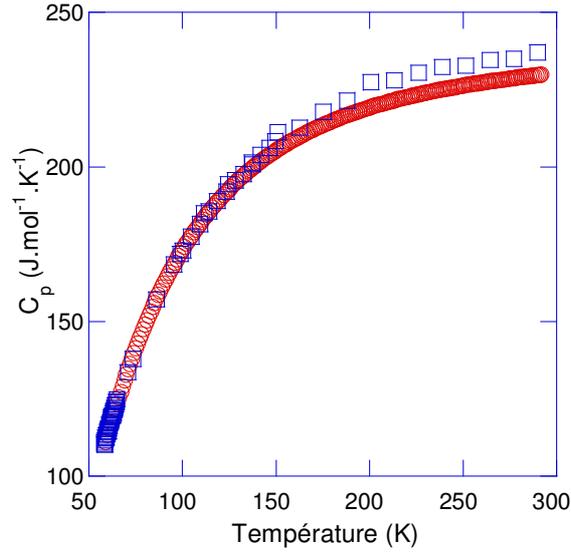


Figure A2-5 : Agrandissement de la région 50-300 K. La différence qui apparaît à partir de 150 K est due à l'anharmonicité du réseau cristallin du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

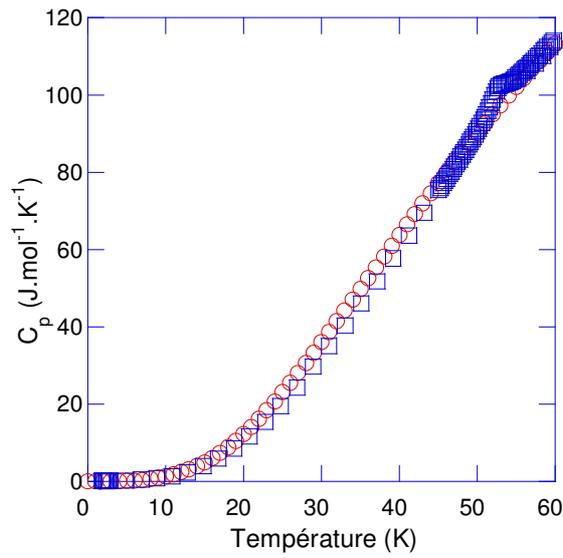


Figure A2-6 : Agrandissement de la région 2-55 K. L'ouverture du gap de spin caractérisée par l'anomalie à 53 K s'accompagne d'une déformation de la maille cristalline responsable de la différence observée.

Pour terminer, nous allons nous intéresser aux propriétés supraconductrices du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et plus particulièrement à l'estimation de la constante de couplage électron-phonon  $\lambda_{e-ph}$ . Cette dernière est définie selon la relation<sup>4</sup> :

$$\lambda_{e-ph} = \sum_i \lambda_i = \sum_i \frac{\eta_i}{M_i \langle \omega_i^2 \rangle} \quad (\text{A2-1})$$

où  $\lambda_i$  représente la contribution de chaque atome de la maille cristalline (Mo, Sb1 et Sb2),  $M_i$  la masse molaire de ces atomes,  $\langle \omega_i^2 \rangle$  la valeur quadratique moyenne de la fréquence des phonons de chaque atome et  $\eta_i$  la partie électronique de la constante de couplage électron-phonon de chaque atome et dénommée paramètre de McMillan-Hopfield.<sup>5,6</sup>

Les densités d'états totales et partielles théoriques permettent de déterminer la fréquence moyenne des phonons relatives aux trois atomes Mo, Sb1 et Sb2. Les paramètres de McMillan-Hopfield sont en revanche déterminés à partir de calculs KKR selon la relation<sup>7-9</sup> :

$$\eta_i = \sum_l \frac{(2l+2)n_l n_{l+1}}{(2l+1)(2l+3)N_{tot}} \left| \int_0^{R_{MT}} r^2 R_l \frac{dV}{dr} R_{l+1} \right|^2 \quad (\text{A2-2})$$

où  $R_{MT}$  et  $V(r)$  sont le rayon des sphères centrées sur chaque site cristallographique et le potentiel sphérique présent à l'intérieur respectivement,  $R_l(r)$  la solution régulière de l'équation de Schrödinger radiale,  $n_l$  la contribution partielle de chaque orbitale ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$ ) à la densité d'états au niveau de Fermi et  $N_{tot}$  la densité d'états totale au niveau de Fermi.

Les valeurs des différents paramètres calculés sont regroupées dans le tableau A2-1.

Atome	$n_i$	$n_s$	$n_p$	$n_d$	$n_f$	$\eta_i$	$\sqrt{\langle \omega_i^2 \rangle}$	$\lambda_i$
Mo	14,3	0,05	0,54	13,7	0,04	6,75	5,07	0,19
Sb1	3,7	0,09	3,16	0,37	0,06	2,64	2,97	0,17
Sb2	3,0	0,13	2,19	0,51	0,17	2,60	3,41	0,17

Tableau A2-1 : Valeurs calculées des différents paramètres permettant l'estimation de la constante de couplage électron-phonon. Les valeurs totales  $n_i$  correspondent à la somme des contributions des orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$ .

Face à ces résultats, il est intéressant de constater que chaque atome contribue au couplage électron-phonon dans ce composé. De plus, la valeur de la constante  $\lambda_{e-ph}$  ainsi obtenue est de 0,54, valeur en bon accord avec celles déduites à partir de la mesure de la chaleur spécifique et de la formule de McMillan où nous avons trouvé 0,41 et l'intervalle 0,47-0,52 respectivement (cf. Chapitre V).

Enfin, bien que l'estimation de la température critique dépende de la valeur du paramètre  $\mu^*$  que l'on choisit, il est intéressant de noter que cette estimation dépend

également de façon très importante du préfacteur utilisé dans la formule de McMillan comme le montre la figure A2-7.<sup>4</sup>

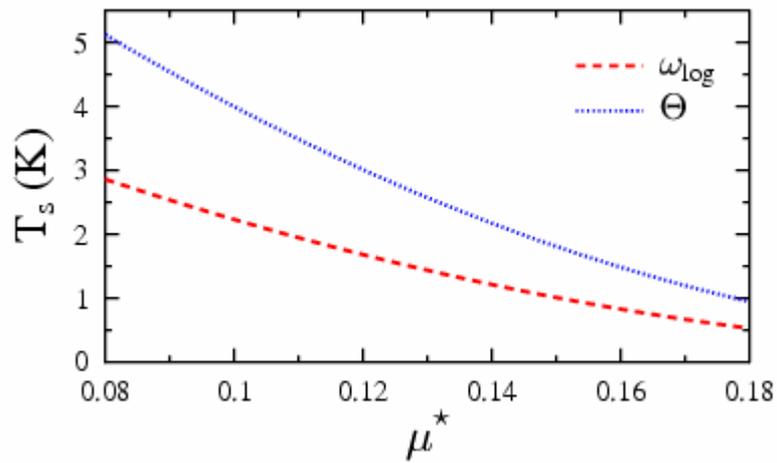


Figure A2-7 : Evolution de la température critique  $T_s$  en fonction de la valeur du paramètre  $\mu^*$  pour les deux préfacteurs  $\omega_{ph} / 1,20$  et  $\theta_D / 1,45$ . Notons que le facteur  $\omega_{ph}$  représente la moyenne du terme  $\omega_{\log}$

soit  $\langle \omega_{\log} \rangle \equiv \omega_{ph}$  (d'après Wiendlocha et coll.<sup>4</sup>).

# Bibliographie

## Chapitre I : Introduction à la thermoélectricité

- <sup>1</sup> Seebeck T.J., *Abhandlung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 265 (1823).
- <sup>2</sup> Peltier J.C., *Annales de chimie*, **1**, 371 (1834).
- <sup>3</sup> Thomson W., *Proc. of the Royal Society of Edinburgh*, 91 (1851).
- <sup>4</sup> De Groot S.R., Mazur P, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland Publishing Compagny Amsterdam (1962).
- <sup>5</sup> Prigogine I., *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*, Editions Jacques Gabay (2000).
- <sup>6</sup> Onsager L., *Phys. Rev.*, **37**, 405 (1931).
- <sup>7</sup> Onsager L., *Phys. Rev.*, **38**, 2265 (1931).
- <sup>8</sup> Ure R.W., Heikes R.R., *Thermoelectricity : Science and Engineering*, Interscience Publisher (1961).
- <sup>9</sup> Rowe D.M., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press (1995).
- <sup>10</sup> Altenkirch E., *Physikalische Zeitschrift*, **12**, 920 (1909).
- <sup>11</sup> Ioffe A.F. et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **106**, 931 (1956).
- <sup>12</sup> Ioffe A.F., Infosearch Ltd, London (1957).
- <sup>13</sup> Goldsmith H.J., Douglas R.W., *J. Appl. Phys.*, **5**, 386 (1954).
- <sup>14</sup> Goodman C.H.L., *J. Phys. Chem Solids*, **6**, 305 (1958).
- <sup>15</sup> Kittel C., *Introduction to solid state physics*, traduction parue chez Dunod, 5ème édition (1976).
- <sup>16</sup> Slack G.A., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, 407 (1995).

## Chapitre II : Les matériaux thermoélectriques

- <sup>1</sup> Tritt T.M., *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*, Vol. 69, Academic Press (2000).
- <sup>2</sup> Tritt T.M., *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*, Vol. 70, Academic Press (2001).

- <sup>3</sup> Rowe D.M., *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*, CRC Press (2006).
- <sup>4</sup> Wood C., *Rep. Prog. Phys.*, **51**, 459 (1988).
- <sup>5</sup> Tritt T.M., Mahan G., Lyon H.B., Kanatzidis M.G., *Thermoelectric Materials - New Directions & Approaches* (1997).
- <sup>6</sup> Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M., *MRS Bulletin*, **31**, 199 (2006).
- <sup>7</sup> Dauscher A. et al., *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, **3**, 181 (2002).
- <sup>8</sup> Snyder G.S., Toberer E.S., *Nature Materials*, **7**, 105 (2008).
- <sup>9</sup> Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J.-P., Gogna P., *Adv. Mater.*, **19**, 1043 (2007).
- <sup>10</sup> Hicks L.D., Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B.*, **47**, 12727 (1993).
- <sup>11</sup> Hicks L.D., Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B.*, **47**, 16631 (1993).
- <sup>12</sup> Harman T.C., Spears D.L., Walsh M.P., *J. Electron. Mater.*, **28** (1999).
- <sup>13</sup> Harman T.C., Taylor P.J., Spears D.L., Walsh M.P., *J. Electron. Mater.*, **29** (1999).
- <sup>14</sup> Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E., *Science*, **297**, 2229 (2002).
- <sup>15</sup> Sun X., Cronin S.B., Liu J., Wang K.L., Koga T., Dresselhaus M.S., Chen G., *Proceeding of the 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, Baltimore, USA, 652 (1999).
- <sup>16</sup> Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., *J. Appl. Phys.*, **75**, 1104 (1999).
- <sup>17</sup> Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., *Nature*, **413**, 597 (2001).
- <sup>18</sup> Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J.P., *Adv. Mater.*, **19**, 1043 (2007).
- <sup>19</sup> Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z., *Science*, **320**, 634 (2008).
- <sup>20</sup> Ohtaki M., Tsubota T., Eguchi K., Arai H., *J. Appl. Phys.*, **79**, 1816 (1996).
- <sup>21</sup> Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K., *Phys. Rev. B*, **56**, R12685 (1997).
- <sup>22</sup> Takahata K., Iguchi Y., Tanaka D., Itoh T., Terasaki I., *Phys. Rev B*, **61**, 19, 12551 (2000).
- <sup>23</sup> Fujita K., Mochida T., Nakamura K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 1, 4644 (2001).
- <sup>24</sup> Masset., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Toulemonde O., Studer F., Raveau B., Hejtmanek J., *Phys. Rev. B*, **62**, 166 (2000).
- <sup>25</sup> Hébert S., Flahaut D., Pelloquin D., Martin C., Maignan A., *Proceeding of the 22<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics*, La Grande Motte, France, 161 (2003).
- <sup>26</sup> Terasaki I., Murayama N., *Research Signpost*, Trivandrum, India (2002).
- <sup>27</sup> Bobroff J., Hébert S., Lang G., Mendels P., Pelloquin D., Maignan A., *Phys. Rev. B*, **76**, 100407R (2007).

- <sup>28</sup> Sugiyama J., Brewer J.H., Ansaldo E.J., Itahara H., Tani T., Mikami M., Mori Y., Sasaki T., Hébert S., Maignan A., *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 017602 (2004).
- <sup>29</sup> Prevel M., *Doctorat de l'Université de Caen*, soutenu le 26 octobre 2007.
- <sup>30</sup> Hohl H., Ramirez A.P., Goldmann C., Ernst G., Wölfling B., Bucher E., *J. Phys. : Cond. Mat.*, **11**, 1697 (1999).
- <sup>31</sup> Uher C., Yang J., Hu S., Morelli D.T., Meisner G.P., *Phys. Rev. B*, **59**, 8615 (1999).
- <sup>32</sup> Shen Q., Chen L., Goto T., Hirai T., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4165 (2001).
- <sup>33</sup> Shutoh N., Sakurada S., *J. Alloy Compd*, **389**, 204 (2005).
- <sup>34</sup> Von Stackelberg M., Gotzen O., Pietuchovsku J., Witscher O., Fruhbus H., Meinhold W., *Fortschr. Mineral*, **26**, 122 (1947).
- <sup>35</sup> Von Stackelberg M., *Naturwiss.*, **36**, 27 (1949).
- <sup>36</sup> Claussen W.F., *J. Chem. Phys.*, **19**, 259 (1951) et **19**, 1425 (1951).
- <sup>37</sup> Pauling L., Marsh R.E., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **38**, 112 (1952).
- <sup>38</sup> Rogl P. dans *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*, CRC Press, section 32-1 (2006).
- <sup>39</sup> Kasper J.S., Hagemuller P., Pouchard M., Cros C., *Science*, **150**, 1713 (1965).
- <sup>40</sup> Cros C., Pouchard M., Hagemuller P., Kasper J.S., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **7**, 2737 (1968).
- <sup>41</sup> Gallmeier J., Schäffer H., Weiss A., *Zeit. Naturforsch.*, **24B**, 665 (1969).
- <sup>42</sup> Einsenmann B., Schäfer H., Zagler J., *J. Less-Common Mat.*, **118**, 43 (1986).
- <sup>43</sup> Nolas G.S., Slack G.A., Schujman S.B. dans *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*, Vol. 69, 255, Academic Press (2001).
- <sup>44</sup> Chakoumakos B.C., Sales B.C., Mandrus D.G., Nolas G.S., *J. Alloys Comp.*, **296**, 801 (1999).
- <sup>45</sup> Nolas G.S., Weakley T.J.R., Cohn J.L., *Phys. Rev. B*, **61**, 3845 (2000).
- <sup>46</sup> Nolas G.S., Cohn J.L., Slack G.A., Schujman S.B., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 178 (1998).
- <sup>47</sup> Kawaji H., Horie H., Yamanaka S., Ishikawa M., *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1427 (1995).
- <sup>48</sup> Bryan J.D., Srdanov V.I., Stucky G., Schmidt D., *Phys. Rev. B*, **60**, 3064 (1999).
- <sup>49</sup> Cros C., Pouchard M., Hagemuller P., *J. Solid State Chem.*, **2**, 570 (1970).
- <sup>50</sup> Beekman M., Nolas G.S., *J. Mat. Chem.*, **18**, 842 (2008).
- <sup>51</sup> Beekman M., Nolas G.S., *Physica B*, **383**, 11 (2006).
- <sup>52</sup> Kuznetsov V.L., Kuznetsova L.A., Kaliazin A.E., Rowe M., *J. Appl. Phys.*, **87**, 7871 (2000).
- <sup>53</sup> Saramat A., Svensson G., Palmqvist A.E.C., Stiewe C., Mueller E., Platzek D., Williams S.G.K., Rowe D.M., Bryan J.D., Stucky G.D., *J. Appl. Phys.*, **99**, 023708 (2006).
- <sup>54</sup> Huo D., Sasakawa T., Muro Y., Takabatake T., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2640 (2003).

- <sup>55</sup> Deng S., Tang X., Li P., Zhang Q., *J. Appl. Phys.*, **103**, 073503 (2008).
- <sup>56</sup> Avila M.A., Huo D., Sakata T., Suekuni K., Takabatake T., *J. Phys. : Condens. Matter*, **18**, 1585 (2002).
- <sup>57</sup> Anno H., Hokazono M., Kawamura M., Nagao J., Matsubara K., *Proceedings: 21st International Conference on Thermoelectrics- Long Beach, California, USA*, p. 77 (2002).
- <sup>58</sup> Deng S., Tang X., Zhang Q., *J. Appl. Phys.*, **102**, 043702 (2007).
- <sup>59</sup> Uher C. dans *Semiconductors and Semimetals*, ed. T.M. Tritt, Vol. 69, 139 (2000).
- <sup>60</sup> Torikachivili M.S., Chen J.W., Dalichaouch Y., Guertin R.P., McElfresh M.W., Rossel C., Maple M.B., Meisner G.P., *Phys. Rev. B*, **36**, 8660 (1987).
- <sup>61</sup> Shirotani I., Adachi T., Tachi K., Todo S., Nozawa K., Yagi T., Kinoshita M., *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 211 (1996).
- <sup>62</sup> Shirotani I., Uchiumi T., Ohno K., Sekine C., Nakazawa Y., Kanoda K., Todo S., Yagi T., *Phys. Rev. B*, **56**, 7866 (1997).
- <sup>63</sup> Danebrock M.E., Evers C.B.H., Jeitschko W., *J. Phys. Chem Solids*, **57**, 381 (1996).
- <sup>64</sup> Morelli D.T., Meisner G.P., *J. Appl. Phys.*, **77**, 3777 (1995).
- <sup>65</sup> Gajewski D.A., *J. Phys. Cond. Matter*, **10**, 6973 (1998).
- <sup>66</sup> Dilley N.R., *Phys. Rev. B*, **58**, 6287 (1998).
- <sup>67</sup> Takeda N., Ishikawa M., *Physica B*, **281**, 388 (2000).
- <sup>68</sup> Maple M.B., Bauer E.D., Frederick N.A., Ho P.-C., Yuhasz W.A., Zapf V.S., *Physica B*, **328**, 29, (2003).
- <sup>69</sup> Bauer E., Galatanu A., Michor H., Hilscher G., Rogl P., Boulet P., Noël H., *European Physical Journal B*, **14**, 483 (2000).
- <sup>70</sup> Bauer E., Berger S., Galatanu A., Paul C., Della Mea M., Michor H., Hilscher G., Grytsiv A., Rogl P., Kaczorowski D., Keller L., Hermannsdörfer T., Fischer P., *Physica B*, **312-313**, 840 (2002).
- <sup>71</sup> Grytsiv A., Rogl P., Berger S., Paul C., Bauer E., Godart C., Ni B., Abd-Elmeguid M.M., *Phys. Rev. B*, **66**, 094411 (2002).
- <sup>72</sup> Chen B., Xu J.-H., Uher C., Morelli D.T., Meisner G.P., Fleurial J.-P., Caillat T., Boshchevsky A., *Phys. Rev. B*, **55**, 1476 (1997).
- <sup>73</sup> Dilley N.R., Bauer E.D., Maple M.B., Dordevic S., Basov D.N., Freibert F., Darling T.W., Migliori A., *Phys. Rev. B*, **61**, 4608 (2000).
- <sup>74</sup> Berardan D., Alleno E., Godart C., *J. Magn. Magn. Mater.*, **285**, 245 (2005).
- <sup>75</sup> Oftedal I., *Z. Kristallogr.*, **A66**, 517 (1928).

- <sup>76</sup> Pei Y.Z., Chen L.D., Zhang W., Shi X., Bai S.Q., Zhao X.Y., Mei G., Li X.Y., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 221107 (2006).
- <sup>77</sup> Mei Z.G., Yang J., Pei Y.Z., Zhang W., Chen L.D., Yang J., *Phys. Rev. B*, **77**, 045202 (2008).
- <sup>78</sup> Puyet M., Lenoir B., Dauscher A., Weisbecker P., Clarke S.J., *J. Solid State Chem.*, **177**, 2138 (2004).
- <sup>79</sup> Chen L.D., Kawahara T., Tang X.F., Goto T., Hirai T., Dyck J.S., Chen W., Uher C., *J. Appl. Phys.*, **90**, 1864 (2001).
- <sup>80</sup> Zhao X.Y., Shi X., Chen L.D., Zhang W.Q., Zhang W.B., Pei Y.Z., *J. Appl. Phys.*, **99**, 053711 (2006).
- <sup>81</sup> He T. Chen J., Rosenfeld H.D., Subramanian M.A., *Chem. Mater.*, **18**, 759 (2006).
- <sup>82</sup> Sales B.C., Chakoumakos B.C., Mandrus D., *Phys. Rev. B*, **61**, 2475 (2000).
- <sup>83</sup> 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., *Phys. Rev. B*, **61**, 4608 (2000).
- <sup>84</sup> Morelli D.T., Meisner G.P., Chen B., Hu S., Uher C., *Phys. Rev. B*, **56**, 7376, (1997).
- <sup>85</sup> Nolas G.S., Cohn J.L., Slack G.A., *Phys. Rev. B*, **58**, 164 (1998).
- <sup>86</sup> Kuznetsov V.L., Kuznetsova L.A., Rowe D.M., *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 5035, (2003).
- <sup>87</sup> Berger S. et al., *20<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, 77 (2001).
- <sup>88</sup> Jeitschko W., Brown D.J., *Acta Crystallog. B33*, 3401 (1977).
- <sup>89</sup> Puyet M., Lenoir B., Dauscher A., Pécheur P., Bellouard C., Tobola J., Hejtmanek J., *Phys. Rev. B*, **73**, 035126 (2006).
- <sup>90</sup> Puyet M., Dauscher A., Lenoir B., Bellouard C., Stiewe C., Müller E., Hejtmanek J., Tobola J., *Phys. Rev. B*, **75**, 245110 (2007).
- <sup>91</sup> Dudkin L.D., Abrikosov K.K., *Zh. Neorg. Khim.*, **1**, 2096 (1956).
- <sup>92</sup> Dudkin L.D., Abrikosov N.K., *Phys. Solid State*, **1**, 126 (1958).
- <sup>93</sup> Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K., *Science*, **272**, 1325 (1996).
- <sup>94</sup> Fleurial J.P., Borshchevsky A., Caillat T., Morelli D.T., Meisner G.P., *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*, Pasadena, USA, 91 (1996).
- <sup>95</sup> Dyck J.S., Chen W., Uher C., Chen L., Tang X., Hirai T., *J. Appl. Phys.*, **91**, 3698 (2002).
- <sup>96</sup> Puyet M., Dauscher A., Lenoir B., Dehmas M., Stiewe C., Müller E., Hejtmanek J., *J. Appl. Phys.*, **97**, 083712 (2005).
- <sup>97</sup> Pei Y.Z., Bai S.Q., Zhao X.Y., Zhang W., Chen L.D., *Solid State Sci.*, **10**, 1422 (2008).
- <sup>98</sup> Nolas G.S., Kaeser M., Littleton IV R.T., Tritt T.M., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1855 (2000).

- <sup>99</sup> Shi X., Kong H., Li C.-P., Uher C., Yang J., Salvador J.R., Wang H., Chen L., Zhang W., *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 182101 (2008).
- <sup>100</sup> Zhao W.Y., Dong C.L., Wei P., Guan W., Liu L.S., Zhai P.C., Tang X.F., Zhang Q.J., *J. Appl. Phys.*, **102**, 113708 (2007).
- <sup>101</sup> He T., Krajewski J.J., Subramanian M.A., US Patent – US 2005/0229963 A1 (2005).
- <sup>102</sup> Kauzlarich S.M., Brown S.R., Snyder G.J., *Dalton Transactions*, 2099 (2007).
- <sup>103</sup> Brown S. R., Kauzlarich S.M., Gascoin F., Snyder G.J., *Chem. Mater.*, **18**, 1873 (2006).
- <sup>104</sup> Brown S. R., Toberer E.S., Ikeda T., Cox C.A., Gascoin F., Kauzlarich S.M., Snyder G.J., *Chem. Mater.*, **20**, 3412 (2008).
- <sup>105</sup> Toberer E.S., Cox C.A., Brown S. R., Ikeda T., May A.F., Kauzlarich S.M., Snyder G.J., *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2795 (2008).
- <sup>106</sup> Toberer E.S., Cox C.A., Brown S. R., Ikeda T., Kauzlarich S.M., Snyder G.J., *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 062110 (2008).
- <sup>107</sup> Cordier G., Schäfer H., Stelter M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **519**, 183 (1984).
- <sup>108</sup> Fisher I. R., Wiener T. A., Bud'ko S. L., Canfield P. C., Chan J.Y., Kauzlarich S. M., *Phys. Rev. B*, **59**, 13829 (1999).
- <sup>109</sup> Fisher I. R., Bud'ko S. L., Song C., Canfield P. C., Ozawa T. C., Kauzlarich S. M., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1120 (2000).
- <sup>110</sup> Chan J. Y., Olmstead M. M., Kauzlarich S. M., Webb D. J., *Chem. Mater.*, **10**, 3583 (1998).
- <sup>111</sup> Holm A. P., Ozawa T. C., Kauzlarich S. M., Morton S. A., Waddill G. D., Tobin J. G. J., *Solid State Chem.*, **178**, 262 (2005).
- <sup>112</sup> Holm A. P., Kauzlarich S. M., Morton S. A., Waddill G. D., Pickett W. E., Tobin J. G. J., *Am. Chem. Soc.*, **124**, 9894 (2002).
- <sup>113</sup> Fisher I.R., Wiener T. A., Bud'ko S. L., Canfield P. C., Chan J. Y., Kauzlarich S. M., *Phys. Rev. B*, **59**, 13829 (1999).
- <sup>114</sup> Chan J.Y., Olmstead M.M., Kauzlarich S.M., Webb D. J., *Chem. Mater.*, **10**, 3583 (1998).
- <sup>115</sup> Rehr A., Kuromoto T. Y., Kauzlarich S. M., Delcastillo J., Webb D. J., *Chem. Mater.*, **6**, 93 (1994).
- <sup>116</sup> Sanchez-Portal D., Martin R. M., Kauzlarich S. M., Pickett W. E., *Phys. Rev. B*, **65**, 144414 (2002).
- <sup>117</sup> Holm A. P., Kauzlarich S. M., Morton S. A., Waddill G. D., Pickett W. E., Tobin J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9894 (2002).
- <sup>118</sup> Sales B.C., Khalifah P., Enck T.P., Nagler E.J., Sykora R.E., Jin R., Mandrus D., *Phys.*

*Rev. B*, **72**, 205207 (2005).

<sup>119</sup> Sales B.C., Jin R., Mandrus D., Khalifah P., *Phys. Rev. B*, **73**, 224435 (2006).

<sup>120</sup> Häussermann U., Elding-Ponten M., Svensson C., Lidin S., *Chem. Eur. J.*, **4**, 1007 (1998).

<sup>121</sup> Jensen P., Kjekskus A., Skansen T., *Acta Chem. Scand.*, **20**, 403 (1966).

<sup>122</sup> Ning G., Flemming R.L., *J. Appl. Cryst.*, **38**, 757 (2005).

<sup>123</sup> Bukowski Z., Badurski D., Stepien-Damm J., Troc R., *Solid State Comm.*, **123**, 283 (2002).

<sup>124</sup> Hulliger F., *Nature*, **209**, 500 (1966).

<sup>125</sup> Brown A., *Nature*, **206**, 502 (1965).

<sup>126</sup> Jensen P., Kjekshus A., *J. Less-Common Metals*, **13**, 357 (1967).

<sup>127</sup> Jensen P., Kjekshus A., Scansen T., *J. Less-Common Metals*, **17**, 455 (1969).

<sup>128</sup> Furuseth S., Kjekshus A., *Acta Chem. Scand.*, **20**, 246 (1966).

<sup>129</sup> Klein M., Von Schnering H.G., *J. Less-Common Metals*, **11**, 298 (1966).

<sup>130</sup> Raub C.J., Zachariasen W.H., Geballe T.H., Matthias B.T., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1093 (1963).

<sup>131</sup> Chakoumakos B.C., Mandrus D., *J. Alloys Compd.*, **281**, 157 (1998).

<sup>132</sup> Jensen P., Kjekshus A., *Acta Chem. Scand.*, **20**, 417 (1966).

<sup>133</sup> Mart P.L., Murray J.J., Taylor J.B., *J. Less-Common Metals*, **65**, 71 (1979).

<sup>134</sup> Soheilnia N., Giraldo J., Assoud A., Zhang H., Tritt T.M., Kleinke H., *J. Alloys Compd.*, **448**, 148 (2008).

<sup>135</sup> Gascoin F., Rasmussen J., Snyder G. J., *J Alloys Compd.*, **427**, 324 (2007).

<sup>136</sup> Dashjav E., Szczepienowska A., Kleinke H., *J. Mater. Chem.*, **12**, 345 (2002).

<sup>137</sup> Soheilnia N., Dashjav E., Kleinke H., *Can. J. Chem.*, **81**, 1157 (2003).

<sup>138</sup> Soheilnia N., Xu H., Zhang H., Tritt T.M., Swainson I., Kleinke H., *Chem. Mater.*, **19**, 4063 (2007).

### Chapitre III : Synthèse et caractérisation physico-chimique

<sup>1</sup> Massalski T.B. dans *Binary Alloy Phase Diagrams*, 1<sup>ère</sup> édition, American Society for Metals, 1628 (1986).

<sup>2</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 1995.

<sup>3</sup> Dashjav E., Szczepienowska A., Kleinke H., *J. Mater. Chem.*, **12**, 345 (2002).

<sup>4</sup> Soheilnia N., Dashjav E., Kleinke H., *Can. J. Chem.*, **81**, 1157 (2003).

- <sup>5</sup> Programme développé par l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).
- <sup>6</sup> Evain M., *U-Fit: a cell parameter refinement program*, Institut des Matériaux de Nantes, 44072 Nantes Cedex 03 (1992).
- <sup>7</sup> Brown S. R., Toberer E.S., Ikeda T., Cox C.A., Gascoin F., Kauzlarich S.M., Snyder G.J., *Chem. Mater.*, **20**, 3412 (2008).
- <sup>8</sup> Puyet M., Dauscher A., Lenoir B., Bellouard C., Stiewe C., Müller E., Hejtmanek J., Tobola J., *Phys. Rev. B*, **75**, 245110 (2007).
- <sup>9</sup> Gascoin F., Rasmussen J., Snyder G. J., *J Alloys Compd.*, **427**, 324 (2007).
- <sup>10</sup> Rietveld H.M., *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
- <sup>11</sup> Rodriguez-Carvajal J., *Physica B*, **192**, 55 (1993).
- <sup>12</sup> Puyet M. et al., *J. Solid State Chem.*, **177**, 2138 (2004).
- <sup>13</sup> Chakoumakos B.C., Sales B.C., Mandrus D.G., Nolas G.S., *J. Alloys Comp.*, **296**, 801 (1999).
- <sup>14</sup> Farrugia L.J., *J. Appl. Cryst.*, **30**, 565 (1997).
- <sup>15</sup> Jensen P., Kjekshus A., *Acta Chem. Scand.*, **20**, 417 (1966).
- <sup>16</sup> Caillat T., Fleurial J.-P., Borshchevski A., *J. Cryst. Growth*, **166**, 722 (1996).
- <sup>17</sup> Da Ros V., *Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, soutenu le 30 Mai 2008.
- <sup>18</sup> Willis B.T.M., Pryor A.W. dans *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge University Press, Londres (1975).
- <sup>19</sup> Anderson O. L., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 909 (1963).
- <sup>20</sup> Slack G.A., Tsoukala V.G., *J. Appl. Phys.*, **76**, 1665 (1994).
- <sup>21</sup> Grüneisen E. dans *Handbuch der Physik*, édité par H. Geiger et K. Scheel (Springer, Berlin, 1926), Vol. 10, p. 1-59.
- <sup>22</sup> Soma T., Kudo K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48**, 115 (1980).
- <sup>23</sup> Okazaki A., Kawaminami M., *Mater. Res. Bull.*, **8**, 545 (1973).
- <sup>24</sup> Soheilnia N., Xu H., Zhang H., Tritt T.M., Swainson I., Kleinke H., *Chem. Mater.*, **19**, 4063 (2007).
- <sup>25</sup> Janot C. dans *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique*, Masson et Cie (1972).

## Chapitre IV : Techniques de mesure des propriétés thermoélectriques, thermodynamiques, magnétiques et galvanomagnétiques

- <sup>1</sup> Sullivan P.F., Seidel G., *Phys. Rev.*, **173**, 679 (1968).
- <sup>2</sup> Bachman R., DiSalvo J., Geballe T.H., Greene T.L., Howard R.E., King C.N., Kirsch H.C., Lee K.N., Schwall R.E., Thomas H.-U., Zubeck R.B., *Rev. Sci. Instrum.*, **43**, 205 (1972).
- <sup>3</sup> Stewart G.R., *Rev. Sci. Instrum.*, **54**, 1 (1983).
- <sup>4</sup> Hwang J.S., Lin K.J., Tien C., *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 94 (1997).
- <sup>5</sup> Van der Pauw L.J., *Philips research reports*, **13**, n°1 (1958).
- <sup>6</sup> Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1679 (1961).
- <sup>7</sup> Degiovanni A., Laurent M., *Revue Phys. Appl.*, **21**, 229 (1986).
- <sup>8</sup> Hay B., Filtz J.-R., Batsale J.-C., *Techniques de l'Ingénieur*, R 2 955 (2004).
- <sup>9</sup> Degiovanni A., *Rev. Gén. Therm. Fr.*, **185**, 420 (1977).

## Chapitre V : Structure de bande et propriétés de transport du composé $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ et des composés ternaires et quaternaires $\text{Mo}_{3-y}\text{T}_y\text{Sb}_{7-x}\text{Te}_x$ (T = Ru, Fe)

- <sup>1</sup> Dashjav E., Szczepenowska A., Kleinke H., *J. Mater. Chem.*, **12**, 345 (2002).
- <sup>2</sup> Soheilnia N., Dashjav E., Kleinke H., *Can. J. Chem.*, **81**, 1157 (2003).
- <sup>3</sup> Häussermann U., Elding-Ponten M., Svensson C., Lidin S., *Chem. Eur. J.*, **4**, 1007 (1998).
- <sup>4</sup> Korringa J., *Physica*, **13**, 392 (1947).
- <sup>5</sup> Kohn W., Rostoker N., *Phys. Rev.*, **94**, 1111 (1954).
- <sup>6</sup> Bansil A., Kaprzyk S., Mijnaerends P. E., Tobola J., *Phys. Rev. B*, **60**, 13396 (1999).
- <sup>7</sup> Kaprzyk S., Bansil A., *Phys. Rev. B*, **42**, 7358 (1990).
- <sup>8</sup> Bukowski Z., Badurski D., Stepien-Damm J., Troc R., *Solid State Comm.*, **123**, 283 (2002).
- <sup>9</sup> Mott N.F., Davis E.A. dans *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon, Oxford (1971).
- <sup>10</sup> Stopa T., Tobola J., Kaprzyk S., Hlil E.K., Fruchart D., *J. Phys.: Condens. Mat.*, **18**, 6379 (2006).
- <sup>11</sup> Tran V.H., Miiller W., Bukowski Z., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 137004 (2008).
- <sup>12</sup> Stopa T., Tobola J., Kaprzyk S., Hlil E.K., Fruchart D., *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 6379 (2006).

- <sup>13</sup> Ziman J.M. dans *Electrons and Phonons : The Theory of Transport Phenomena in Solids*, Oxford University Press (2001).
- <sup>14</sup> Rossiter P.L. dans *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*, Cambridge University Press (1991).
- <sup>15</sup> Landau L.D., *Soviet Physics JETP*, **3**, 920 (1957).
- <sup>16</sup> Frings P.H., Franse J.J.M., *Phys. Rev. B*, **31**, 4355 (1985).
- <sup>17</sup> Baber W.G., *Proc. Roy. Soc.*, **A158**, 383 (1937).
- <sup>18</sup> de Gennes P.G., Friedel J., *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 71 (1958).
- <sup>19</sup> Doniach S., *AIP Conf. Proc.*, **5**, 549 (1971).
- <sup>20</sup> Brodsky M.B., *Phys. Rev. B*, **9**, 1381 (1974).
- <sup>21</sup> Viennois R., *Doctorat de l'Université de Montpellier II*, soutenue le 11 décembre 2002.
- <sup>22</sup> Gratz E., Resel E., Burkov A.T., Bauer E., Markosyan A.S., Galatanu A., *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 6687 (1995).
- <sup>23</sup> Gratz E., *Physica B*, **237-238**, 470 (1997).
- <sup>24</sup> Wire M.S., Stewart G.R., Johanson W.R., Fisk Z., Smith J.L., *Phys. Rev. B*, **27**, 6518 (1983).
- <sup>25</sup> Rivier N., Zlatic V., *J. Phys. F*, **2**, L87 (1972).
- <sup>26</sup> Rivier N., Zlatic V., *J. Phys. F*, **2**, L99 (1972).
- <sup>27</sup> Coqblin B., Iglesias-Sicardi J.R., Jullien R., *Contemp. Phys.*, **19**, 327 (1978).
- <sup>28</sup> Goto T., Aruga Katori H., Sakakibara T., Mitamura H., Fukamichi K., Murata K., *J. Appl. Phys.*, **76**, 6682 (1994).
- <sup>29</sup> Trainor R.J., Brodsky M.B., Culbert H.V., *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1019 (1975).
- <sup>30</sup> Béal-Monod M.T., Ma S.K., Fredkin D.R., *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 929 (1968).
- <sup>31</sup> Béal-Monod M.T., Lawrence J.M., *Phys. Rev. B*, **21**, 5400 (1980).
- <sup>32</sup> Jensen P., Kjekshus A., Skansen T., *Acta Chem. Scand.*, **20**, 403 (1966).
- <sup>33</sup> Mulay L.N., Boudreaux E.A. dans *Theory and Applications of Molecular Diamagnetism*, John-Wiley & Sons, New-York (1976).
- <sup>34</sup> Ikeda K., Dhar S.K., Yoshizawa M., Gschneidner K.A., *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, 292 (1991).
- <sup>35</sup> Moriya T., *J. Magn. Magn. Mater.*, **14**, 1 (1979).
- <sup>36</sup> Brinkman W.F., Engelsberg S., *Phys. Rev.*, **169**, 417 (1968).
- <sup>37</sup> Berk N.F., Schrieffer J.R., *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 433 (1966).
- <sup>38</sup> Doniach S., Engelsberg S., *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 750 (1966).
- <sup>39</sup> Ikeda K., Gschneidner K.A., *Phys. Rev. B*, **25**, 4623 (1982).

- <sup>40</sup> Dhar S.K., Gschneidner K.A., Lee W.H., Klavins P., Shelton R.N., *Phys. Rev. B*, **36**, 341 (1987).
- <sup>41</sup> Stewart G.R., Giorgi A.L., Brandt B.L., Foner S., Arko A.J., *Phys. Rev. B*, **28**, 1524 (1983).
- <sup>42</sup> Stewart G.R., Smith J.L., Brandt B.L., *Phys. Rev. B*, **26**, 3783 (1982).
- <sup>43</sup> Ikeda K., Gschneidner K.A., *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1341 (1980).
- <sup>44</sup> Hsiang T.Y., Reister J.W., Weinstock H., Crabtree G.W., Vuillemin J.J., *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 523 (1981).
- <sup>45</sup> Fawcett E., *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 209 (1988).
- <sup>46</sup> Singh Y., Nirmala R., Ramakrishnan S., Malik S.K., *Phys. Rev. B*, **72**, 045106 (2005).
- <sup>47</sup> Vasil'ev A.N., Markina M.M., Popova E.A., *Low Temp. Phys.*, **31**, 203 (2005).
- <sup>48</sup> Bulaevskii L.N., *Sov. Phys. Solid State*, **11**, 921 (1969).
- <sup>49</sup> Kageyama H., Onizuka K., Ueda Y., Nohara M., Suzuki H., Takagi H., *J. Exp. Theor. Phys.*, **90**, 129 (2000).
- <sup>50</sup> Koyama T., Yamashita H., Takahashi Y., Kohara T., Watanabe I., Tabata Y., Nakamura H., *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 126404 (2008).
- <sup>51</sup> Hurd C.M. dans *The Hall Effect in Metals and Alloys*, Plenum Press, New York (1972).
- <sup>52</sup> Arushanov E., Kloc C., Hohl H., Bucher E., *J. Appl. Phys.*, **75**, 5106 (1994).
- <sup>53</sup> Schnelle W., Leithe-Jasper A., Rosner H., Cardoso-Gil R., Gumeniuk R., Trots D., Mydosh J.A., Grin Yu., *Phys. Rev. B*, **77**, 094421 (2008).
- <sup>54</sup> Rowe D.M., *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*, CRC Press (2006).
- <sup>55</sup> Blatt F.J., Schroeder P.A., Foiles C.L., Greig D., dans *Thermoelectric power of metals*, Plenum Press, New York (1976).
- <sup>56</sup> McDonald D.K.C. dans *Thermoelectricity : an introduction to the principles*, Jhon Wiley & Sons, Inc. (1962).
- <sup>57</sup> Hofmann M., Lorenz T., Freimuth A., Uhrig G.S., Kageyama H., Ueda Y., Dhalenne G., Revcolevschi A., *Physica B*, **312-313**, 597 (2002).
- <sup>58</sup> Ando Y., Sun X.F., Takeya J., Komiya S., *Physica B*, **329-333**, 689 (2003).
- <sup>59</sup> Takeya J., Tsukada I., Ando Y., Masuda T., Uchinokura K., *Phys. Rev. B*, **61**, 14700 (2000).
- <sup>60</sup> Weiden M., Richter W., Geibel C., Steglich F., Lemmens P., Eisener B., Brinkmann M., Güntherodt, *Physica B*, **225**, 177 (1996).
- <sup>61</sup> Lee S., Park J.-G., Adroja D.T., Khomskii D., Streltsov S., McEwen K.A., Sakai H., Yoshimura K., Anisimov V.I., Mori D., Kanno R., Ibberson R., *Nature Materials*, **5**, 471 (2006).

- <sup>62</sup> Vasilev A.N., Pryadun V.V., Khomskii D.I., Dhalenne G., Revcolevschi A., Isobe M., Ueda Y., *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1949 (1998).
- <sup>63</sup> Dmitriev V.M., Rybaltchenko L.F., Ishchenko L.A., Khristenko E.V., Bukowski Z., Troc R., *Supercond. Sci. Technol.*, **19**, 573 (2006).
- <sup>64</sup> Dmitriev V.A., Rybaltchenko L.F., Khristenko E.V., Ishchenko L.A., Bukowski Z., Troc R., *Low Temp. Phys.*, **33**, 295 (2007).
- <sup>65</sup> Yang H.D., Lin J.-Y., Li H.H., Hsu F.H., Liu C.J., Li S.-C., Yu R.-C., Jin C.-Q., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 167003 (2001).
- <sup>66</sup> Kang B., Kim H.-J., Park M.-S., Kim K.-H., Lee S.-I., *Phys. Rev. B*, **69**, 144514 (2004).
- <sup>67</sup> Bouquet F., Wang Y., Sheikin I., Plackowski T., Junod A., Lee S., Tajima S., *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 257001 (2002).
- <sup>68</sup> Yuan Q., Chen H.-Y., Won H., Lee S., Maki K., Thalmeier P., Ting C.S., *Phys. Rev. B*, **68**, 174510 (2003).
- <sup>69</sup> Huang C.L., Lin J.-Y., Sun C.P., Lee T.K., Kim J.D., Choi E.M., Lee S.I., Yang H.D., *Phys. Rev. B*, **73**, 012502 (2006).
- <sup>70</sup> Nishizaki S., Maeno Y., Farner S., Ikeda S.-I., Fujita T., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 560 (1998).
- <sup>71</sup> Graf M.J., Balatsky A.V., *Phys. Rev. B*, **62**, 9697 (2000).
- <sup>72</sup> Kittel C., *Introduction to solid state physics*, traduction parue chez Dunod, 5ème édition (1976).
- <sup>73</sup> McMillan W.L., *Phys. Rev.*, **167**, 331 (1968).
- <sup>74</sup> Wiendlocha B., Tobola J., Kaprzyk S., *Phys. Rev. B*, **73**, 134522 (2006).
- <sup>75</sup> Wiendlocha B., Tobola J., Kaprzyk S., Sternik M., Parlinski K., Oles A.M., à paraître dans *Phys. Rev. B* (2008).
- <sup>76</sup> Hausermann-Berg L.S., Shelton R.N., *Phys. Rev. B*, **35**, 6659, (1987).
- <sup>77</sup> Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R., *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957).
- <sup>78</sup> Volovik G.E., *JETP Lett.*, **58**, 469 (1993).
- <sup>79</sup> Gordon R.T., Vannette M.D., Martin C., Nakajima Y., Tamegai T., Prozorov R., *Phys. Rev. B*, **78**, 024514 (2008).
- <sup>80</sup> Nakajima Y., Nakagawa T., Tamegai T., Harima H., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 157001 (2008).
- <sup>81</sup> Yang H.D., Lin J.-Y., *J. Phys. Chem. of Sol.*, **62**, 1861 (2001).
- <sup>82</sup> Tran V.H., Miiller W., Bukowski Z., arxiv 0803.2948v1 (cond-mat), résultats non publiés.
- <sup>83</sup> Bouquet F., Fisher R.A., Phillips N.E., Hinks D.G., Jorgensen J.D., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 047001 (2001).
- <sup>84</sup> Haas S., Maki K., *Phys. Rev. B*, **65**, 020502 (2001).

- <sup>85</sup> Lyard L., Samuely P., Szabo P., Klein T., Marcenat C., Paulius L., Kim K.H.P., Jung C.U., Lee H.-S., Kang B., Choi S., Lee S.-I., Marcus J., Blanchard S., Jansen A.G.M., Welp U., Karapetrov G., Kwok W.K., *Phys. Rev. B*, **66**, 180502(R) (2002).
- <sup>86</sup> Seyfarth G., Brison J.P., Méasson M.A., Flouquet J., Izawa K., Matsuda Y., Sugawara H., Sato H., *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 107004 (2005).
- <sup>87</sup> Werthamer N.R., Helfand E., Hohenberg P.C., *Phys. Rev.*, **147**, 295 (1966).
- <sup>88</sup> Chandrasekhar B.S., *Appl. Phys. Lett.*, **1**, 7 (1962).
- <sup>89</sup> Ginzburg V.L., Landau L.D., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **20**, 1064 (1950).
- <sup>90</sup> Khasanov R., Klamut P.W., Shengelaya, Bukowski Z., Savic I.M., Baines C., Keller H., *Phys. Rev. B*, **78**, 014502 (2008).
- <sup>91</sup> Karki A.B., Young D.P., Adams P.W., Okudzeto E.K., Chan J.Y., *Phys. Rev. B*, **77**, 212503 (2008).
- <sup>92</sup> Soheilnia N., Xu H., Zhang H., Tritt T.M., Swainson I., Kleinke H., *Chem. Mater.*, **19**, 4063 (2007).
- <sup>93</sup> Gascoin F., Rasmussen J., Snyder G. J., *J Alloys Compd.*, **427**, 324 (2007).
- <sup>94</sup> Goldsmid H.J., *Thermoelectric refrigeration*, Temple Press (1964).
- <sup>95</sup> Landauer R., *J. Appl. Phys.*, **23**, 779 (1952).
- <sup>96</sup> Tritt T.M. dans *Thermal Conductivity: Theory, Properties And Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publisher (2004).
- <sup>97</sup> Daams J.M., Mitrovic B., Carbotte J.P., *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 65 (1981).
- <sup>98</sup> Altounian Z., Strom-Olsen J.O., *Phys. Rev. B*, **27**, 4149 (1983).
- <sup>99</sup> Riblet G., *Phys. Rev. B*, **3**, 91 (1971).
- <sup>100</sup> Junod A., Jarlborg T., Muller J., *Phys. Rev. B*, **27**, 1568 (1983).
- <sup>101</sup> Orlando T.P., Beasley M.R., *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1598 (1981).
- <sup>102</sup> Clogston A.M., Gossard A.C., Jaccarino V., Yafet Y., *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 262 (1962).
- <sup>103</sup> Sabiryanov R.F., Jaswal S.S., *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2062 (1999).

## **Annexe 1 : Diffraction des rayons X à basse température**

- <sup>1</sup> Koyama T., Yamashita H., Takahashi Y., Kohara T., Watanabe I., Tabata Y., Nakamura H., *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 126404 (2008).

## Annexe 2 : Diffusion inélastique des neutrons

- <sup>1</sup> Parlinski K., Software PHONON, Cracovie (2003).
- <sup>2</sup> Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y., *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4063 (1997).
- <sup>3</sup> Kresse G., Hafner J., Software VASP, Vienne (1999).
- <sup>4</sup> Wiendlocha B., Tobola J., Kaprzyk S., Sternik M., Parlinski K., Oles A.M., à paraître dans *Phys. Rev. B* (2008).
- <sup>5</sup> McMillan W.L., *Phys. Rev.*, **167**, 331 (1968).
- <sup>6</sup> Hopfield J.J., *Phys. Rev.*, **186**, 443 (1969).
- <sup>7</sup> Gaspari G.D., Györffy B.L., *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 801 (1972).
- <sup>8</sup> Gomersall I., Györffy B.L., *J. Phys. F: Met. Phys.*, **4**, 1204 (1974).
- <sup>9</sup> Pickett W.E., *Phys. Rev. B*, **25**, 745 (1982).

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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Antoine MAIGNAN, Directeur de Recherche, ENSICAEN, Lab. CRISMAT, CAEN**

**Monsieur Claude GODART, Directeur de Recherche, Institut des Sciences Chimiques, Seine-  
Amont, Thiais**

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

**Monsieur CANDOLFI Christophe**

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

"Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de transport de composés de  
type  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ ".

en vue de l'obtention du titre de :

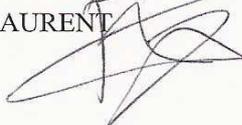
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

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

Fait à Vandoeuvre, le 22 septembre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Résumé :

Les préoccupations environnementales actuelles ont conduit à un regain d'intérêt pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques au cours de ces 20 dernières années. Le challenge lié à cette technologie consiste à découvrir des matériaux qui possèdent à la fois une faible conductivité thermique, une forte conductivité électrique et un fort pouvoir thermoélectrique. Les travaux présentés dans ce mémoire se sont orientés vers l'étude de phases cristallines complexes à base de  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Contrôler finement les propriétés électriques et thermiques de ces matériaux par le biais de substitutions appropriées et relier les propriétés physiques aux propriétés structurales et électroniques ont été au coeur de ces travaux de recherche. Des résultats significatifs ont ainsi pu être obtenus tant au niveau de la synthèse et de la caractérisation physico-chimique qu'au niveau des propriétés magnétiques et de transport. En particulier, nous avons pu mettre en évidence les propriétés exotiques du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  dont la compréhension s'est révélée indispensable pour l'étude des propriétés de transport des matériaux substitués ternaires et quaternaires. Les différentes possibilités de substitution ont alors permis d'améliorer de façon substantielle les performances thermoélectriques du composé  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  et ont, de ce fait, conduit à la découverte de nouveaux matériaux surpassant les meilleurs matériaux connus à ce jour (Si-Ge) et utilisés sur la gamme 900 - 1200 K dans des applications en génération d'électricité.

---

Title: **Synthesis, chemical and structural characterizations and transport properties of  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  based compounds**

Abstract:

Due to current environmental concerns, a resurgence of interest in thermoelectricity have been witnessed by the last 20 years. The challenge raised by this technology lies in identifying materials that display low thermal conductivity as well as both high electrical conductivity and thermopower. The work presented in this manuscript deals with a thorough study on molybdenum-antimony based complex crystalline structure. To finely control the thermal and electrical properties of these compounds through judicious substitutions and to link up physical and structural properties were at the heart of this in-depth study. Not only did we obtain outstanding results regarding the synthesis and both the chemical and structural characterizations but we also discovered intriguing magnetic and transport properties. Particularly, we emphasized the exotic properties exhibited by the binary  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  compound whose a deep understanding were essential to study the transport properties of the ternary and quaternary alloys. The different substitutions we have considered were found to substantially improve the thermoelectric properties of the  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  compound and thus, led to the synthesis of new prospective thermoelectric materials that surpass the best compounds discovered up-to-now (Si-Ge) and used in power generation applications in the 900 – 1200 K temperature range.

---

Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

Mots clés : **thermoélectricité, propriétés de transport, structure de bande électronique**

Key words: **thermoelectricity, transport properties, electronic band structure**

Laboratoire : Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM)

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex